



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – POLÍMEROS

**REO-ÓPTICA DE MICELAS GIGANTES: PATRONES DE DISPERSIÓN DE LUZ DE
SOLUCIONES ACUOSAS DE TOSILATO DE CETIL TRIMETIL AMONIO EN PRESENCIA
DE BROMURO DE SODIO**

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

PRESENTA:
I.Q MOISÉS ROMERO UREÑA

TUTORES PRINCIPALES
DR. OCTAVIO MANERO BRITO, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. JOSÉ ESTEBAN LÓPEZ AGUILAR, FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

En memoria de Antonio Romero Castillo (1958-2021).

Gracias por enseñarme a no rendirme

aunque se tenga todo en contra.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. MÉNDEZ LAVIELLE FEDERICO
Secretario: DR. AGUAYO VALLEJO JUAN PABLO
1 er. Vocal: DR. MANERO BRITO OCTAVIO
2 do. Vocal: Dr. LÓPEZ AGUILAR JOSÉ ESTEBAN
3 er. Vocal: Dr. MEDINA TORRES LUIS

EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM, CDMX

TUTOR DE TESIS:

DR. OCTAVIO MANERO BRITO

FIRMA

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT, antes CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría [CVU: 1084375].

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, nombrado: *Reología computacional de fluidos complejos en deformaciones extensionales no-homogéneas*; con clave: IA102022.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería por permitirme continuar con mis estudios, y el placer de conocer extraordinarias personas.

A mis sinodales por sus observaciones y comentarios para concluir este trabajo.

Al Dr. Octavio Manero Brito por todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Al Dr. José Esteban López Aguilar por brindarme su apoyo, confianza y permitirme ser parte de su equipo de trabajo.

Al Dr. Luis Medina Torres por su apoyo en la realización de los experimentos de esta investigación.

A mi familia, mis padres Antonio Romero (que en paz descanse) y Esther Urueña, por todo su esfuerzo y sacrificio; mis hermanos Israel, Aarón, Valentina y Salomón, por todo el apoyo y tiempo compartido.

A mis amigos más cercanos Rosa Idalia López, Amador Maya, Daniel Pedraza, Israel Fuentes, Jesús Segura y Daniel Balderas, por todos los momentos divertidos y las enseñanzas de estos 10 años.

Al Dr. Mariano Pérez Camacho por creer en mí, motivarme a seguir estudiando y brindarme su amistad.

A mis colegas Alan Rosales, Michelle Figueroa y todo el grupo de investigación del Dr. Esteban, por las discusiones y aportaciones en los seminarios de reología.

Índice

Lista de Símbolos.....	III
Lista de Figuras	V
Resumen.....	VIII
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Objetivos.....	6
1.2.1 Objetivo Principal.....	6
1.2.2 Objetivos particulares.....	6
1.3 Hipótesis.....	7
1.4 Marco teórico.....	7
1.4.1 Tensoactivos y soluciones micelares.....	7
1.4.2 Dinámica de las micelas tipo gusano.....	12
1.4.3 Reología de los sistemas micelares tipo gusano.....	14
1.4.4 Inestabilidades.....	19
Capítulo 2: Metodología experimental.....	23
2.1 Preparación de las muestras.....	24
2.2 Protocolo de las pruebas reológicas.....	25
2.2.1 Protocolo para la prueba de flujo cortante simple y SAOS.....	28
2.3 Protocolo para el análisis de patrones de dispersión.....	29
2.3.1 Manejo del Software Mieplot.....	29
2.3.2 Manejo del Software ImageJ.....	31
2.3.3 Cálculo del factor de corrección óptico.....	35
Capítulo 3. Resultados.....	37
3.1 Resultados experimentales.....	37
3.2 Análisis de Resultados.....	50
Capítulo 4. Conclusiones.....	54
4.1 Trabajo Futuro.....	55
Referencias.....	57

Lista de Símbolos

Símbolo	Descripción
CP	Parámetro de empaquetamiento crítico
CMC	Concentración micelar crítica
c^*	Concentración de traslape
WLM	Micelas tipo gusano
\bar{L}	Longitud de contorno
l_p	Longitud de persistencia
l_e	Longitud de entrelazamiento
ξ	Longitud hidrodinámica
G_0	Módulo elástico a altas frecuencias
k_B	Constante de Boltzmann
$G'(i\omega)$	Módulo de almacenamiento
$G''(i\omega)$	Módulo de pérdida
G^*	Módulo complejo (módulo elástico dinámico)
ω	Frecuencia angular
λ_0	Tiempo de relajamiento de Maxwell
τ_{break}	Tiempo de ruptura
τ_{rep}	Tiempo de reptación
$\dot{\gamma}$	Rapidez de deformación
l_m	Longitud "mágica"
D	Coefficiente de difusión
q	Vector de dispersión
q^*	Magnitud característica del vector de onda
ϕ	Fracción volumen de micelas
$\delta\phi$	Fluctuación de la fracción de las micelas
\underline{v}	Vector velocidad
\underline{B}	Tensor de Finger
\underline{B}_0	Tensor de Finger en estado estacionario
$\delta\underline{B}$	Fluctuación del tensor de Finger
\underline{E}	Tensor de deformación
∇	Operador gradiente
$\nabla \cdot$	Operador divergencia
∇^2	Operador de Laplaciano
v_p	Velocidad de las micelas
v_s	Velocidad del solvente
$\underline{\sigma}$	Tensor de esfuerzo viscoelástico
$\underline{\sigma}_0$	Tensor de esfuerzos viscosos
$\underline{\Pi}$	Esfuerzo osmótico
μ	Potencial químico
F	Energía libre de Gibbs

V	Volumen del sistema
Γ	Fuerza de arrastre
∇P	Presión hidrostática
\underline{g}_s	Densidad de momentum del solvente
\underline{g}_p	Densidad de momentum de las micelas
ρ_s	Densidad del solvente
ρ_p	Densidad de las micelas
$\nabla \underline{v}$ o $\underline{\underline{L}}$	Tensor gradiente de velocidad
$\delta \underline{\underline{L}}$	Fluctuación del gradiente de velocidad
η	Función material viscosidad
η_0	Función viscosidad a bajas rapidezces de deformación
η_∞	Función viscosidad a altas rapidezces de deformación
$\underline{\underline{\delta}}$	Derivada convectiva superior del esfuerzo
$\underline{\underline{D}}$	Tensor rapidez de deformación
φ_0	Fluidez a bajas rapidezces de deformación
φ_∞	Fluidez a altas rapidezces de deformación
φ	Función material fluidez
κ	Constante cinética para el rompimiento de la estructura
A	Parámetro estructural
θ	Ruido térmico
$\underline{\Psi}$	Vector de variables requeridas
$\underline{\underline{\Omega}}$	Matriz de estabilidad
$\underline{\underline{S}}$	Matriz de correspondencia
S	Factor de estructura
Wi	Número de Weissenberg
χ	Susceptibilidad Osmótica
$\underline{\underline{P}}$	Matriz de Poisson
$\underline{\underline{\Gamma}}$	Matriz de Onsager
BDF	Fórmula de diferenciación hacia atrás (Backward Differentiation Formula)
BMP	Modelo de Bautista-Manero-Puig
R	Relación molar [Sal]/[CTAT]
$SALS$	Dispersión de luz de ángulo pequeño (Small Angle Light Scattering)
ζ	Relación de Cates

Lista de Figuras

Figura 1.1 (a) Patrón de dispersión experimental en el plano flujo-vorticidad $q_x - q_z$ a una rapidez de corte de $20 s^{-1}$ y una relación $R=[NaCl]/[CTAT]$ de 1.5. b) Patrón de dispersión teórico en el plano flujo-vorticidad $q_x - q_z$, obtenido a través del cálculo del factor de estructura, utilizando los siguientes valores: $\alpha = 2.25, \beta = 1.5, \xi q^* = 0.3, r = 0.1$ y $Wi = 1$ (Fierro et al., 2021)..... 4

Figura 1.2 Esquema de las diferentes longitudes que caracterizan a las micelas tipo gusano (Schubert et al., 2003)..... 11

Figura 1.3 Representación de los regímenes de concentración: a) diluido: las micelas no tienen contacto entre ellas; b) concentración de traslape: las micelas tienen pequeñas interacciones con sus vecinas; c) semidiluido: las micelas están más próximas entre sí, lo que permite un entrelazamiento entre ellas y en consecuencia hay una mayor interacción (Fierro-Castro, 2020). 12

Figura 1.4 Representación esquemática del modelo del tubo (izquierda) y del modelo de reptación (derecha). El modelo del tubo, como lo menciona su nombre, describe el movimiento por difusión de una cadena de polímero a través de una región en forma de tubo formada por las demás cadenas que la rodean. Por otro lado, el modelo de reptación describe la probabilidad de que una cadena polimérica se desplace de la región de tubo en la que se encontraba originalmente (Doi & Edwards, 1986)..... 13

Figura 1.5 G' y G'' vs. ω . Esta gráfica muestra las predicciones del comportamiento de un sistema micelar de CTAT-NaCl utilizando el modelo BMP (reducido al modelo de Maxwell) y un modelo exponencial basado en el modelo BMP expandido a primer orden (Reducido al modelo de Jeffreys) (Romero-Ureña, 2019)..... 16

Figura 1.6 Esfuerzo cortante vs. rapidez de corte. En esta gráfica se pueden distinguir tres zonas. Zona 1 $\gamma < \gamma_1$: aquí el fluido se comporta como fluido Newtoniano. Zona 2 $\gamma_1 < \gamma < \gamma_2$: esta zona representa la transición de fase isotrópica a nemática. Finalmente, la zona 3 $\gamma > \gamma_2$, donde el fluido vuelve a comportarse como un fluido Newtoniano, pero con una viscosidad menor..... 18

Figura 1.7 Esquema del mecanismo de Helfand & Fredrickson (1995) para el acoplamiento del esfuerzo y la concentración. (a) sistema polimérico sometido a flujo cortante simple. (b) Fuerzas cortantes ejercidas sobre las superficies de un elemento de volumen en un sistema uniforme. (c) Representación de una onda de concentración, con vector de onda en la dirección de $q_x = q_y$ en el campo de corte. La fuerza de corte neta tiende a mover los polímeros a una región más concentrada, oponiéndose a la difusión. (d) Representación de una onda de concentración, con vector de onda en la dirección de $q_x = -q_y$. Aquí, la fuerza de corte tiende a alejar los polímeros de la región más concentrada, lo que ayuda a la difusión..... 21

Figura 2.1 a) Esquema de la geometría utilizada para las pruebas reológicas experimentales; la geometría consta de dos platos paralelos separados una distancia h , en

donde el plato de abajo esta inmóvil y el plato superior es el que ejerce el par. θ es la dirección de la velocidad, z es la dirección del gradiente de velocidades y r la dirección neutral. Como se observa en el esquema, el haz de luz es paralelo al eje z , por lo tanto, genera patrones de dispersión en el plano $\theta - r$, es decir, el plano flujo-vorticidad. Desde el punto de vista en coordenadas cartesianas, como se muestra en la subfigura b), el plano de dispersión sería el plano $x-z$ 26

Figura 2.2 Componentes principales del Accesorio SALS (TA Instruments, 2013.). 27

Figura 2.3 Representación del cambio de dirección de un haz de luz incidente (Fierro-Castro, 2020). 28

Figura 2.4 Ventana Principal del programa me Mieplot. 29

Figura 2.5 Gráfica de intensidad vs ángulo de dispersión obtenida en Mieplot para partículas de poliestireno..... 31

Figura 2.6 Ventana principal del programa ImageJ..... 32

Figura 2.7 Ventana para el cálculo de la intensidad promedio. 32

Figura 2.8 a) Patrón de dispersión de partículas de poliestireno promediado. b) Patrón de dispersión de agua pura promediado..... 33

Figura 2.9 Ventana para realizar la resta de intensidad del agua al patrón de poliestireno. 33

Figura 2.10 Ventana para el cálculo del perfil radial del patrón de partículas de poliestireno 34

Figura 2.11 Gráfica del perfil radial del patrón de dispersión de las partículas de poliestireno obtenido a través de ImageJ. 34

Figura 2.12 Corrección del factor óptico y de “yshift”..... 36

Figura 3.1 Esfuerzo vs rapidez de corte para las muestras de CTAT-agua a una concentración de 0.04 y 0.55 M (2 y 20 % p/p) reportadas por Fierro et al. (2021). Los patrones de dispersión no muestran dispersión de luz en el rango de concentración estudiado. Por otro lado, la gráfica muestra una meseta en el esfuerzo, lo cual está asociado a la presencia de flujo bandeado. 38

Figura 3.2 Gráficas de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') en función de la frecuencia obtenidas de la prueba de SAOS para $R= 0, 1, 1.5, 1.96$ y 2.38 . Las gráficas muestran que a bajas frecuencias las muestras se comportan como fluidos Maxwellianos y a medida que aumenta la frecuencia el comportamiento se ajusta al modelo de Jeffreys.39

Figura 3.3 Gráficas de Cole-Cole para las cinco muestras $R=0, 1, 1.5, 1.96$ y 2.38 41

Figura 3.4 (a) Viscosidad vs. rapidez de corte. (b) γ_c y η_0 en función de la concentración de NaBr. Se observa que para todas las muestras que contienen NaBr la viscosidad disminuye con respecto a la muestra sin NaBr. 43

Figura 3.5 Patrones de dispersión de las muestras CTAT-NaBr en función de la rapidez de deformación y la concentración de NaBr..... 44

Figura 3.6 Comparación entre la viscosidad cortante y la magnitud de la viscosidad compleja para las muestras a diferentes relaciones de NaBr. Se observa que la regla de Cox-Merz se cumple a partir de $R=1.5$ 45

Figura 3.7 Intensidad del factor de estructura en función de la concentración de NaBr y de la rapidez de corte, para $\gamma = 10 s^{-1}$ 47

Figura 3.8 Factor de estructura adimensional en función del vector de dispersión para las muestras de $R=1$ y $R=1.5$ en un rango de rapidez de corte de 15 a 40 s^{-1} . Se observa que el aumento de la concentración de NaBr y la rapidez de deformación incrementan la intensidad de luz dispersada, lo cual está asociado con el incremento de la amplitud del ala del patrón de mariposa..... 48

Figura 3.9 Factor de estructura adimensional en función del vector de dispersión para las muestras de $R= 1.96$ y $R=2.38$, en un rango de rapidez de corte de 15 a 40 s^{-1} . Se observa que a estas concentraciones de NaBr la intensidad de luz dispersada comienza a disminuir, lo cual se asocia con el estrechamiento de las alas del patrón de mariposa, indicando que este patrón comienza a evolucionar al patrón de tulipán, es decir, las micelas comienzan a orientarse en sentido del flujo..... 49

Resumen

En esta investigación se presenta la reología lineal y no lineal de soluciones acuosas semidiluidas de tosilato de cetil trimetil amonio (CTAT) en presencia de bromuro (NaBr) a diferentes concentraciones. Además, se muestran los patrones de dispersión de luz de ángulo pequeño (SALS, por sus siglas en inglés) bajo flujo cortante simple. Se encontró que la viscosidad a baja rapidez de deformación, η_0 , y el tiempo de relajamiento del material, λ_0 , disminuyen al aumentar la concentración de NaBr. En el caso del módulo elástico, G_0 , la variación fue pequeña, lo cual sugiere la transición de la red entrelaza a la red multiconectada, como lo menciona Kadoma & Egmond (1997) y Fierro et al. (2021). Al igual que en el trabajo de Fierro et al. (2021) (sistema CTAT-NaCl), se encontró que las micelas formadas por CTAT-NaBr, presentan inestabilidades mecánicas inducidas por el flujo, que causan un aumento en las fluctuaciones de concentración. Estas últimas, se observaron a través de los patrones de dispersión en forma de “mariposa”. El análisis de los patrones de dispersión mostro que al aumentar la concentración de NaBr y la rapidez de corte, los patrones de “mariposa” comienzan a evolucionar a patrones de “tulipán” (KAdoma).

El análisis de los datos de la viscosidad cortante y la magnitud de la viscosidad compleja mostraron que las soluciones de CTAT-NaBr cumplen con la regla de Cox-Merz cuando la relación molar ($R = [CTAT]/[NaBr]$) ≥ 1.5 . Estos resultados son congruentes con los reportados en otras investigaciones (Fierro et al. 2021) y revelan la influencia que tiene el tipo de contra-ión utilizado en la respuesta mecánica y óptica del material.

Capítulo 1: Introducción

1.1 Antecedentes

El estudio de los fluidos complejos ha sido tema de estudio de diversos grupos de investigación, tanto teóricos como experimentales, alrededor del mundo. Esto se debe a que este tipo de materiales presentan propiedades reológicas interesantes, entre ellas la viscoelasticidad. Algunos de los sistemas complejos que presentan esta característica son: (i) soluciones poliméricas, (ii) sistemas micelares, (iii) sistemas coloidales, (iv) cristales líquidos, (v) sistemas biológicos (sangre) (Bautista et al., 1999; de Andrade Lima & Rey, 2006; Doi & Edwards, 1986; Kern et al., 1994; Moreno et al., 2015). En el caso de los sistemas micelares destacan los sistemas que forman micelas similares a gusanos, conocidas comúnmente como soluciones micelares tipo gusano.

Los sistemas micelares tipo gusano, WLM (por sus siglas en inglés, *Worm-like micelles*), despliegan comportamientos reológicos parecidos a las soluciones de polímeros, debido a que también forman cadenas largas que, al interactuar entre sí, pueden formar una red tridimensional; no obstante, se diferencian de estos últimos al no estar unidos por enlaces covalentes, sino por interacciones electrostáticas que permiten el rompimiento y formación de las micelas (Dreiss, 2007; Kadoma et al., 1997; Kadoma & van Egmond, 1997; Kadoma & van Egmond, 1998). Esta última característica es una de las propiedades más relevantes de los sistemas micelares tipo gusano, y se han investigado en una variedad de aplicaciones como por ejemplo: en la extracción terciaria de petróleo; en productos de limpieza para el hogar, así como de higiene personal; también se han realizado investigaciones de estos fluidos en sistemas de calefacción urbana, como agentes reductores de fricción y para la encapsulación en la industria farmacéutica (Berret, 2006; Dreiss, 2007; Miller & Rothstein, 2007; Schubert et al., 2003; Yang, 2002).

Otros Autores como Cates (1987); Cates & Candau (1990); Doi & Onuki (1992); Helfand & Fredrickson (1989); Ji & Helfand (1995); Kern et al. (1994); Milner (1993); Rehage & Hoffmann (1988), han dirigido sus investigaciones en el entendimiento de la fenomenología de las soluciones micelares tipo gusano, enfocándose en su dinámica de construcción y destrucción de la estructura interna y cómo esta dinámica repercute en sus propiedades macroscópicas. Uno de los pioneros en estos trabajos fue Cates (1987), quien aplicó la teoría de reptación de polímeros a cadenas de tensoactivo sometidas a procesos reversibles de escisión y formación (Kadoma & van Egmond, 1997). Otras investigaciones relevantes han sido realizadas por Berret (2006); Cromer et al. (2014); Hoffmann et al. (1991); Jindal et al. (1990); Kadoma & van Egmond (1997); Macías et al. (2011); Miller & Rothstein (2007); Pine & Dixon (1991); Saito et al. (2001); Schubert et al. (2003), en donde se han observado fenómenos de segregación de flujo como el flujo bandeado, medido a través de técnicas como la birrefringencia, la dispersión de luz y de neutrones de ángulo pequeño. Estos fenómenos de segregación de flujo se han atribuido a las inhomogeneidades causadas por las fluctuaciones de concentración acopladas al esfuerzo cuando el sistema es sometido a flujo.

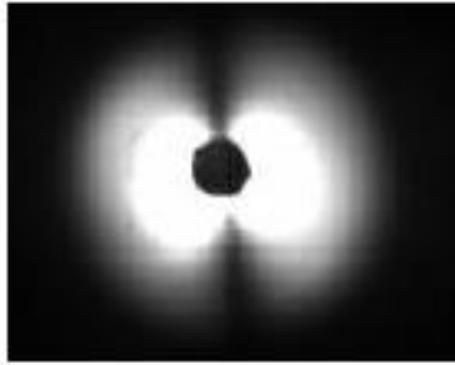
La técnica de dispersión de luz de ángulo pequeño (del inglés *Small Angle Light Scattering*, SALS), no sólo se ha utilizado experimentalmente para estudiar las transiciones de flujo observadas en soluciones poliméricas o sistemas micelares, sino que también se han desarrollado estudios teóricos para predecir los patrones de dispersión (Cromer et al., 2017; Fierro et al., 2021; Ji & Helfand, 1995; Kadoma & van Egmond, 1998; Milner, 1993; Saito et al., 2001). Esta teoría es conocida como la teoría HFMO (acrónimo que proviene de los apellidos de los autores que desarrollaron la teoría: Helfand & Fredrickson, 1989; Milner, 1993; Doi & Onuki, 1992). La teoría HFMO describe la dinámica de las fluctuaciones de concentración en soluciones poliméricas. En esta teoría, se toma como base la teoría de dos fluidos de Brochard & de Gennes (1977), que considera los campos de flujo del soluto (en este caso las micelas) y el solvente por separado; esta consideración lleva a obtener ecuaciones de Langevin para la concentración, velocidad y la deformación del soluto (Cromer et al., 2017; Ji & Helfand, 1995; Kadoma & van Egmond, 1997; Milner, 1993).

Debido a que las ecuaciones de Langevin resultantes involucran el esfuerzo elástico de las micelas, es necesario utilizar alguna ecuación constitutiva. En el caso de soluciones poliméricas se han utilizado diferentes ecuaciones constitutivas, por ejemplo, Milner (1993) utiliza una ecuación constitutiva simplificada, en donde linealiza la respuesta viscoelástica

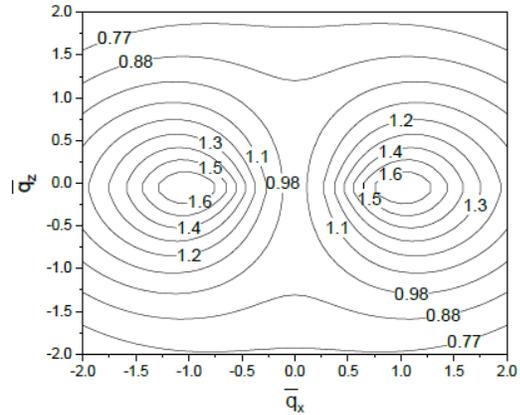
y la amplitud de las fluctuaciones de concentración con respecto a la rapidez de deformación y las fluctuaciones de concentración, respectivamente. Ji & Helfand (1995) utilizan un modelo de Doi-Edwards simplificado, en donde se linealiza la amplitud de las fluctuaciones de concentración (Saito et al., 2001). Otros trabajos, como el de Saito et al. (2001), utilizan la ecuación propuesta por Kaye-Bernstein-Kearsley-Zapas (K-BKZ) para incorporar las respuestas no Newtonianas, como los esfuerzos normales y la distribución de tiempos de relajamiento.

La incorporación de otros modelos constitutivos se debe a que el modelo original de Helfand & Fredrickson (1989) está limitado por usar una aproximación constitutiva para un fluido de segundo orden, prediciendo que el esfuerzo del polímero se relaje instantáneamente en relación con la concentración y, en consecuencia, solo será válida para fluctuaciones de longitud de onda larga (Cromer et al., 2017). Esta limitación se corrigió al utilizar el modelo de dos fluidos de Brochard & de Gennes (1977), que permiten la relajación independiente del esfuerzo y la concentración y, por lo tanto, son capaces de generar patrones de dispersión que incluyen picos de longitud de onda finita y, muestran una concordancia con resultados experimentales de dispersión (Cromer et al., 2017; Saito et al., 2001).

La teoría de la dinámica de las fluctuaciones de concentración se ha desarrollado principalmente para soluciones poliméricas, sin embargo, como se muestra en los trabajos de Fierro et al. (2021); Kadoma et al. (1997); Kadoma & van Egmond (1997); Kadoma & van Egmond (1998); Saito et al. (2001), esta teoría puede extenderse a las soluciones micelares, ya que se ha demostrado, a través de experimentos de dispersión de luz y neutrones de ángulo pequeño, la presencia de las inhomogeneidades de concentración derivadas de las fluctuaciones de concentración acopladas al esfuerzo del sistema. Estos patrones de dispersión de luz (o neutrones) suelen tener una forma muy característica, debido a la aparición de dos picos simétricos en vectores de onda finitos (Ji & Helfand, 1995), como se puede observar en la Fig 1.1. De aquí que se conozcan como patrones de dispersión en forma de “mariposa”.



(a)



(b)

Figura 1.1 (a) Patrón de dispersión experimental en el plano flujo-vorticidad ($q_x - q_z$) a una rapidez de corte de 20 s^{-1} y una relación $R=[\text{NaCl}]/[\text{CTAT}]$ de 1.5. b) Patrón de dispersión teórico en el plano flujo-vorticidad ($q_x - q_z$), obtenido a través del cálculo del factor de estructura, utilizando los siguientes valores: $\alpha = 2.25, \beta = 1.5, \xi q^* = 0.3, r = 0.1$ y $Wi = 1$ (Fierro et al., 2021).

Algunos de los principales sistemas micelares que se han reportado en la literatura con este tipo de patrones de dispersión son: (i) p-tolueno-sulfonato de cetil trimetil amonio con cloruro de sodio (CTAT-NaCl, del inglés Cetyl trimethyl ammonium p-toluenesulfonate-sodium chloride), (ii) Bromuro de cetil trimetil amonio con Salicilato de Sodio (CTAB-NaSal, del inglés Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide-Sodium Salicylate) (iii) Bromuro de Cetil piridinio con NaSal (CPBr-NaSal, del inglés Cetyl Pyridinium Bromide-Sodium Salicylate), (iv) Cloruro de Cetil piridinio con NaSal (CPCI-NaSal, del inglés Cetyl Pyridinium Chloride-Sodium Salicylate) (Fierro et al., 2021; Kadoma & van Egmond, 1998; Porte et al., 1980; Rehage & Hoffmann, 1991). En la Tabla 1.1 se presentan algunos otros sistemas micelares que se han caracterizado reológicamente.

De relevancia en el estudio experimental de los patrones de dispersión en sistemas micelares, es su susceptibilidad a la presencia de sales como contraiones, como lo demuestran los experimentos de Fierro et al. (2021) y Kadoma & van Egmond (1997). Estos estudios demuestran que la presencia de sal influye en la microestructura del sistema, lo que facilita la reticulación de las micelas, pasando de una solución entrelazada a una multi-conectada (Fierro et al. 2021; Kadoma & van Egmond, 1998).

Tabla 1.1. Lista de tensoactivos y contraiones más comunes conocidos por formar micelas tipo gusano en soluciones acuosas. Los contraiones de la tercera columna con fórmula desarrollada $OH - (C_6H_4) - COO^-$, $CH_3 - (C_6H_4) - SO_3^-$ y $Cl - (C_6H_4) - COO^-$, se denominan salicilato (Sal), toluenosulfonato (o tosilato, abreviado como T o Tos) y clorobenzoato (ClBz), respectivamente (Berret, 2006).

Nombre	Fórmula desarrollada	Contraiones	Abr
decil sulfato	$(C_{10}H_{21}) - SO_3^-$	Na^+	SdS
dodecil-trimetilamonio	$(C_{12}H_{25}) - N^+ - (CH_3)_3$	Br^-	DTAB
dodecilsulfato	$(C_{12}H_{25}) - SO_3^-$	Na^+	SDS
tetradecil-trimetilamonio	$(C_{14}H_{29}) - N^+ - (CH_3)_3$	Br^-	TTAB
cetil-trimetilamonio	$(C_{16}H_{33}) - N^+ - (CH_3)_3$	Br^- Cl^- $CH_3 - (C_6H_4) - SO_3^-$ $Cl - (C_6H_4) - COO^-$	CTAB CTAC CTAT CTACIBz
cetilpiridinio	$(C_{16}H_{33}) - (C_5H_5) - N^+$	Br^- Cl^- ClO_3^- $OH - (C_6H_4) - COO^-$	CPBr CPCI CPCIO3 CPSal
dodecil-bencenosulfonato	$(C_{12}H_{25}) - (C_6H_5) - SO_3^-$	Na^+	SDBS
óxido de tetradecil-dimetilamina	$(C_{14}H_{29}) - N^+ - (CH_3)_2 - OH$	Cl^-	C14DMAO
hexadeciloctil-dimetilamonio	$(C_{16}H_{33}) - (C_8H_{17}) - N^+ - (CH_3)_2$	Br^-	C18-C8DAB

En dichas redes, las micelas formarían puntos de conexión transitorios que se pueden deslizar a lo largo de la columna vertebral de las micelas. Por lo tanto, estos puntos de conexión transitorios reemplazan los puntos de enredo, reduciendo así la viscosidad de estas soluciones. Recientemente, Fierro et al. (2021) publicaron patrones experimentales de soluciones de CTAT-NaCl, corroborando que la concentración de sal (NaCl) desempeña un papel fundamental en la reología del sistema. En su trabajo, Fierro et al. (2021) encontraron que, al aumentar la concentración de una sal inorgánica (NaCl), se cumple la regla de Cox-Merz. Esta regla implica que, la viscosidad de corte a bajas rapidezces de deformación y la magnitud de la viscosidad compleja a bajas frecuencias coinciden o son muy cercanas cuando la rapidez de corte y frecuencia son iguales (Manero et al., 2002). Además, Fierro et al. (2021) predicen los patrones de dispersión en forma de mariposa

utilizando la teoría HFMO acoplada con el modelo propuesto Bautista-Manero-Puig (modelo BMP) (Bautista et al., 1999); esta ecuación constitutiva toma en cuenta los procesos de rompimiento y formación de las micelas.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Principal

- Realizar estudios experimentales sobre las estructuras de flujo obtenidas a través de patrones (en forma de mariposa) de dispersión de luz de ángulo pequeño (SALS), para el sistema micelar CTAT-NaBr (p-toluenosulfonato de cetil trimetil amonio con bromuro de sodio). Además, verificar si este sistema cumple la regla de Cox-Merz al variar las cantidades de sal (NaBr), y establecer la diferencias y similitudes con el sistema CTAT-NaCl reportado previamente por Fierro et al. (2021).

1.2.2 Objetivos particulares

- Determinar si el aumento de concentración de NaBr en el sistema CTAT- NaBr-Agua cumple la regla de Cox-Merz, i.e., si este sistema produce que la viscosidad cortante y la magnitud de la viscosidad compleja sean semejantes en el intervalo de rapidez de deformación y frecuencia estudiados.
- Verificar si la sal NaBr genera un desplazamiento en la aparición de los patrones de dispersión de luz con respecto al sistema CTAT-NaCl.
- Analizar la influencia del compuesto NaBr en las soluciones acuosas de CTAT y compararlos con el sistema CTAT-NaCl.

1.3 Hipótesis

1. Si la viscosidad de un fluido complejo (como es el caso de las soluciones micelares tipo gusano) depende de su microestructura (puntos de entrelazamiento físicos que existen al interactuar las micelas), y ésta estructura, a su vez se ve afectada por la presencia de sales inorgánicas, entonces sería posible cuantificar el cambio de la microestructura de las redes micelares a través del análisis de funciones materiales medidas reo-ópticamente, y predecir el comportamiento de los patrones de dispersión a través de un acoplamiento entre la teoría HFMO y una ecuación constitutiva que tome en cuenta estos cambios estructurales.
2. Si las soluciones micelares tipo gusano son susceptibles a la presencia de contraiones inorgánicos; por ejemplo, en el sistema CTAT-NaCl, la sustitución del contraión (cloruro) por el bromuro, generará desplazamientos en las propiedades reológicas y ópticas de las micelas formadas por CTAT.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Tensoactivos y soluciones micelares

Los tensoactivos son moléculas anfifílicas que poseen en su estructura una parte polar y una no polar, comúnmente se denominan cabeza y cola del tensoactivo, respectivamente. Dependiendo de la composición química exacta de la molécula, los tensoactivos también pueden tener una carga positiva, negativa o neutra; catiónico, aniónico y no iónico, respectivamente (Miller & Rothstein, 2007). En el caso de tensoactivos catiónicos, estas moléculas, al ser puestas en contacto con un solvente polar (agua), buscarán la manera de minimizar el contacto de la parte no polar de la molécula con el solvente. Esto lo logran al aglomerarse de forma espontánea, formando diversas estructuras complejas denominadas micelas (micelas esféricas y en forma de gusano, vesículas y bicapas lipídicas) (Miller & Rothstein, 2007). La morfología de estos agregados depende del tamaño de la cabeza y concentración del tensoactivo, la longitud y el número de colas, así como la salinidad de la solución, temperatura y el pH (Berret, 2006; Dreiss, 2007; Macías et al., 2011). Es posible dar una predicción del tipo de micela que se generará a partir del concepto de “parámetro

de empaquetamiento crítico, CP ". Esta cantidad está definida como $CP = (v/l_c)a_s$, donde v es el volumen de la cadena lipofílica que tiene la longitud máxima efectiva l_c , y a_s es el área efectiva por molécula en la interfase surfactante-agua (Dreiss, 2007). Dependiendo del valor de CP , se prevé que los tensoactivos se organizarán de la siguiente manera: (i) para $CP < 1/3$, se organizarán en forma esférica; (ii) para $1/3 < CP < 1/2$, se esperan micelas parecidas a varillas o gusano; mientras que (iii) para $CP > 1/2$, las estructuras micelares formadas serán lamelares (Dreiss, 2007).

La formación de las soluciones micelares tipo gusano (del inglés wormlike micellar solutions, identificadas en este texto con el acrónimo WLM) se logra al agregar tensoactivos en agua, una vez alcanzada una concentración específica, denominada concentración micelar crítica, cmc. En una primera instancia, las moléculas de tensoactivo forman agregados micelares en forma de esfera, dependiendo del tipo de tensoactivo; por ejemplo, si es catiónico, este puede alcanzar una segunda concentración micelar crítica en donde los agregados esféricos comenzarán a crecer uniaxialmente, dando como resultado micelas alargadas y flexibles (Berret, 2006; Cates & Candau, 1990; Messenger et al., 1988).

Las WLM son denominadas "polímeros vivos", dadas la similitud de sus propiedades reológicas con las de los polímeros fundidos y en solución. En particular, las WLM poseen dos mecanismos de relajación de esfuerzos: (i) la reptación, común con los polímeros, y (ii) una dinámica temporal de construcción y destrucción de estructuras micelares (Miller & Rothstein, 2007). Las WLM son arreglos físicos lineales extendidos de moléculas de surfactante que se rompen y forman constantemente. Sin embargo, en el sentido estricto de la palabra, no son polímeros, pues las micelas no están unidas por enlaces covalentes, sino por interacciones electrostáticas (Berret, 2006; Dreiss, 2007; Miller & Rothstein, 2007). Dentro de los estudios experimentales, los tensoactivos más utilizados son catiónicos; ejemplos de estos son el CTAT (del inglés *Cetyl trimethyl ammonium p-toluenesulfonate*), el CTAB (del inglés *Cetyl trimethyl ammonium bromide*) y el CTAC (del inglés *Cetyl trimethyl ammonium chloride*) (ver Tabla 1.1), que pueden formar micelas a bajas concentraciones (Macías et al., 2011). Cabe mencionar que la formación de las micelas tipo gusano se puede promover si a las soluciones de tensoactivos se agrega alguna otra sustancia como sales o alcoholes. En el caso de las sales utilizadas, puede ser una sal simple o algún contraión orgánico (hidrótopos), lo que promueve el crecimiento uniaxial de las moléculas y facilita la formación de este tipo de agregados. Algunas de las sustancias más utilizadas que ayudan a mejorar la formación de las WLM son (Berret, 2006):

- Sales simples: Ejemplos de estas son el cloruro de sodio (NaCl), Bromuro de potasio (KBr) o Bromuro de sodio (NaBr).
- Cotensoactivos: El cotensoactivo es una cadena alcohólica corta. Ejemplos clásicos son el decanol y el hexanol.
- Contraíón ligante fuerte (hidrótopos): Los ejemplos más comunes son contraiones como el salicilato, tosilato y clorobenzoato, que contienen todos, un grupo fenilo aromático.
- Tensoactivos anfóteros: son moléculas que contienen cargas positivas y negativas en el grupo principal. Las moléculas de tipo betaína con amonio cuaternario y grupos carboxilato son los representantes de esta clase.
- Mezclas catiónicas y aniónicas: Este tipo de mezclas han mostrado mejoras de las propiedades reológicas, en particular, a través de la formación de micelas mixtas parecidas a gusanos. Ejemplos de estas mezclas son el dodecilsulfato de sodio (del inglés *sodium dodecyl sulfate*, *SDS*) y bromuro de dodecil trimetil amonio (del inglés *dodecyl trimethyl ammonium bromide*, *DTAB*) y las mezclas de tosilato de cetiltrimetilamonio y dodecilbencenosulfonato de sodio.

Dentro de los promotores de formación de micelas tipo gusano que más nos interesan en este trabajo son las sales simples. Para este tipo de sales, el mecanismo que promueve el crecimiento uniaxial de las micelas es principalmente el apantallamiento (filtrado) de las repulsiones electrostáticas entre los grupos de cabeza cargados. Este mecanismo de formación de micelas tipo gusano resulta en una reducción del área molecular en la interfase hidrocarburo-agua; como consecuencia, se obtiene un aumento en la energía de la tapa terminal, dando como resultado la disminución en la concentración a la que ocurre la transición de micelas esféricas a micelas alargadas (Dreiss, 2007; Macías et al., 2011).

A través de diversos experimentos se han determinado diferentes parámetros estructurales que caracterizan a las micelas tipo gusano. Estos parámetros están relacionados con las propiedades macroscópicas medidas a través de reometría (Dreiss, 2007; Fierro-Castro, 2020). Estos parámetros son:

- Longitud de contorno, \bar{L} : Es la longitud total de las micelas. Esta longitud se puede determinar experimentalmente a través de observaciones directas por Cryo-TEM (acrónimo de *Cryo-transmission Electron Microscopy*), o por experimentos de dispersión de luz o neutrones que son más precisos (Dreiss, 2007). Se puede dar una estimación de la longitud media de contorno en función de la fracción volumen

del tensoactivo ϕ , la temperatura, la energía de la tapa terminal E_c y la constante de Boltzman k_B :

$$\bar{L} \sim \phi^{1/2} \exp[E_c/k_B T]. \quad (1.1)$$

La expresión anterior es para micelas altamente filtradas, es decir que contienen sal. Para micelas en ausencia de sal, la expresión de \bar{L} es:

$$\bar{L} \sim \phi^{1/2} \exp[(E_c - E_e)/2k_B T], \quad (1.2)$$

donde el término E_e contempla las repulsiones a lo largo de la cadena de la micela.

- Longitud de persistencia, l_p : Es la longitud a la cual las micelas se consideran rígidas; esta medida proporciona una estimación de la flexibilidad de las micelas. Experimentalmente se usan técnicas como la reología, la dispersión de luz y neutrones, y birrefringencia de flujo para medirla (Dreiss, 2007).
- Longitud de entrelazamiento, l_e : Esta longitud se puede aproximar haciendo una estimación de la distancia promedio entre los puntos de entrelazamiento a lo largo de la micela, y se puede calcular a partir de la longitud de persistencia, l_p y el tamaño de la malla (Schubert et al., 2003):

$$l_e \sim \frac{\xi^{5/3}}{l_p^{2/3}}. \quad (1.3)$$

- Longitud Hidrodinámica, ξ : Esta longitud es una estimación del grado de entrelazamiento de las micelas; i. e., del tamaño de la malla que forman las micelas. Este parámetro estructural, también conocido como longitud de correlación, está relacionado con el módulo elástico por la siguiente expresión (Fierro-Castro, 2020; Granek & Cates, 1992; Kern et al., 1994; Khatory et al., 1993; Larson, 2012; Soltero et al., 1996):

$$G_0 = \frac{k_B T}{\xi^3}. \quad (1.4)$$

En la Fig. 1.2 se muestra un esquema de las diferentes longitudes mencionadas.

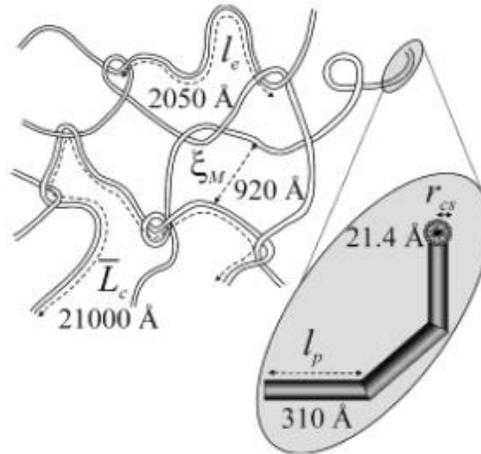


Figura 1.2 Esquema de las diferentes longitudes que caracterizan a las micelas tipo gusano (Schubert et al., 2003).

Dentro de las soluciones micelares se distinguen cuatro tipos de regímenes de concentración; estos son diluido, concentración de traslape, semidiluido y concentrado. Estos se caracterizan por el grado de entrelazamiento entre las micelas. Para el régimen diluido, la concentración del tensoactivo se encuentra por encima de la concentración micelar crítica (cmc), lo que permite la formación de micelas alargadas. Sin embargo, la concentración no es suficiente para que existan interacciones entre las micelas vecinas; i. e., la solución se encuentra por debajo de la concentración de traslape (c^*).

Para que se alcance el régimen de concentración de traslape, la concentración de surfactante debe ser tal que permita la formación de diversas micelas tipo gusano, y estas puedan interactuar con las micelas cercanas sin llegar a entrelazarse. El régimen semidiluido es aquel por encima de c^* , en donde las micelas comienzan a interactuar entre sí, formando un entrelazamiento o malla (longitud hidrodinámica). En este régimen de concentración, la longitud hidrodinámica es mayor que la longitud de persistencia.

Por último, el régimen concentrado es aquel en donde las micelas forman una malla con longitud hidrodinámica menor que la longitud de persistencia (Fierro-Castro, 2020). En la Fig. 1.3 se puede apreciar un esquema de los primeros 3 regímenes de concentración. En este trabajo, al igual que Fierro et al. (2021), se trabajará con el régimen semidiluido.

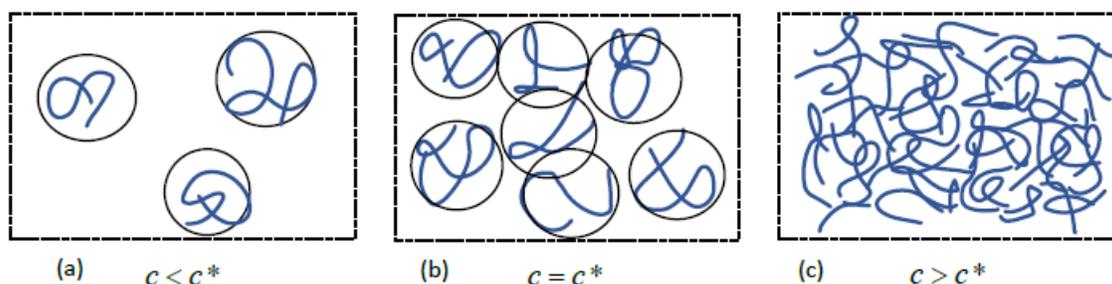


Figura 1.3 Representación de los regímenes de concentración: a) diluido: las micelas no tienen contacto entre ellas; b) concentración de traslape: las micelas tienen pequeñas interacciones con sus vecinas; c) semidiluido: las micelas están más próximas entre sí, lo que permite un entrelazamiento entre ellas y en consecuencia hay una mayor interacción (Fierro-Castro, 2020).

1.4.2 Dinámica de las micelas tipo gusano

La dinámica de las micelas tipo gusano (movimiento de las micelas) depende de estos regímenes de concentración y se describe a través de la teoría de polímeros vivos (dada su similitud), del modelo de Rouse y de la teoría de reptación (Fierro-Castro, 2020). El modelo de Rouse describe el movimiento de una cadena polimérica aislada, tomando en cuenta el movimiento Browniano de ésta (Doi & Edwards, 1986; Ji & Helfand, 1995). Para describir las interacciones entre la cadena y sus vecinas, las teorías desarrolladas han utilizado el denominado “modelo del tubo” (Doi & Edwards, 1986; Fierro-Castro, 2020). Este modelo describe que las cadenas de polímero (o micelas, en nuestro caso) sólo pueden moverse por difusión en una región en forma de tubo, ya que las demás micelas representan un obstáculo para su movimiento (Doi & Edwards, 1986). Con ayuda de estos dos modelos, la teoría de reptación describe la dinámica de las cadenas; es decir, da la probabilidad de que una cadena polimérica o micela se desplace (“desenrede”) de la región de tubo en la que se encontraba originalmente.

Por último, la teoría de polímeros “vivos” considera el rompimiento y formación de las micelas en el modelo de reptación (Cates, 1987). Este modelo tiene las siguientes implicaciones: 1) Cuando una cadena polimérica se rompe, se forman dos de menor tamaño y viceversa; 2) Cuando se rompe una cadena, pasa a formar parte de otra; a pesar de ello, este proceso no afecta el número de cadenas existentes en la solución. Para una mayor profundidad en la teoría de la dinámica de las cadenas poliméricas, se recomienda una revisión del trabajo de Fierro-Castro, (2020). En la Fig. 1.4 se esquematizan los modelos del tubo y de reptación.

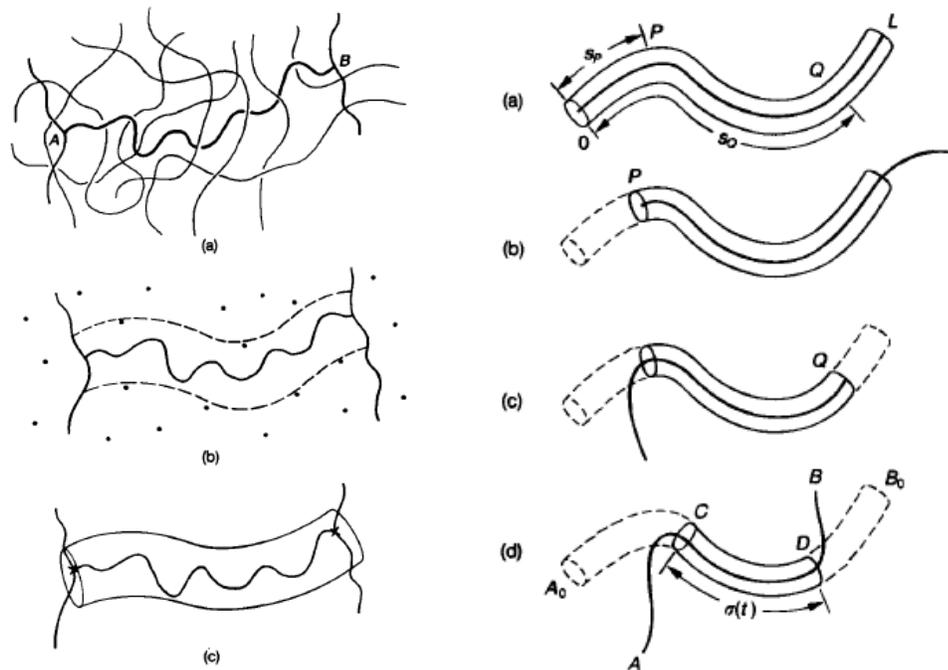


Figura 1.4 Representación esquemática del modelo del tubo (izquierda) y del modelo de reptación (derecha). El modelo del tubo, como lo menciona su nombre, describe el movimiento por difusión de una cadena de polímero a través de una región en forma de tubo formada por las demás cadenas que la rodean. Por otro lado, el modelo de reptación describe la probabilidad de que una cadena polimérica se desplace de la región de tubo en la que se encontraba originalmente (Doi & Edwards, 1986).

1.4.3 Reología de los sistemas micelares tipo gusano

Los parámetros estructurales de los sistemas micelares descritos anteriormente (longitud de contorno, longitud de entrelazamiento y longitud de correlación) permiten caracterizar a las micelas en una microescala; estas longitudes tienen implicaciones en las propiedades macroscópicas de estos sistemas. Conectar la microestructura de estos materiales con sus propiedades macroscópicas reológicas es todavía un campo de estudio por explorar; sin embargo, se han hecho diferentes investigaciones que permiten establecer ciertas relaciones; por ejemplo, el "tamaño de malla" o distancia entre los entrelazamientos en las soluciones micelares se ha asociado al módulo elástico de alta frecuencia (Schubert et al., 2003). Las características microestructurales de las micelas para formar cadenas largas y flexibles, y además presentar un rompimiento y formación constante de su estructura, tienen influencia en el comportamiento del sistema cuando es sometido a flujo; ésto ha sido objeto de investigación tanto experimental, como teórica (Granek & Cates, 1992; Kern et al., 1994; Soltero et al., 1996). Los estudios reológicos de los sistemas micelares tipo gusano se han hecho tanto en el régimen lineal como no lineal. Dos pruebas reológicas básicas que se realizan a este tipo de sistemas son: 1) Flujo cortante oscilatorio de baja amplitud, SAOS (por sus siglas en inglés, *Small amplitude oscillatory shear*) y 2) Flujo cortante simple; en este flujo se estudian efectos reológicos no lineales como el flujo bandeado (*shear banding*, en inglés). A continuación, se dará una breve descripción de las características de los sistemas micelares tipo gusano en cada una de estas pruebas.

1.4.3.1 Sistemas micelares tipo gusano en SAOS

La prueba de SAOS consiste en aplicar una deformación o esfuerzo sinusoidal de baja amplitud y medir el ángulo de desfase entre la señal de entrada (deformaciones o esfuerzos controlados) y salida (respuesta del material a través de módulos de pérdida y almacenamiento). El ángulo de desfase se encuentra en un rango de 0 a 90° (0 a $\pi/2$). Cuando el ángulo es cero, hablamos de un material puramente elástico, mientras que para un ángulo de desfase de $\pi/2$ nos indica un material puramente viscoso. Por otra parte, cuando el ángulo de desfase tiene un valor entre cero y $\pi/2$, los fluidos se conocen como fluidos viscoelásticos, y, como su nombre lo indica, tienen un comportamiento elástico y viscoso.

Los sistemas micelares tipo gusano en la prueba de SAOS se caracterizan por presentar un comportamiento viscoelástico, que se puede describir con el modelo de Maxwell (Cates & Candau, 1990; Rehage & Hoffmann, 1988; Rehage & Hoffmann, 1991). Como es bien sabido, en esta prueba se obtienen dos respuestas características, el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G''), que denotan la parte elástica y viscosa del material, respectivamente. Las expresiones para ambos módulos vienen dadas por:

$$G'(i\omega) = G_0 \frac{(\omega\lambda_0)^2}{1 + (\omega\lambda_0)^2}, \quad (1.5)$$

$$G''(i\omega) = G_0 \frac{(\omega\lambda_0)}{1 + (\omega\lambda_0)^2}, \quad (1.6)$$

donde λ_0 es el tiempo de relajamiento, ω es la frecuencia y G_0 es el módulo elástico a altas frecuencias. Estos módulos están relacionados a través del llamado módulo complejo (o módulo elástico dinámico):

$$G^* = G' + iG''. \quad (1.7)$$

Se ha encontrado que los sistemas WLM por lo general tienen este comportamiento relativamente “simple”. Por tal razón, se ha tomado como indicativo de la presencia de micelas parecidas a gusanos (Berret, 2006; Cates & Candau, 1990; Manero et al., 2002; Rehage & Hoffmann, 1991; Schubert et al., 2003). Este comportamiento reológico está asociado a la dinámica de las micelas, es decir, a sus tiempos característicos de reptación (τ_{rep} , tiempo necesario para que una cadena polimérica se “desenrede” o desplace en la región de tubo en la cual se encontraba confinada) y de rompimiento-formación (τ_{break} , tiempo promedio necesario para que una micela de longitud L se rompa en dos) (Dreiss, 2007; Fierro-Castro, 2020). Ambos tiempos determinan el tiempo de relajamiento de las micelas λ_0 , en donde se distinguen dos límites: 1) para el caso en que $\tau_{break} \gg \tau_{rep}$, el mecanismo que domina el relajamiento del esfuerzo es la reptación y las micelas tendrán un comportamiento similar a polímeros polidispersos irrompibles, donde $\lambda_0 = \tau_{break}$. 2) para el caso en que $\tau_{break} \ll \tau_{rep}$, el mecanismo dominante será el rompimiento y formación de las micelas, donde la micela experimentará estos procesos dentro de la escala de tiempo de reptación y en consecuencia se obtendrá un comportamiento Maxwelliano, donde el tiempo de relajamiento estará dado por $\lambda_0 = (\tau_{break}\tau_{rep})^{1/2}$. Así, cuando la relación

τ_{break}/τ_{rep} crece, el comportamiento reológico de las soluciones micelares comienza a alejarse del comportamiento Maxwelliano, en donde el módulo de pérdida (G'') volverá a incrementarse, cruzando nuevamente con el módulo de almacenamiento, dando un comportamiento descrito por el modelo de Jeffreys. Para el caso de fluidos Maxwellianos, λ_0 puede determinarse a través de esta prueba al graficar los módulos G' y G'' vs la frecuencia ω , el punto de cruce entre ambos módulos nos da ω_c , cuyo inverso define al tiempo de relajamiento de Maxwell $\lambda_0 = 1/\omega_c$.

En la Fig.1.5 se puede observar los comportamientos clásicos para G' y G'' usando los modelos de Maxwell y Jeffreys (Romero-Ureña, 2019). Como se puede apreciar, G' es igual para ambos modelos, pero no G'' . Para el caso del modelo de Maxwell solo existe un punto de cruce, alcanzando un máximo en G'' , seguido de una disminución a medida que aumenta la frecuencia. Para el caso del modelo de Jeffreys se alcanza el mismo cruce con G' y luego se aleja del comportamiento Maxwelliano, incrementándose de nuevo G'' . Estas desviaciones pueden ser atribuidas a procesos de relajación adicionales más rápidos, que surgen de tramos de cadenas más cortos que la longitud del entrelazamiento, o a fluctuaciones de la longitud del tubo en escalas de tiempo más cortas (Dreiss, 2007).

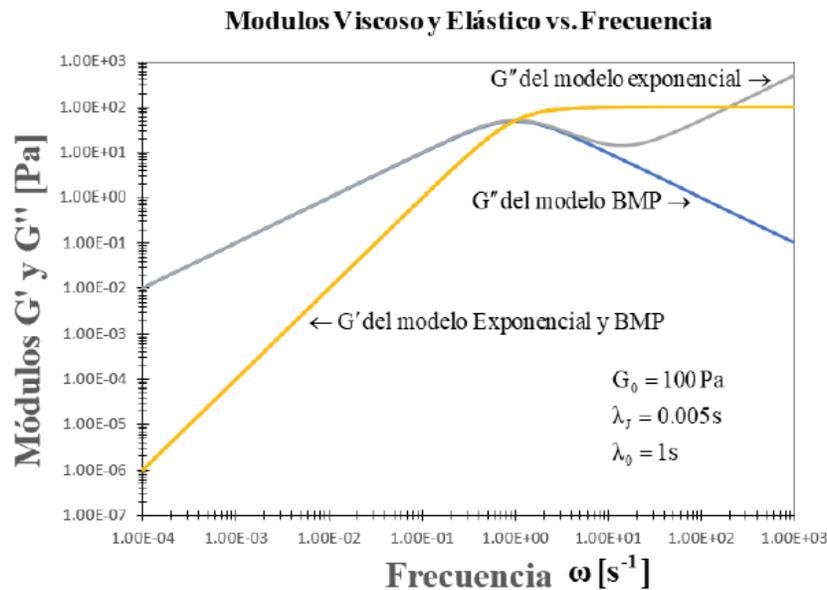


Figura 1.5 G' y G'' vs. ω . Esta gráfica muestra las predicciones del comportamiento de un sistema micelar de CTAT-NaCl utilizando el modelo BMP (reducido al modelo de Maxwell) y un modelo exponencial basado en el modelo BMP expandido a primer orden (Reducido al modelo de Jeffreys) (Romero-Ureña, 2019).

1.4.3.2 Sistemas micelares tipo gusano en flujo cortante simple

Cuando los sistemas micelares tipo gusano son sometidos a flujo cortante simple en estado estacionario, a bajas rapidez de deformación, se comportan como fluidos Newtonianos, presentando una viscosidad constante independiente de la rapidez de deformación (Miller & Rothstein, 2007). Conforme aumenta la rapidez de deformación, la viscosidad puede variar; dependiendo del régimen de concentración, se pueden presentar los siguientes fenómenos: (i) para el caso de soluciones diluidas, se ha reportado engrosamiento al corte (aumento de la viscosidad al incrementar la rapidez de deformación) (Müller et al., 2004), y (ii) para soluciones semidiluidas, el comportamiento habitual es el de adelgazamiento al corte (disminución de la viscosidad al incrementar la rapidez de deformación). En ambos casos se ha reportado separación de fases asociadas a cambios estructurales inducidos por el flujo. Estos cambios estructurales se observan experimentalmente como bandas de corte (en el eje del gradiente de velocidad; *gradient banding*, por su designación en inglés) y anillos o capas (en el eje de la vorticidad; del inglés *vorticity banding*) (Berret et al., 1994; Kadoma & van Egmond, 1998; Wheeler et al., 1996).

En el caso de las bandas de corte, los cambios estructurales inducidos por el flujo, los cuales generan inestabilidades, marcan una transición de una fase isotrópica a una nemática (transición de fase de primer orden) (Miller & Rothstein, 2007). A través de pruebas reo-ópticas se ha observado que en esta zona de transición coexisten ambas fases (en la cual cada una de las bandas presenta diferentes propiedades reológicas) y el esfuerzo cortante se vuelve independiente de la rapidez de deformación, presentando una meseta a una determinada rapidez de deformación crítica, $\dot{\gamma}_c$. En esta zona de la meseta del esfuerzo, se considera que no hay un comportamiento monotónico y, por lo tanto, existen diferentes valores del esfuerzo para la misma rapidez de deformación (Berret, 1997; Cromer et al., 2014; Miller & Rothstein, 2007). Esto se puede ver en la Fig. 1.6.

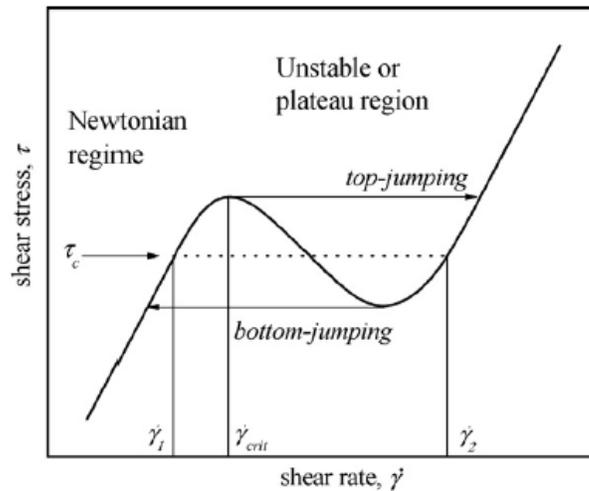


Figura 1.6 Esfuerzo cortante vs. rapidez de corte. En esta gráfica se pueden distinguir tres zonas. Zona 1 ($\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$): aquí el fluido se comporta como fluido Newtoniano. Zona 2 ($\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_2$): esta zona representa la transición de fase isotrópica a nemática. Finalmente, la zona 3 ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_2$), donde el fluido vuelve a comportarse como un fluido Newtoniano, pero con una viscosidad menor.

En la Fig. 1.6 se pueden distinguir claramente tres zonas: 1) zona 1 ($\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$): aquí el fluido se comporta como Newtoniano; esta zona está asociada a la fase isotrópica del material. 2) Zona 2 ($\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_2$): en esta zona lo más habitual es que se presente una meseta en el esfuerzo (línea punteada); esta zona es donde existe una transición entre la fase isotrópica a la fase nemática, coexistiendo ambas fases (termodinámicamente estables) y presentando diferentes propiedades reológicas (flujo bandeado) (Berret, 1997; Miller & Rothstein, 2007); se considera que estas bandas se forman en respuesta a la necesidad de preservar una rapidez de corte promedio a través del campo de flujo; se caracteriza a través de una meseta en el esfuerzo, siendo independiente de la rapidez de corte. Por último, la zona 3 ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_2$), donde el fluido vuelve a tener un comportamiento Newtoniano (fase nemática). Como se analizará en la siguiente sección, estas bandas de corte producidas por las inestabilidades del flujo pueden ser descritas a través de las fluctuaciones de concentración, derivadas del acoplamiento entre el esfuerzo y la concentración del tensoactivo.

1.4.4 Inestabilidades

La formación de bandas de corte en soluciones micelares tipo gusano semidiluidas suele atribuirse a una inestabilidad constitutiva de origen puramente mecánico. Esta inestabilidad puede describirse mediante fluctuaciones de concentración, generadas por el acoplamiento entre el esfuerzo y la concentración del sistema (Cromer et al., 2014; Fierro et al., 2021; Miller & Rothstein, 2007). En soluciones poliméricas, estas fluctuaciones (no homogeneidades de concentración) se observan experimentalmente como un aumento de turbidez, que revela patrones de dispersión anisotrópicos en forma de "mariposa" con picos de dispersión simétricos de vectores de onda finita, y por tratamientos teóricos más detallados del mecanismo de Helfand-Fredrickson (Cromer et al., 2017). La posición del pico corresponde a la denominada "longitud mágica", la cual es definida como el cruce de la difusión de concentración y el relajamiento de esfuerzo en soluciones de polímero entrelazados (Ji & Helfand, 1995), dada por la siguiente expresión:

$$l_m \sim (D\lambda)^{1/2}, \quad (1.8)$$

donde D es el coeficiente de difusión y λ el tiempo de relajamiento del esfuerzo. El mecanismo de Helfand & Fredrickson (1989), se ha tomado como base para explicar la amplificación por fluctuaciones de concentración de soluto, la cual se debe al acoplamiento en una solución polimérica entre la concentración del polímero y las propiedades de transporte de éste (Ji & Helfand, 1995). Bajo flujo, estos acoplamientos resultan en una falta de homogeneidad de concentración local. Para entender este mecanismo debemos revisar a detalle el mecanismo H-F (Helfand & Fredrickson, 1989; Ji & Helfand, 1995; Kadoma & van Egmond, 1997). Para comenzar, debemos tener presente que la concentración de soluto (polímero o micelas) puede cambiar de dos formas (Ji & Helfand, 1995). La primera, por difusión de la masa del soluto, y la segunda, por fuerzas elásticas desequilibradas en el soluto. El primer mecanismo es más común, por lo que revisaremos a detalle el segundo, que es menos familiar. Siguiendo la explicación de Ji & Helfand (1995) y Kadoma & van Egmond (1997), consideremos una solución semidiluida de polímero (o micelas) bajo flujo cortante simple, donde x es la dirección de la velocidad, y la dirección del gradiente de velocidades y z la dirección de la vorticidad como se muestra en la Fig. 1.7a.

Consideremos ahora un elemento de volumen de dicho sistema, Fig. 1.7b, al suponer que el esfuerzo es uniforme, las fuerzas ejercidas en las caras del elemento de volumen serán iguales y opuestas, por lo que no habrá fuerza neta en dicho elemento de volumen. Por otro

lado, considerando un sistema donde el esfuerzo no es uniforme, esto como resultado de una onda de concentración en el sistema (debido a alguna fluctuación espontánea), la viscosidad cambiará en función de la concentración y, por lo tanto, el esfuerzo será mayor donde hay mayor viscosidad (es decir, mayor concentración). Para este caso, las fuerzas ejercidas en las caras del elemento de volumen ya no son iguales, como se observa en la Fig. 1.7c. Por lo tanto, las caras ubicadas en la región de mayor concentración experimentan mayor fuerza que las que se ubican en la región menos concentrada. Para una onda de concentración definida en la dirección $q_x = q_y$ (Fig. 1.7c), existe una fuerza neta sobre el soluto dentro del elemento de volumen que empuja hacia la región de mayor concentración. Este efecto es opuesto a la difusión (dirección representada con el vector de onda \underline{q}) y, en consecuencia, la disipación de esta onda de concentración se vuelve más lenta o incluso puede convertirse en un crecimiento. En el caso contrario $q_x = -q_y$, una onda de concentración tiende a decaer rápidamente, esto debido a que el esfuerzo no homogéneo actúa junto con la difusión (Fig.1.7d) para disminuir las no homogeneidades de concentración. Generalmente, se considera que las ondas de concentración con vectores de onda en el primer (o tercer) cuadrante aumentan, y las que tienen vectores de onda en el segundo (o cuarto) cuadrante disminuyen.

Así, se obtiene una distribución altamente anisotrópica en la intensidad de las fluctuaciones de concentración que se pueden probar mediante experimentos de dispersión. El mecanismo descrito anteriormente ayuda a entender el comportamiento de las fluctuaciones de concentración. No obstante, tiene ciertas deficiencias, ya que, experimentalmente, los patrones de dispersión en forma de “mariposa” se caracterizan por presentar dos picos simétricos en vectores de onda finitos, la posición de estos picos corresponde a la longitud mágica (l_m).

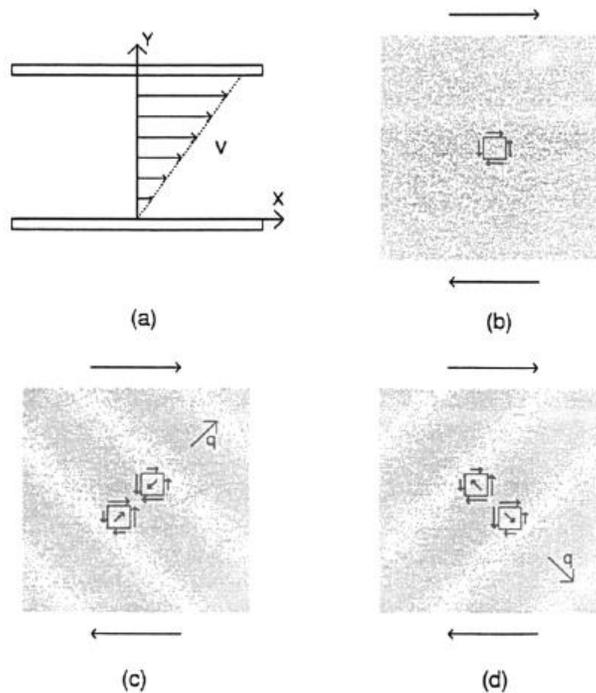


Figura 1.7 Esquema del mecanismo de Helfand & Fredrickson (1995) para el acoplamiento del esfuerzo y la concentración. (a) sistema polimérico sometido a flujo cortante simple. (b) Fuerzas cortantes ejercidas sobre las superficies de un elemento de volumen en un sistema uniforme. (c) Representación de una onda de concentración, con vector de onda en la dirección de $q_x = q_y$ en el campo de corte. La fuerza de corte neta tiende a mover los polímeros a una región más concentrada, oponiéndose a la difusión. (d) Representación de una onda de concentración, con vector de onda en la dirección de $q_x = -q_y$. Aquí, la fuerza de corte tiende a alejar los polímeros de la región más concentrada, lo que ayuda a la difusión.

La deficiencia del modelo H-F consiste en no poder predecir la existencia de los picos simétricos; esto se debe a que el modelo supone que el esfuerzo se relaja rápidamente a un valor consistente con la concentración fluctuante local, donde las fluctuaciones de concentración decaen (por encima de la longitud “mágica”) por difusión a una rapidez dada por Dq^2 , mientras que el esfuerzo tiene una rapidez de cambio que lo caracteriza $(1/\lambda)$ independiente del vector de dispersión \underline{q} (en polímeros entrelazados, $\lambda = \tau_{rep}$). Para \underline{q} muy pequeños, será válido tal supuesto, i.e., la respuesta al esfuerzo es el proceso más rápido (Ji & Helfand, 1995). Para una magnitud característica del vector de onda, q^* , la cual corresponde al cruce de escalas de tiempo $Dq^* = 1/\lambda$, el mecanismo de Helfand & Fredrickson pierde precisión y la dispersión disminuye para vectores de onda mayores que

la magnitud característica $\underline{q} \geq q^*$, el cual es el inverso de la longitud “mágica” $q^* \sim l_m^{-1}$ (Ji & Helfand, 1995; Milner, 1993). Para estas magnitudes características, la dinámica de los esfuerzos se vuelve importante, y al considerarla, es posible predecir patrones de dispersión cuya intensidad disminuirá al incrementarse el vector de onda, como se reporta en datos experimentales (Pine & Dixon, 1991). De esta forma, las fluctuaciones con una escala menor a la longitud “mágica” producen esfuerzos en la red de las micelas (o polímero) antes de que se disipen (Fierro et al., 2021; Milner, 1993).

Por otro lado, para números de onda suficientemente pequeños, la rapidez de la difusión se vuelve muy lenta, por lo que el vector de onda cambia por convección, provocando que las fluctuaciones disminuyan en esta zona. En consecuencia, las inestabilidades nacen en las regiones de mayor crecimiento en las fluctuaciones, provocando un máximo (pico) en el patrón de dispersión posicionado en $q \approx q^*$ para algún lugar del primer y tercer cuadrantes, con un ancho de pico del orden q^* (Fierro et al., 2021; Milner, 1993).

Una propuesta de corrección al modelo de H-F fue realizada por Onuki y Milner al introducir el modelo de dos fluidos de Brochard & de Gennes (1977), donde se consideran los campos de flujo del polímero y el disolvente por separado (Cromer et al., 2014; Cromer et al., 2017; Ji & Helfand, 1995; Saito et al., 2001). Este es un enfoque fenomenológico para escribir un conjunto acoplado de ecuaciones de Langevin para la concentración, velocidad y deformación del polímero. Este enfoque también será seguido en trabajos futuros y se discutirá a detalle en los apéndices de este documento.

Capítulo 2: Metodología experimental

La sección experimental fue establecida para observar el aumento de las fluctuaciones de concentración inducidas por el flujo cortante y verificar la regla de Cox-Merz utilizando una solución acuosa de tosilato de cetil trimetil amonio (CTAT) en presencia de Bromuro de sodio (NaBr). Las pruebas reo-ópticas se realizaron en un reómetro acoplado a un láser, para medir simultáneamente las propiedades reológicas y ópticas de la muestra. El CTAT es un tensoactivo que se ha estudiado en diversas investigaciones con sales y sin ellas (Bandyopadhyay & Sood, 2003; Fierro et al., 2021; Gouveia & Müller, 2009; Macías et al., 2011; Pal et al., 2012; Soltero et al., 1996; Torres et al., 2007). Recientemente, Fierro et al. (2021) publicaron un trabajo de investigación en donde estudian un sistema similar al de nuestra investigación, el cual consiste en una solución de agua-CTAT-NaCl, donde presentan patrones de dispersión de luz en forma de mariposa y hacen un análisis de la regla de Cox-Merz. En dicho estudio reportan que la intensidad de luz dispersada aumenta al incrementar la concentración de NaCl. También encontraron que la regla de Cox-Merz se cumple en un rango de relaciones sal/tensoactivo $R=[\text{NaCl}]/[\text{CTAT}]$ de 0.25-1.5. En este trabajo usaremos de referencia los datos reportados por Fierro et al. (2021), para delimitar el rango de estudio de la relación $[\text{sal}]/[\text{CTAT}]$.

La metodología seguida para la realización de las muestras fue similar a la descrita por Fierro et al. (2021), y, basándonos en sus resultados de dispersión de luz, delimitamos el rango de relación de $R=[\text{sal}]/[\text{CTAT}]$, fijado para nuestro caso en el rango $1 < R < 2.38$. Para asegurarnos de que se estaba siguiendo una metodología adecuada para la preparación de las muestras, se reprodujo uno de sus experimentos (agua-CTAT-NaCl), a una concentración de CTAT de 0.11 M y una relación de $R=1.5$, donde se observan claramente los patrones de dispersión de luz en forma de alas de mariposa.

2.1 Preparación de las muestras

Los materiales utilizados en la preparación de las muestras fueron:

- Balanza analítica.
- Parrilla de calentamiento con agitación.
- Agitador magnético.
- Probeta graduada.
- Espátula.
- Vasos de precipitado de 50 y 100 ml.
- Baño maría con agitación sónica.

Los reactivos utilizados fueron:

- Tosilato de cetil trimetil amonio, CTAT.
- Cloruro de sodio, NaCl.
- Bromuro de Sodio, NaBr.
- Agua destilada.

Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma Aldrich. Las muestras se realizaron a 5.5 % p/p y se variaron las concentraciones molares de NaBr en el siguiente conjunto: $[NaBr] = \{0, 0.12, 0.2, 0.25, 0.3\}$ M. Como se mencionó, también se prepararon algunas soluciones de CTAT-NaCl para establecer el procedimiento de preparación (5 % p/p y 0.17 mol de NaCl). Los pasos fueron los siguientes:

- El volumen de las muestras se estableció en 20 ml. A partir de aquí se realizaron los cálculos pertinentes para establecer las masas de CTAT, NaCl y NaBr a combinar.
- Para realizar las disoluciones, primero se calentó el agua destilada a 60°C (se mantuvo así durante toda la disolución) y se añadieron los gramos correspondientes de sal (NaBr o NaCl) para cada muestra, con una agitación moderada.
- Una vez disuelta la sal, se procedió a pesar la masa de CTAT requerida. Este último se añadió poco a poco, evitando la formación de grumos y burbujas.
- Se requirieron entre 3 a 4 días aproximadamente para poder disolver completamente el CTAT en cada una de las muestras.

- Una vez disuelto el CTAT, las muestras fueron selladas con Parafilm para evitar su evaporación y se dejaron reposar 2 a 3 días a temperatura ambiente.
- Ya reposada la muestra, se prosiguió a someterla a agitación sónica en un baño maría a una temperatura de 30°C durante una a dos horas aproximadamente, antes de realizar las mediciones reológicas.

En la tabla 2.1 se resumen las muestras preparadas, R representa la relación molar expresada como:

$$R = \frac{[NaBr]}{[CTAT]} \quad (2.1)$$

Tabla 2.1. Tabla de las muestras preparadas: a) Muestra reportada por Fierro et al. (2021) que se preparó para establecer la metodología de preparación de las muestras. b) Muestras de CTAT-NaBr, el cual es el sistema de estudio de este trabajo.

a)

CTAT [M]	NaCl [M]	R
0.11	0.17	1.5

b)

CTAT [M]	NaBr [M]	R
0.12	0.12	1
0.12	0.2	1.5
0.12	0.25	1.96
0.12	0.3	2.38

2.2 Protocolo de las pruebas reológicas

La determinación de las propiedades reológicas y ópticas de las muestras fue realizada en un reómetro Discovery HR-3 de TA Instruments acoplado a un accesorio SALS (por sus siglas en inglés, *Small-Angle Light Scattering*). Se utilizó una geometría de platos paralelos de 50 mm de diámetro x 2 mm de espesor; el plato inferior tenía acoplado un sistema de control de temperatura (Peltier), con ventana de zafiro, el cual permite apuntar el láser sobre la muestra. El plato superior, el cual ejercía el par, está fabricado de cuarzo, lo que permite la observación de los patrones de dispersión de luz.

El láser del equipo SALS es un diodo de clase II de 0.95 mW y tiene una longitud de onda de 635 nm; el haz tiene un diámetro de 1.1 mm, el cual se encuentra en el plato inferior de la geometría utilizada (TA Instruments, 2013).

El láser atraviesa la muestra en la dirección del gradiente de velocidades (dirección z , en este caso, por ser geometría de platos paralelos, ver Fig. 2.1), dando imágenes en el plano flujo-vorticidad ($\theta - r$), que sería equivalente al plano $x - z$ en coordenadas cartesianas. El equipo tiene la capacidad de medir la intensidad de luz dispersada en un rango de ángulos de dispersión de 6° a 26.8° . Esto da un rango de vectores de dispersión de $1.38 \mu m^{-1}$ a $6.11 \mu m^{-1}$. El área efectiva del sensor de imagen del equipo es de 6.6 mm x 5.3 mm, con píxeles efectivos de 1280 x 1024, tamaño de píxel de $5.2 \mu m$ cuadrados (TA Instruments, 2013).

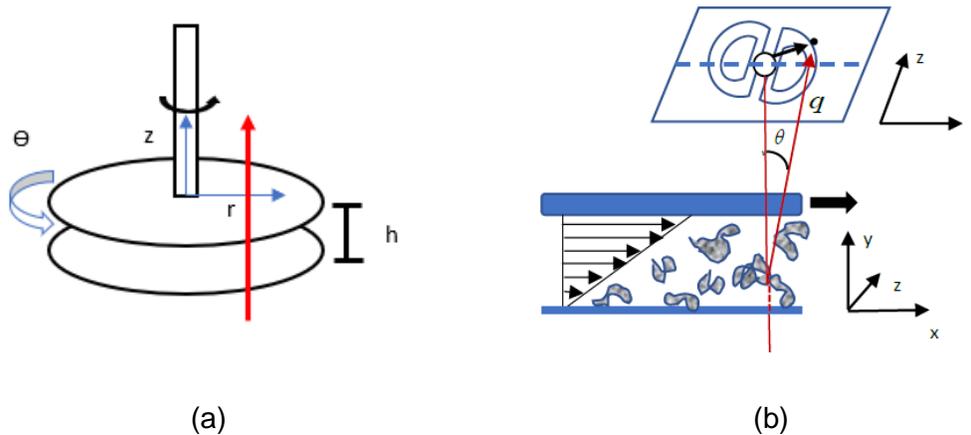


Figura 2.1 a) Esquema de la geometría utilizada para las pruebas reológicas experimentales; la geometría consta de dos platos paralelos separados una distancia h , en donde el plato de abajo está inmóvil y el plato superior es el que ejerce el par. θ es la dirección de la velocidad, z es la dirección del gradiente de velocidades y r la dirección neutral. Como se observa en el esquema, el haz de luz es paralelo al eje z , por lo tanto, genera patrones de dispersión en el plano $\theta - r$, es decir, el plano flujo-vorticidad. Desde el punto de vista en coordenadas cartesianas, como se muestra en la subfigura b), el plano de dispersión sería el plano $x-z$.

En la Fig. 2.2 se muestra un esquema general del equipo SALS utilizado. El equipo SALS utiliza la teoría de dispersión de Mie (TA Instruments, 2013) para obtener la relación entre el ángulo de dispersión y la posición del píxel de la imagen obtenida, utilizando como patrón micropartículas de poliestireno de diámetro nominal de $3 \mu m$ (producto de Sigma-Aldrich, número de producto 80304) (Fierro-Castro, 2020; TA Instruments, 2013).

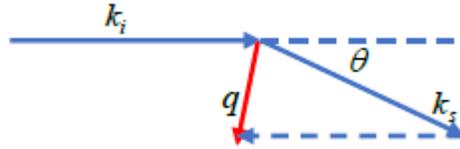


Figura 2.3 Representación del cambio de dirección de un haz de luz incidente (Fierro-Castro, 2020).

La información de la luz dispersada por las muestras es recogida por un conjunto de lentes, que después hacen pasar esta luz por un polarizador y finalmente al sensor de imagen del equipo, el cual cuenta con una cámara para la grabación de los patrones obtenidos. Utilizando el reómetro acoplado al accesorio de SALS se realizaron dos tipos de pruebas, las cuáles son: 1) flujo cortante simple y 2) flujo oscilatorio de baja amplitud (SAOS). En la prueba de flujo cortante simple es donde se obtuvieron los patrones de dispersión en forma de mariposa, el análisis de estos patrones se describe en la Sección 2.3. El protocolo para las pruebas reo-ópticas se describe en la siguiente sección.

2.2.1 Protocolo para la prueba de flujo cortante simple y SAOS

- Se calibró el reómetro para obtener la separación de platos o GAP.
- Posteriormente, se colocaron alrededor de 3 a 4 ml de muestra con una pipeta Pasteur, teniendo cuidado de distribuir la muestra en el área ocupada por el plato superior.
- Una vez colocada la muestra, se debe verificar que no haya burbujas de aire y en caso de haber, retirarlas.
- Una vez verificado lo anterior, se procede a bajar el plato superior de la geometría y se establece la temperatura del Peltier a 30 °C. Se debe aplicar un pre-corte para eliminar cualquier memoria del material; el pre-corte utilizado fue de $\dot{\gamma} = 0.01s^{-1}$ durante 100 segundos.
- Para el caso del flujo cortante simple, la prueba se realizó en un intervalo de rapidez de corte de 0.01 a 100 s^{-1} con un gap de 900 μm . Simultáneamente, se utilizó el equipo SALS para obtener imágenes del plano de dispersión en todo el

rango de rapidez de deformación, y, de esta manera observar en que punto comenzaban a aparecer los patrones en forma de mariposa.

- Para el caso de flujo oscilatorio, la prueba se realizó a un intervalo de frecuencia de 0.1 a 300 s^{-1} , aplicando una deformación del 10 %, la cual asegura el régimen lineal.

2.3 Protocolo para el análisis de patrones de dispersión

El análisis de los patrones de dispersión obtenidos se realizó siguiendo la metodología de TA Instruments (Manual del accesorio SALS) (TA Instruments, 2013). Esta metodología requiere de la información de los patrones de dispersión del blanco de micropartículas de poliestireno y de agua pura, los cuales se utilizan para calibrar el equipo SALS. Además, se emplean dos softwares de uso libre, ImageJ y Mieplot. Estos softwares se utilizan para la extracción de la información de los patrones de dispersión, y para la corrección de esta información, respectivamente. En las siguientes secciones se dará una breve descripción de la metodología seguida para el uso de estos softwares.

2.3.1 Manejo del Software Mieplot

Primero se debe calcular la dispersión de Mie de las partículas de poliestireno, para esto se utiliza el programa Mieplot de Philip Laven, de la Unión Europea de Radiodifusión, Ginebra, Suiza (TA Instruments, 2013). La interfaz del software se muestra en la Fig. 2.4.

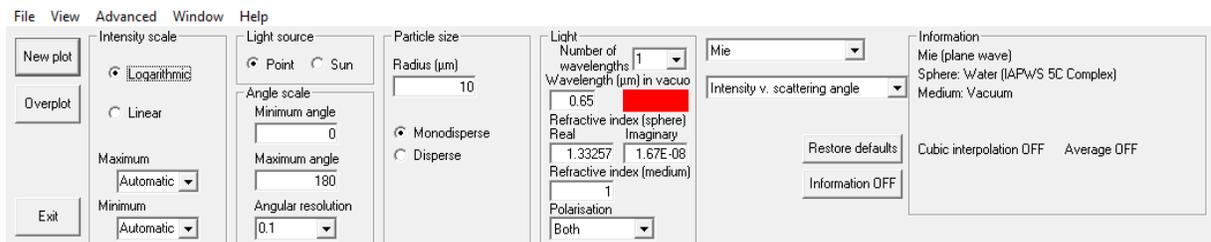


Figura 2.4 Ventana Principal del programa me Mieplot.

Los datos requeridos son los siguientes:

- Intensity Scale: Se debe seleccionar en logarítmica y dejar el máximo y mínimo en automático.
- Light source: debe seleccionarse en “punto” (point).
- Angle Scale: TA Instrument (en el manual del equipo SALS) sugiere que el ángulo mínimo sea de 0 y el ángulo máximo de 30 grados. En la sección “Angular resolution” se utiliza un valor de 0.1.
- Particle size: Aquí, debe ingresarse el diámetro de las partículas calibradas; esta información viene especificada en el certificado de análisis del producto. Mieplot trae predeterminado el valor del radio; para cambiarlo hay que seleccionar la pestaña “Advanced” y luego seleccionar “radius or diameter”, debe elegirse “diameter”. Posteriormente, se debe seleccionar “Disperse” y dejarse en Normal o Log-Normal. También debe establecerse la desviación estándar (Std Dev %, este valor está dado en el certificado como CV). Finalmente, N se establece en 50 (TA Instruments, 2013.).
- Light: Number of wavelengths: Se deja en 1. “Wavelengths in vacuo (μm)” se debe ingresar el valor de la longitud de onda del láser que es de 0.635 μm . “Refractive index (sphere)”, en la parte real se debe ingresar el valor proporcionado en el certificado, en la parte imaginaria se establece en cero. “Refractive index (medium)” se utiliza el índice de refracción del agua que es de 1.332. “Polarisation”, se pueden utilizar la opción de perpendicular o paralela o ambas (TA Instruments, 2013.).
- Los cuadros restantes se deben dejar seleccionados “Mie” e “Intensity vs Scattering angle”.

Finalmente, se selecciona “New plot” y deberá aparecer una gráfica similar a la mostrada en la Fig. 2.5.

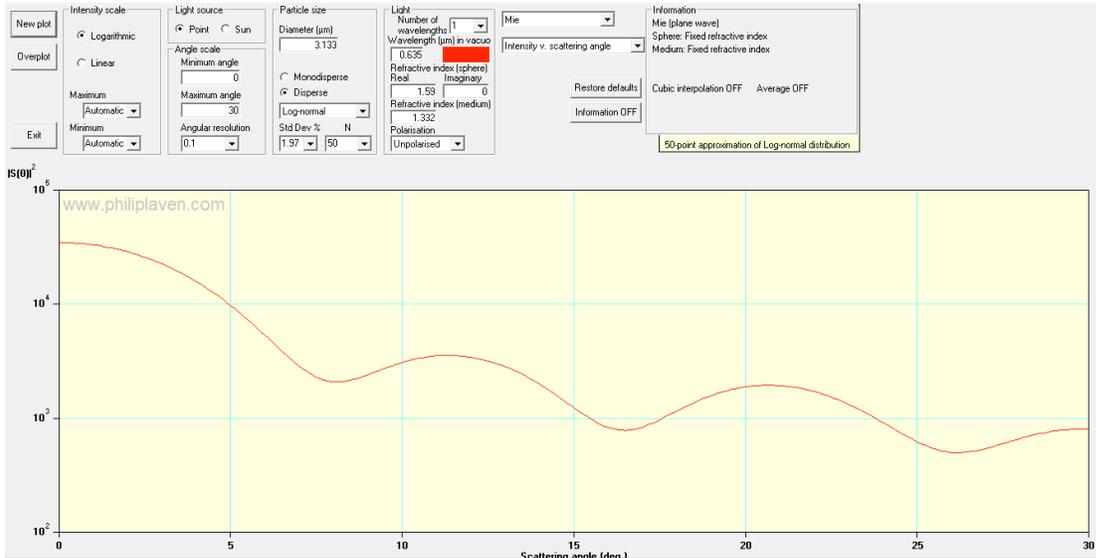


Figura 2.5 Gráfica de intensidad vs ángulo de dispersión obtenida en Mieplot para partículas de poliestireno.

Los resultados se guardan en un archivo de texto y se copian a un archivo de Excel. La primera columna de estos resultados es el ángulo de dispersión (dado en grados), estos valores se pueden transformar a vector de dispersión (\underline{q}) utilizando la fórmula $|q| = 4\pi n/\lambda_0 \sin(\theta/2)$, donde n es el índice de refracción del medio (1.332 para el agua) y λ_0 es la longitud de onda del láser en el vacío. Al transformar los ángulos en vectores de dispersión se debe hacerlo en radianes.

2.3.2 Manejo del Software ImageJ

Para el análisis de las imágenes obtenidas por SALS se utilizó el programa ImageJ y su complemento de ángulo de perfil radial (radial profile angle), el cual es una actualización del complemento Radial Profile. La interfaz del programa se muestra en la Fig. 2.6. Se deben abrir las imágenes del patrón de partículas de poliestireno (TA Instruments recomienda tomar dos imágenes de este patrón para promediarlo).

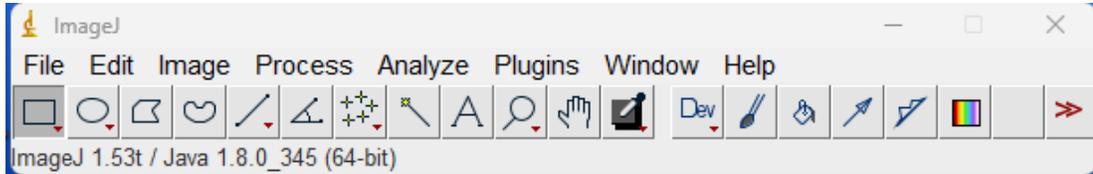


Figura 2.6 Ventana principal del programa ImageJ.

Para promediar las imágenes se debe seleccionar "Image>Stacks>Images to Stack". De esta forma se recopilarán las imágenes abiertas y podrán manipularse como una sola imagen. Después se calcula la intensidad promedio de cada píxel seleccionando Image>Stacks>Zproject; esto nos mostrará la Fig. 2.7:

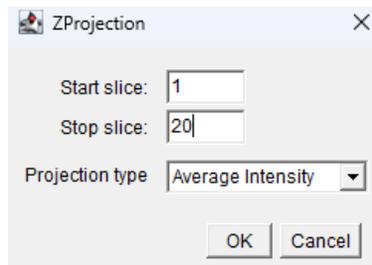
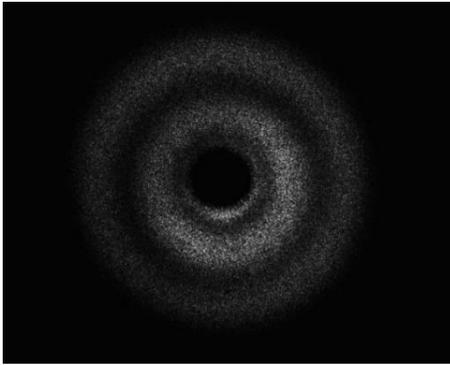


Figura 2.7 Ventana para el cálculo de la intensidad promedio.

Al introducir los valores deseados y aceptar, aparecerá una imagen del patrón de dispersión de las partículas de poliestireno. Lo mismo se debe realizar para la imagen del agua pura; las imágenes obtenidas deben ser similares a las mostradas en la Fig. 2.8.



a)



b)

Figura 2.8 a) Patrón de dispersión de partículas de poliestireno promediado. b) Patrón de dispersión de agua pura promediado.

Obtenidas ambas imágenes, se resta la intensidad de agua al patrón de partículas de poliestireno. Esto se hace seleccionando “Process > Image Calculator”. La pantalla que aparecerá se muestra en la Fig. 2.9. En “Image 1” se debe seleccionar el patrón promedio de poliestireno, en “Operation” se selecciona “Subtract” para restar y en “Image 2” se selecciona el patrón de agua. Esto arroja una imagen corregida del patrón de partículas de poliestireno.

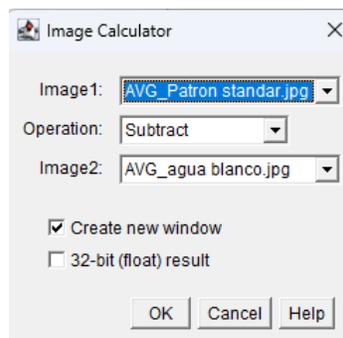


Figura 2.9 Ventana para realizar la resta de intensidad del agua al patrón de poliestireno.

Posteriormente, se debe seleccionar la herramienta “multi-point” o “point” y posicionarla en el centro del patrón corregido y hacer “clic” para fijarlo. Después, se selecciona “Plugging>Radial Profile Angle” y aparecerá la ventana de la Fig. 2.10. En caso de que el punto del centro no sea el adecuado, se puede corregir en esta ventana. El Radio sobre el que se realiza la integración debe de ser de 512 pixeles para aprovechar el chip de la cámara del equipo, el ángulo inicial se fija en 0° y el ángulo de integración en 180°.

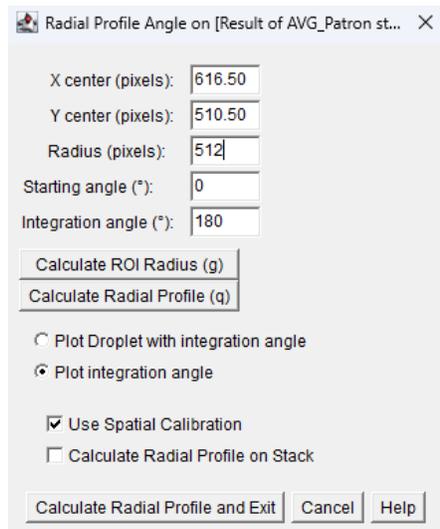


Figura 2.10 Ventana para el cálculo del perfil radial del patrón de partículas de poliestireno

Finalmente, se debe de hacer “clic” en “Calculate Radial Profile and Exit” y se generará una imagen similar a la Fig. 2.11 (TA Instruments, 2013). Los datos del gráfico de la Fig. 2.11 se pueden guardar al seleccionar “List>File>Save as”.

A continuación, se deben comparar datos de ImageJ y del programa MiePlot para obtener los factores de corrección de intensidad.

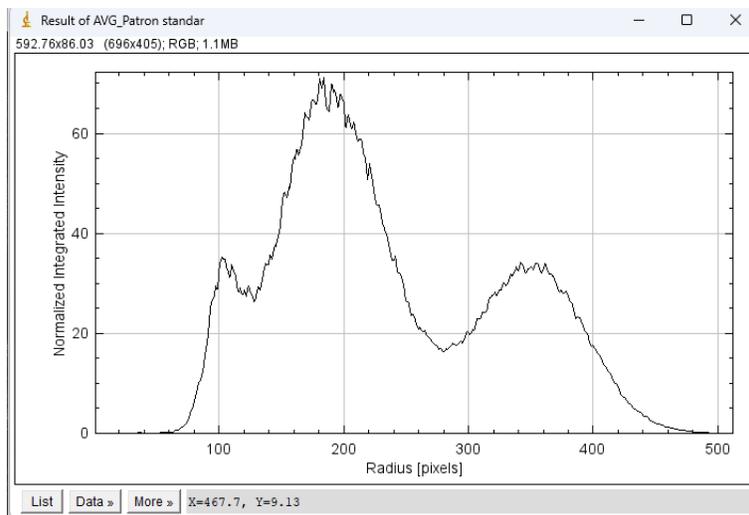


Figura 2.11 Gráfica del perfil radial del patrón de dispersión de las partículas de poliestireno obtenido a través de ImageJ.

2.3.3 Cálculo del factor de corrección óptico

Los datos de Mieplot obtenidos anteriormente se deben abrir en un archivo de Excel. Además, se deben agregar las fórmulas mostradas en la Tabla 2.1 en las celdas que se indican.

Tabla 2.1 Fórmulas para la corrección de la intensidad y cálculo del factor óptico.

	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>
1	y_{shift}	<i>Radius</i> [pixels]	<i>Intensity</i>	<i>Angle</i>	I_{corr}		<i>Correction Factor</i>
2	25			$Angle = (180/\pi) * \arctan(Radius * Optics\ factor)$	$Intensity_{corr} = (Intensity * y_{shift}) / Correction\ fac$		$Correction\ fact = \cos(angle * \pi/180)^3$
513				$Angle = (180/\pi) * \arctan(Radius * Optics\ factor)$	$Intensity_{corr} = (Intensity * y_{shift}) / Correction\ fac$		$Correction\ fact = \cos(angle * \pi/180)^3$

Se debe agregar también el factor óptico (*Optics factor*) en G5, este valor junto con “ y_{shift} ” son valores aproximados y se modificarán más adelante:

	<i>G</i>
4	<i>Optics Factor</i>
5	0.05

A continuación, se deben pegar los datos obtenidos de ImageJ en las columnas *K* (*Radius*) y *L* (*Intensity*). Se debe graficar la columna “Intensity Unpolarised” (*columna D*) vs. “Angle” (*columna A*) (estos datos son los obtenidos de Mieplot) y la columna I_{corr} (*columna N*) vs. *Angle* (*columna M*), luego se escala el eje *y* a 5000 como máximo, y se deben ajustar los valores del factor óptico (celda G5) y de “ y_{shift} ” (celda J2), hasta que coincidan el primer pico de los datos de Mieplot y el segundo pico de los datos de ImageJ quedando una gráfica similar a la mostrada en la Fig. 2.12.

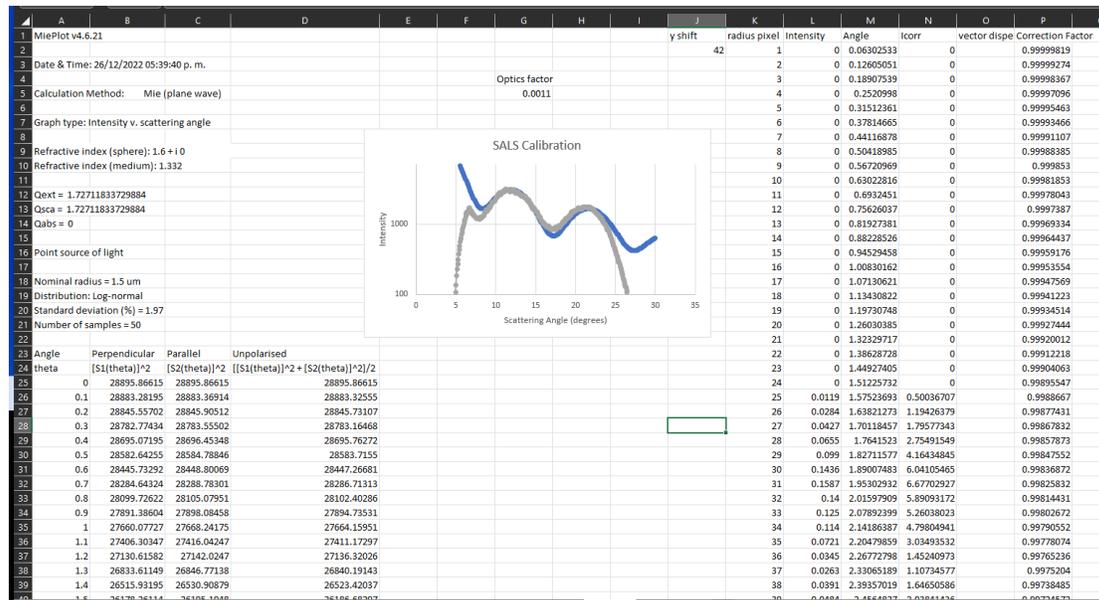


Figura 2.12 Corrección del factor óptico y de “ y_{shift} ”.

Una vez realizado este procedimiento, los valores del factor óptico (*Optics factor*) y de “ y_{shift} ” servirán para corregir los patrones de dispersión de las soluciones micelares. La extracción de los datos de los patrones de dispersión de las micelas es exactamente el mismo procedimiento que el descrito en la sección del manejo del programa ImageJ. Una vez que se hayan extraído los datos de Radio (en pixeles) e intensidad de los patrones en forma de mariposa, estos valores se deben copiar y pegar en las columnas K (*radius*) y L (*Intensity*) (sin modificar los valores $G5$ (*Optics factor*) y $J2$ (y_{shift}), que ya se han encontrado), de esta manera se corregirán los datos del patrón de dispersión. La columna “*Angle*” (*columna M*) se utiliza para calcular el vector de dispersión, con lo cual se pueden realizar las gráficas de S vs q .

Capítulo 3. Resultados

En esta sección se presentan los resultados experimentales de esta investigación. Se comienza presentando los estudios reológicos del sistema micelar CTAT-NaBr bajo SAOS y flujo cortante simple. Primero mostramos los resultados de la prueba de SAOS, los cuales se reportan graficando los módulos (elástico y viscoso) en función de la frecuencia. Además, se muestran las gráficas de Cole-Cole, las cuales sirven para determinar el tiempo de ruptura de las micelas, τ_{break} , que, junto con otros datos reológicos, permitieron calcular los parámetros estructurales de las soluciones micelares. Posteriormente, comparamos la viscosidad compleja y cortante para verificar si esta solución micelar cumple la regla de Cox-Merz, y finalmente, se analiza el efecto que tiene la concentración de NaBr sobre la viscosidad cortante, así como en los patrones de dispersión, analizando el desplazamiento del vector de dispersión y de la “longitud mágica”.

3.1 Resultados experimentales

Aquí se presentan los resultados obtenidos del sistema CTAT-NaBr-Agua al variar la concentración de NaBr, la concentración de tensoactivo fue de 5.5% p/p. Es importante mencionar que en este estudio se tomaron como base algunos de los resultados reportados en el trabajo de Fierro et al. (2021), por lo cual ya no se realizaron pruebas reológicas para el sistema CTAT-Agua (sin sal) a diferentes concentraciones. En el trabajo de Fierro et al. (2021) reportan, que en un rango de concentración de CTAT de 0.04-0.55 M (de 2 a 20 % p/p) en ausencia de sal, el equipo SALS utilizado no es capaz de detectar patrones de dispersión; sin embargo, la gráfica de esfuerzo vs rapidez de deformación muestra mesetas en el esfuerzo, lo cual está asociado a la presencia de dos fases en el fluido (Fig 3.1). Es decir, las mesetas en el esfuerzo son clara evidencia del flujo bandeado (*shear banding*).

Otro de los resultados relevantes en la investigación de Fierro et al. (2021) fue la variación del comportamiento reológico en función de la relación $R=[NaCl]/[CTAT]$, ya que en un rango de 0.25 a 1.5 se reporta cumplimiento de la regla de Cox-Merz. Además, a una relación de $R=1$ y 1.5 se logran apreciar claramente patrones de dispersión en forma de mariposa. Por tal razón, el presente trabajo se limita a estudiar la relación R en un rango de 1 a 2.38, lo cual corresponde a una concentración de NaBr de 0.12 a 0.3 M.

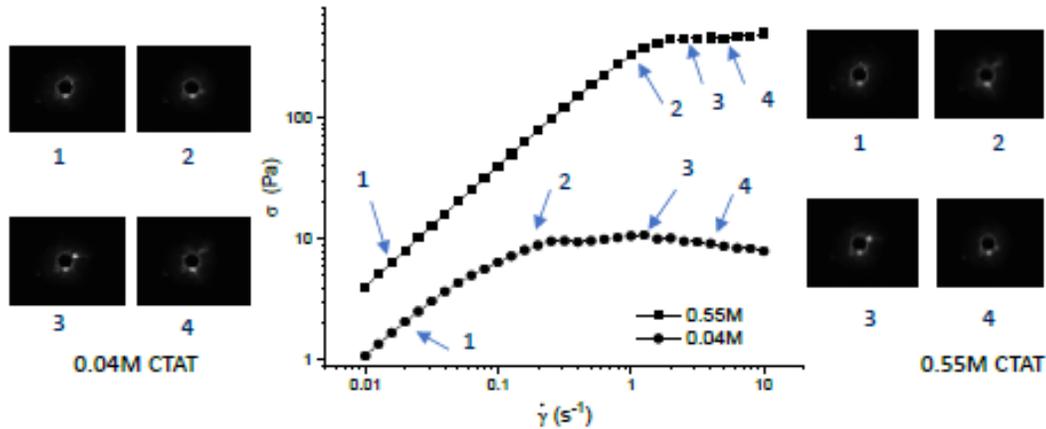


Figura 3.1 Esfuerzo vs rapidez de corte para las muestras de CTAT-agua a una concentración de 0.04 y 0.55 M (2 y 20 % p/p) reportadas por Fierro et al. (2021). Los patrones de dispersión no muestran dispersión de luz en el rango de concentración estudiado. Por otro lado, la gráfica muestra una meseta en el esfuerzo, lo cual está asociado a la presencia de flujo bandeado.

En la Fig. 3.2 se reportan las gráficas de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') en función de la frecuencia, para las muestras con una concentración de tensoactivo fija (5.5% p/p) y variando la relación molar de NaBr ($R = \{0,1,1.5,1.96, 2.38\}$). Además, se observan las comparaciones entre los datos experimentales y los ajustes hechos con los modelos de Maxwell y Jeffreys. Al observar la Fig. 3.2, se aprecia que todas las muestras estudiadas siguen la tendencia del comportamiento Maxwelliano a bajas frecuencias; sin embargo, cuando la frecuencia comienza a aumentar, es evidente el desfase entre el modelo de Maxwell y los datos experimentales, mientras que el modelo de Jeffreys ajusta mejor los datos experimentales. Para la muestra $R = 0$, se observa que a una $\omega < 5$, se tiene un comportamiento Maxwelliano, y por encima de esta frecuencia, se aleja del modelo de Maxwell y comienza a tener un comportamiento similar al modelo de Jeffreys. A una frecuencia aproximada de 80 rad/s , los datos experimentales comienzan a presentar un mínimo en G'' , y, por encima de 80 rad/s , G'' comienza a aumentar.

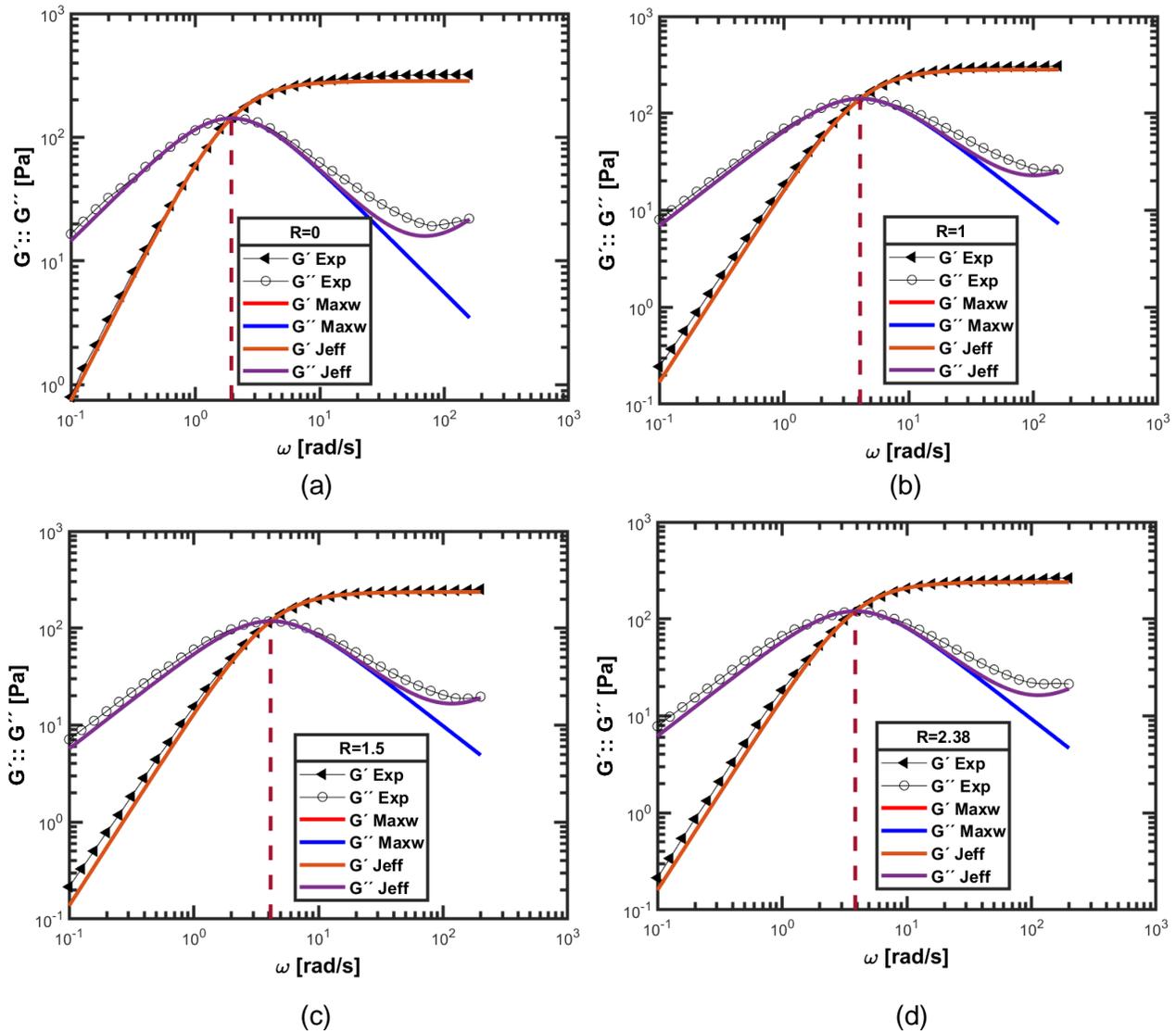


Figura 3.2 Gráficas de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') en función de la frecuencia obtenidas de la prueba de SAOS para $R=0, 1, 1.5$ y 2.38 . Las gráficas muestran que a bajas frecuencias las muestras se comportan como fluidos Maxwellianos y a medida que aumenta la frecuencia el comportamiento se ajusta al modelo de Jeffreys.

Para las muestras de $R = \{1, 1.5, 1.96, 2.38\}$, tenemos un comportamiento con la misma tendencia que la muestra $R = 0$; no obstante, la frecuencia a la que ocurre la desviación del modelo Maxwelliano es mayor, así como el mínimo y el aumento de G'' . Para estas muestras encontramos que el comportamiento Maxwelliano se encuentra por debajo de una frecuencia de 10 rad/s . Por encima de esta frecuencia, los datos experimentales comienzan a alejarse del modelo y coinciden con el modelo de Jeffreys; por encima de

una frecuencia de 100 rad/s , el módulo de pérdida G'' comienza a incrementarse. El incremento del módulo de pérdida a estas frecuencias se debe, a mecanismos involucrados como los modos de relajación debido a movimientos tipo Rouse y a las fluctuaciones de longitud en el “tubo” (*breathing mode*) (Fierro et al., 2021; Fierro-Castro, 2020).

De la Fig. 3.2 es posible obtener información relevante para el cálculo de los parámetros de las soluciones micelares. Uno de esos datos es el tiempo de relajamiento del material, λ_0 , el cual se obtiene al tomar el inverso de la frecuencia en donde ambos módulos se intersecan. Al observar estas gráficas se puede apreciar que el tiempo de relajamiento del material se ve afectado por la presencia de sal, donde la muestra con $R = 0$ presenta el mayor tiempo de relajamiento, y este disminuye para todas las demás muestras (ver Tabla 3.1). Además del tiempo de relajamiento, es necesario conocer también el tiempo de reptación y ruptura, los cuales están relacionados por la relación de Cates (Fierro et al., 2021; Soltero et al., 1996) $\zeta = \tau_{break}/\tau_{rep}$. Para obtener dicha información, es necesario representar la información de las gráficas de la Fig. 3.2 en la forma de gráficas de Cole-Cole, las cuales consisten en graficar el módulo de pérdida, G'' , en función del módulo de almacenamiento, G' . De estas gráficas es posible obtener el tiempo de ruptura, τ_{break} , el cual corresponde al inverso de la frecuencia en donde los datos experimentales se desvían del comportamiento Maxwelliano (semicírculo formado por la línea punteada, ver Fig. 3.3) (Soltero et al., 1996).

Tabla 3.1. Tabla de los tiempos característicos y parámetros estructurales de los sistemas micelares CTAT-NaBr.

R	$\omega_c [1/s]$	$\lambda_0 [s]$	$G_0 [Pa]$	$\tau_{break} [s]$	$\tau_{rep} [s]$	ζ	$\xi [\mu m]$	G''_{min}/G_0	$\bar{L}_c (\text{Å})$
0	1.95	0.512	320	0.158	1.664	0.094	0.023	0.062	5507
1	4.08	0.245	305	0.099	0.606	0.163	0.023	0.083	3989
1.5	4.13	0.242	247	0.079	0.742	0.106	0.025	0.075	4868
1.96	3.93	0.254	225	0.079	0.819	0.096	0.026	0.095	4289
2.38	3.86	0.259	263	0.099	0.677	0.146	0.025	0.082	4358

Los resultados de τ_{break} se muestran en la Tabla 3.1. Una vez obtenido τ_{break} es posible calcular τ_{rep} a través de la relación que involucra a los tiempos de relajamiento, reptación y ruptura $\lambda_0 = (\tau_{break}\tau_{rep})^{1/2}$. El resumen de los cálculos de estos tiempos y de los parámetros estructurales de los sistemas micelares estudiados se listan en la Tabla 3.1.

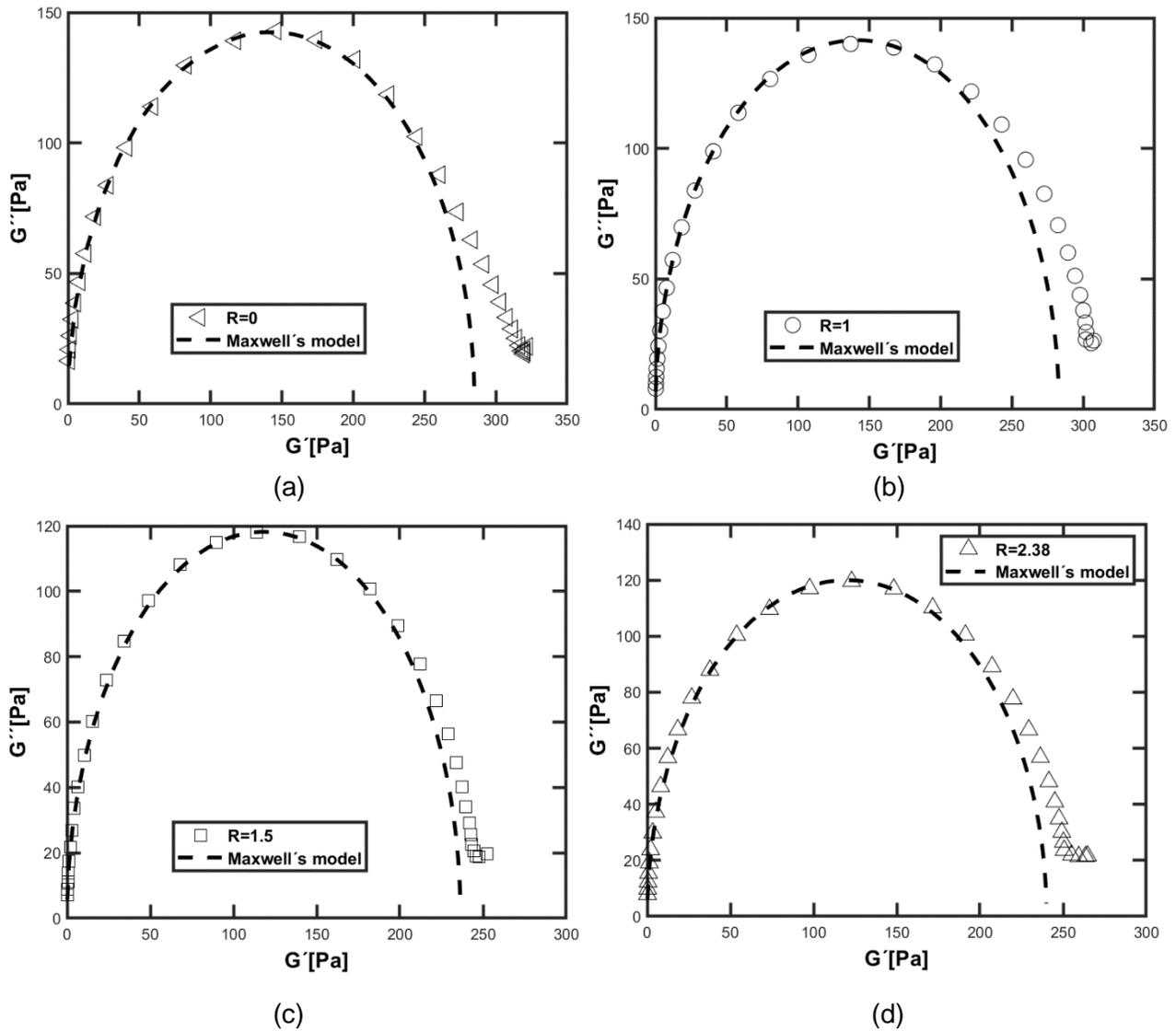


Figura 3.3 Gráficas de Cole-Cole para las muestras de $R=0$, 1, 1.5 y 2.38.

Al observar la relación de Cates ($\zeta = \tau_{break}/\tau_{rep}$) en la Tabla 3.1, notamos que el valor se aproxima a $\zeta \sim 0.1$, lo cual corresponde al límite de rompimiento-formación lento de las micelas (Soltero et al., 1999). Además, este parámetro nos indica que, entre mayor sea, también lo será la desviación del comportamiento Maxwelliano. Esto también se puede observar en las gráficas Cole-Cole, pues las muestras $R = 1$ y $R = 2.38$ son las que más se desvían de dicho comportamiento y las cuales tienen el mayor valor de ζ . La longitud hidrodinámica ξ se calculó a partir de la Ec. (1.4) ($\xi = (k_B T / G_0)^{1/3}$), donde k_B es la

constante de Boltzman y T la temperatura a la cual se realizó el experimento). Al observar ξ se aprecia que el valor de esta longitud cambia muy poco siendo casi constante, es decir, el tamaño de la malla de la red micelar se mantiene en todas las soluciones.

La relación l_e/\bar{L}_c se obtiene de las gráficas Cole-Cole y esta relaciona los módulos G' y G'' a través de la expresión $\frac{G''_{min}}{G_0} = A l_e/\bar{L}_c$, donde G''_{min} es el valor del módulo de pérdida donde se forma el mínimo en las gráficas de Cole-Cole, G_0 es el módulo de almacenamiento a altas frecuencias y A es un parámetro del orden de la unidad (Kern et al., 1994; Soltero et al., 1996). Por último, para calcular la longitud l_e se utilizó la relación $l_e \approx \xi^{5/3}/l_p^{2/3}$, donde l_p es la longitud de persistencia. Al observar los datos de \bar{L}_c se aprecia que, al aumentar la relación de NaBr, la longitud de las micelas disminuye; sin embargo, la longitud hidrodinámica se mantiene casi constante. Esto puede explicarse debido a un fenómeno reportado en otras investigaciones (Fierro et al., 2021; Kadoma & van Egmond, 1997; Kadoma & van Egmond, 1998) en donde se propone que las micelas forman puntos de conexión transitorios que pueden deslizarse a lo largo de la columna vertebral de las micelas. Por lo tanto, estos puntos de conexión transitorios reemplazan los puntos de entrelazamiento de las redes entrelazadas, manteniendo así el tamaño de la malla y reduciendo la viscosidad de estas soluciones (Fierro et al., 2021; Kadoma & van Egmond, 1997; Kadoma & van Egmond 1998). Esto último se ve respaldado por los estudios reológicos en flujo cortante simple de este trabajo, reportados en la Fig. 3.4, donde se pueden observar las comparaciones entre la viscosidad en función de la rapidez de corte y la concentración de NaBr.

Se observa en la Fig. 3.4a que la muestra con $R = 0$ presenta una mayor viscosidad a bajas rapidezces de corte (η_0); sin embargo, no mantiene la estabilidad de la meseta Newtoniana y, a una $\dot{\gamma} \sim 5 \text{ s}^{-1}$, el adelgazamiento comienza a ser más pronunciado. Por otra parte, todas las muestras que contienen NaBr, tienen un valor de η_0 similar, pero su nivel es notablemente menor con respecto a la muestra de $R = 0$, esto debido al mecanismo de red multiconectada mencionado anteriormente. Además, en la Fig. 3.4a se puede apreciar que todas las muestras presentan adelgazamiento al corte. Este fenómeno se debe a que las micelas tipo gusano en un principio se encuentran enredadas y, al llegar a una rapidez de deformación crítica, $\dot{\gamma}_c$, las micelas comienzan a desenredarse y a orientarse en sentido del flujo (Fierro et al., 2021), provocando que la concentración de la solución sea no homogénea, es decir, la solución se vuelve anisotrópica.

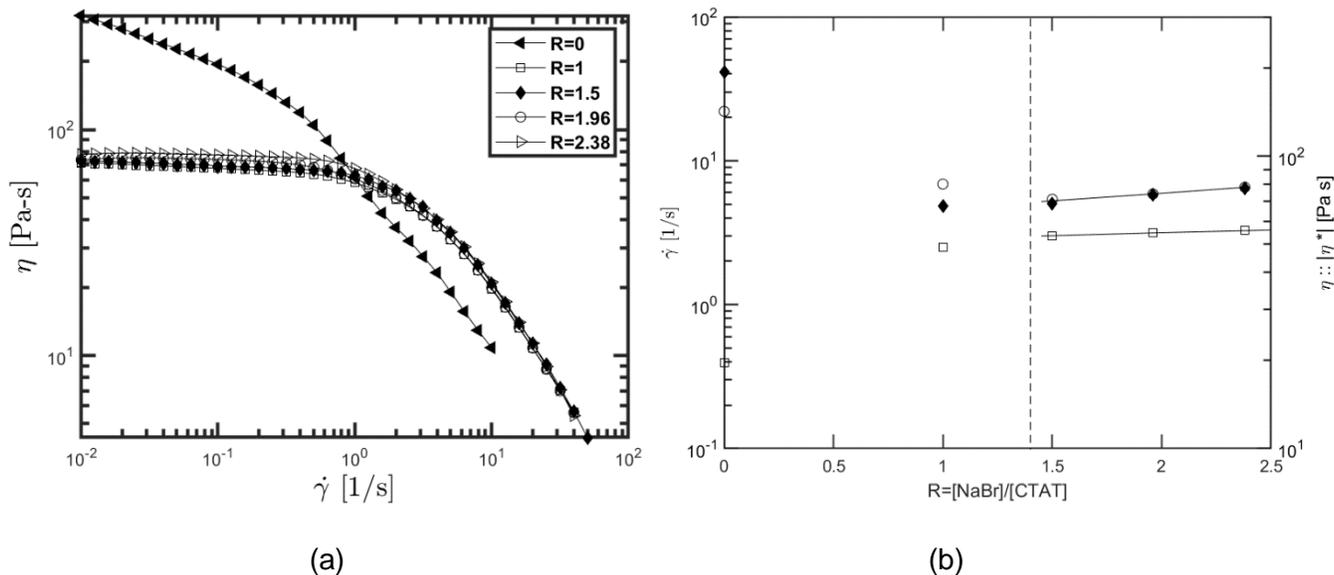


Figura 3.4 (a) Viscosidad vs. rapidez de corte. (b) $\dot{\gamma}_c$ y η_0 en función de la concentración de NaBr. Se observa que para todas las muestras que contienen NaBr la viscosidad disminuye con respecto a la muestra sin NaBr.

La anisotropía de estas soluciones se debe al aumento de las fluctuaciones de concentración, lo cual también se ve aumentado por el incremento en la concentración de NaBr. Esto se confirma en los patrones de dispersión mostrados en la Fig. 3.5.

Al observar la Fig. 3.4b, se aprecia que el adelgazamiento al corte se presenta a una rapidez de corte mayor, es decir, $\dot{\gamma}_c$ es mayor para las muestras que contienen NaBr con respecto a la muestra que no contiene dicha sal. Este hecho sugiere que, al igual que el NaCl, el NaBr provoca que las micelas tipo gusano requieran mayor rapidez de corte para poder desenredarse y orientarse, debido al aumento en la concentración de esta sal, (Fierro et al., 2021). Además, en la Fig. 3.4b se observan dos regiones bien definidas que también se observan en las soluciones de CTAT-NaCl. La primera corresponde a $R < 1.5$, en donde se observa el límite del proceso de rompimiento-formación lento para las micelas. La segunda región corresponde a $1.5 < R < 2.38$, donde el mecanismo de la cinética de las micelas ya es el mecanismo dominante, es decir, en esta región es donde comienza a darse la transición entre la red entrelazada a la red multiconectada (Fierro et al., 2021; Kadoma & van Egmond, 1997).

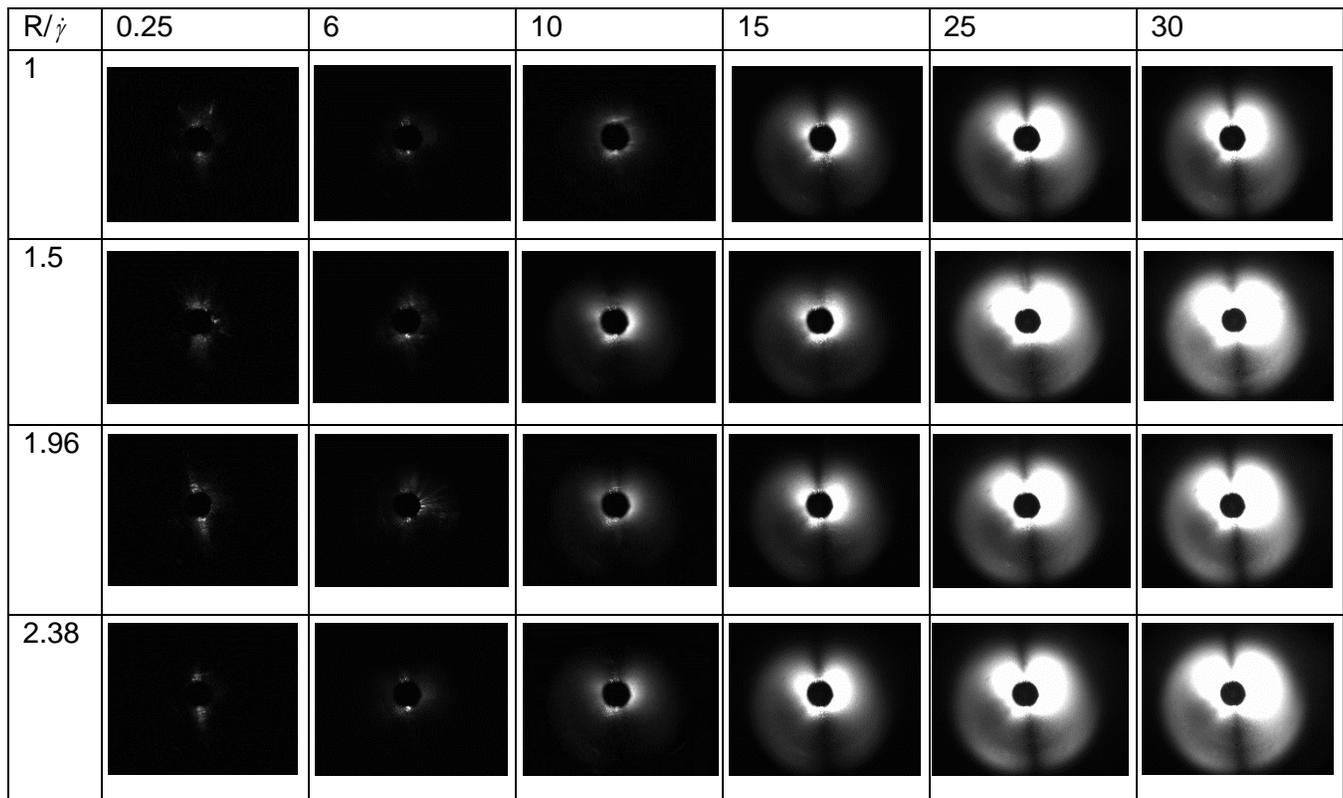
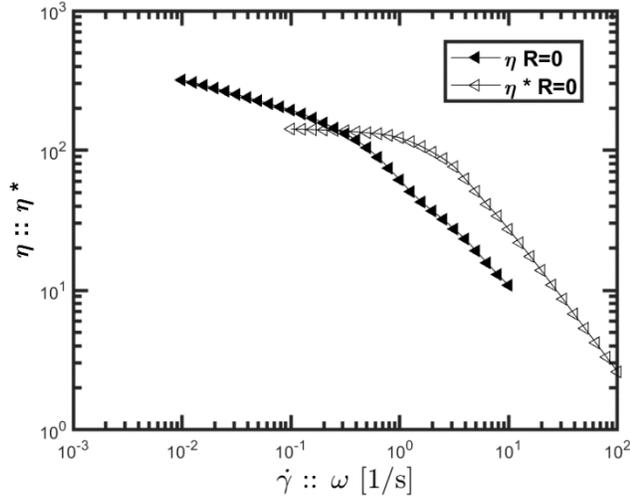


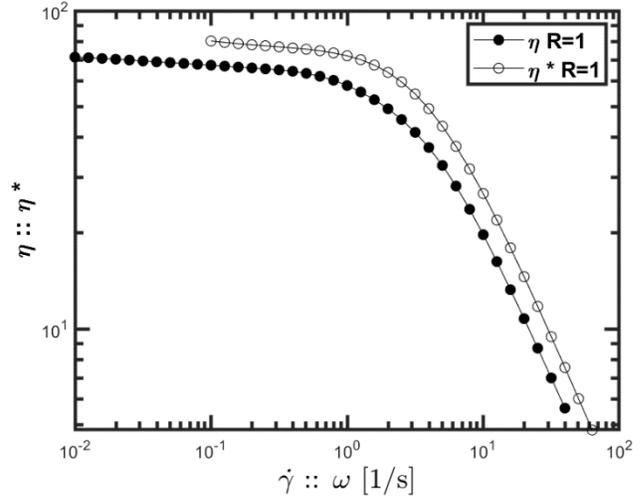
Figura 3.5 Patrones de dispersión de las muestras CTAT-NaBr en función de la rapidez de deformación y la concentración de NaBr.

A diferencia del sistema estudiado por Fierro et al. (2021) (i.e. CTAT-NaCl), en nuestros resultados no podemos apreciar la tercera zona donde la estabilidad de la viscosidad y la rapidez de corte de la región 2 de la Fig. 3.4b comienzan a disminuir.

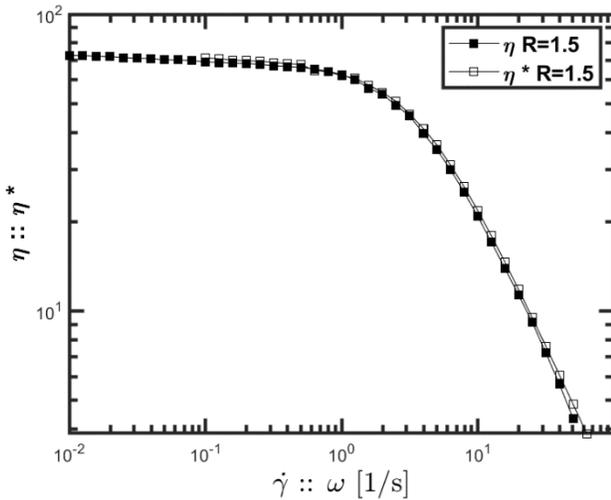
La relación entre las propiedades reológicas lineales y no lineales se han estudiado en diferentes sistemas micelares (Fierro et al., 2021; Fischer et al., 2002; Gouveia & Müller, 2009; Hoffmann et al., 1991; Kadoma & van Egmond, 1997, 1998; Kern et al., 1994; Soltero et al., 1996; Wheeler et al., 1996). Kadoma & van Egmond (1997) encontraron que la regla de Cox Merz deja de cumplirse al aumentar la concentración de salicilato de sodio (NaSal) en las soluciones de CTAB. Por otro lado, Fierro et al. (2021) demuestran que, en las soluciones de CTAT-NaCl, la regla de Cox-Merz se cumple al aumentar la relación de NaCl. Nuestros resultados siguen la misma tendencia que los reportados por Fierro et al. (2021), los cuales se muestran en la Fig. 3.6.



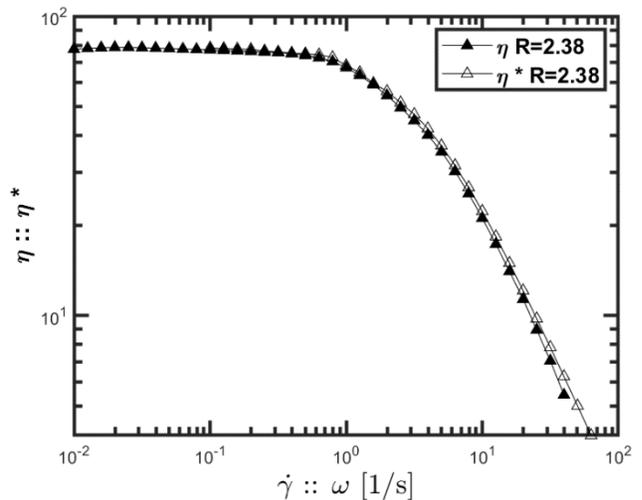
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.6 Comparación entre la viscosidad cortante y la magnitud de la viscosidad compleja para las muestras a diferentes relaciones de NaBr. Se observa que la regla de Cox-Merz se cumple a partir de $R=1.5$.

Como se sabe, la regla de Cox-Merz establece que la viscosidad cortante a bajas rapidezces de deformación y la magnitud de la viscosidad compleja a bajas frecuencias son iguales cuando la rapidez de corte y la frecuencia son las mismas. Para la muestra $R = 0$ (Fig. 3.6a), se puede observar que la regla de Cox-Merz no se cumple, esto concuerda con los resultados de Fierro et al. (2021), donde reportan que, a bajas relaciones de NaCl, no se

cumple esta regla. Para la muestra de $R = 1$ (Fig. 3.6b), se observa que ambas viscosidades se aproximan a la igualdad; sin embargo, todavía se aprecia una diferencia entre ambas, con lo cual se puede decir que, a esta concentración de NaBr, todavía no se cumple esta regla. Por otro lado, los resultados de Fierro et al. (2021) demuestran que, a esta concentración y utilizando NaCl, la regla de Cox-Merz ya se cumple (incluso se alcanza a relaciones molares más bajas, i.e., $R=0.25$). En nuestro sistema se observa que la regla de Cox-Merz se cumple para $R \geq 1.5$ (Figs. 3.4b, 3.6c y d). Manero et al. 2002 explican que la desviación de la regla de Cox-Merz se debe a la diferencia entre los tiempos de relajamiento estructural λ y de relajación de Maxwell λ_∞ a altas rapidezces de deformación; es decir, cuando la relación λ/λ_∞ tiende a la unidad, las viscosidades cortante y compleja serán iguales.

El análisis de los patrones de dispersión (Fig. 3.5) de las soluciones acuosas de CTAT-NaBr obtenidas a través de SALS, demuestran la influencia que tiene la concentración de NaBr y la rapidez de corte en la formación de los patrones de dispersión en forma de “mariposa”. Como se observa en la Fig. 3.5, el incremento en la concentración de NaBr y de $\dot{\gamma}$ provoca una mayor dispersión en las soluciones. Estos patrones reflejan el acoplamiento de la concentración con el flujo, en donde podemos observar las “alas de mariposa” ubicadas a lo largo de la dirección del flujo, las cuales son reflejo de las fluctuaciones de concentración aumentadas, y, además, se aprecia una raya negra a lo largo de la dirección de la vorticidad, que evidencian las fluctuaciones de concentración suprimidas (Fierro et al., 2021). Al observar la Fig. 3.5 se aprecia que, a una $\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$, ninguna de las muestras exhibe dispersión, mientras que, por encima de esta rapidez de corte, todas las muestras comienzan a exhibir el patrón característico de “mariposa”. Al igual que las soluciones de NaCl estudiadas por Fierro et al. (2021), nuestros resultados muestran que la solución de CTAT-NaBr exhibe los patrones de dispersión cuando la muestra ya se encuentra en la zona de adelgazamiento. En la Fig. 3.7 se muestran las gráficas de las intensidades del factor de estructura en función del vector de dispersión normalizado.

Las intensidades del factor de estructura normalizado (mostradas en las Figs. 3.7, 3.8 y 3.9) obtenidas, permiten un análisis más profundo entre las transiciones estructurales que experimentan las micelas tipo gusano, al ser sometidas a una orientación inducida por el flujo y las fluctuaciones de concentración. Esto debido a que la dispersión en un medio está asociada con los cambios morfológicos que experimenta el fluido. En la Fig. 3.7, se observa

el factor de estructura adimensional en función de la concentración de NaBr a una $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. Aquí, uno de los parámetros de interés es la magnitud del denominador vector de dispersión característico, q^* , el cual está asociado a la longitud “mágica”, $l_m \sim q^{*-1}$. Nuestros resultados muestran que para todas las muestras con $R \geq 1$, q^* se encuentra en un rango de $1.75 < q^* < 1.85 \mu\text{m}$ para una $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. Como lo demuestran Fierro et al. (2021), estos vectores característicos (q^*) experimentales no se pueden obtener a través de la teoría HFMO-DE ($q^* = (1/\lambda_0 D)^{1/2}$), lo cual es evidencia de que el mecanismo que gobierna el relajamiento del esfuerzo ya no es la reptación, sino la ruptura y formación de las micelas.

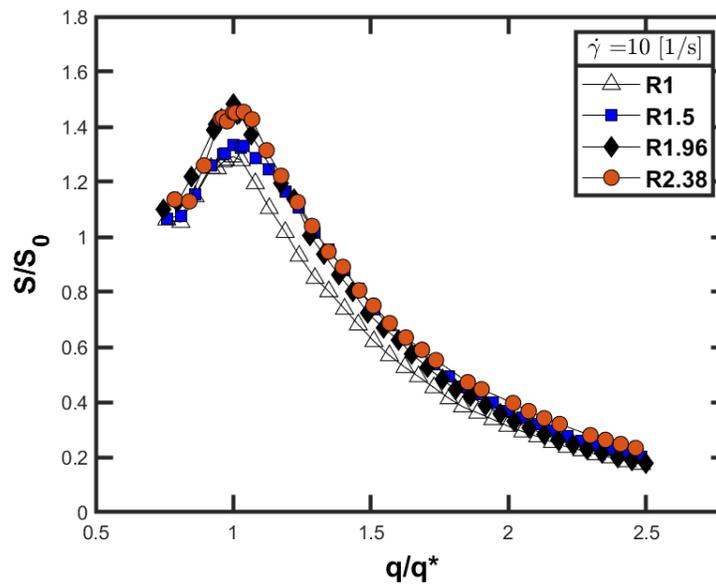


Figura 3.7 Intensidad del factor de estructura en función de la concentración de NaBr y de la rapidez de corte, para $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

Por otra parte, al analizar la influencia de la rapidez de corte en cada una de las muestras, notamos que para la región 1, observada en la Fig. 3.4b, existe un aumento en la intensidad de luz dispersada al incrementar la rapidez de corte y la concentración de NaBr. Este aumento de la intensidad se observa en los patrones de la Fig. 3.5, como una ampliación del “ala de la mariposa”. Esto también se observa en la Fig. 3.8 con la aparición de un segundo pico en la intensidad del factor de estructura. La ampliación del “ala de la mariposa” se hace evidente a una $\dot{\gamma} = 40 \text{ s}^{-1}$ y un vector de dispersión $q \sim 5 \mu\text{m}^{-1}$ para las muestras de R=1 y R=1.5 (Fig. 3.8).

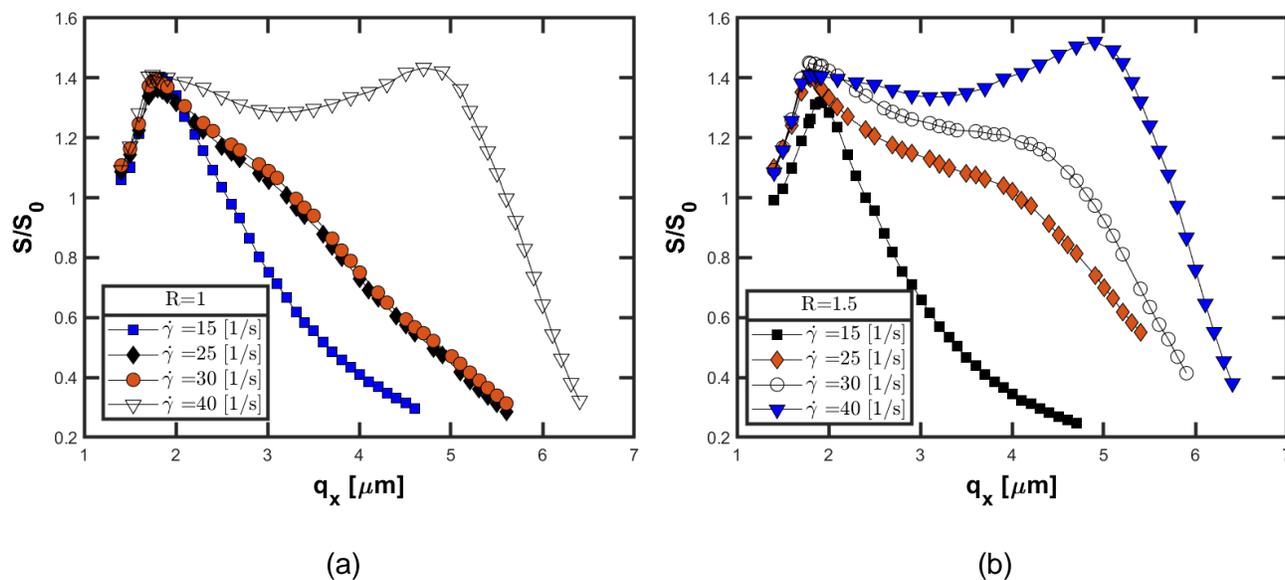


Figura 3.8 Factor de estructura adimensional en función del vector de dispersión para las muestras de $R=1$ y $R=1.5$ en un rango de rapidez de corte de 15 a 40 s^{-1} . Se observa que el aumento de la concentración de NaBr y la rapidez de deformación incrementan la intensidad de luz dispersada, lo cual está asociado con el incremento de la amplitud del ala del patrón de mariposa.

Este aumento de la intensidad de luz dispersada es consecuencia del crecimiento de las fluctuaciones de concentración, debido al cambio morfológico que experimenta el fluido al ser deformado. Para la región 2 observada en la Fig. 3.4b, se aprecia que, a altas rapidezces de corte, las alas de mariposa comienzan a decrecer ligeramente. Esto se observa con mayor claridad en la Fig. 3.9, en donde la intensidad de dispersión del segundo pico disminuye a una $\dot{\gamma} = 40 \text{ s}^{-1}$ y $q \sim 5 \mu\text{m}^{-1}$. Este fenómeno también ha sido observado en otras investigaciones, como las que realizaron Kadoma & van Egmond (1997) y Fierro et al. (2021). En su estudio, Kadoma & van Egmond (1997) reportan que las micelas tipo gusano formadas por CTAB (bromuro de cetil trimetil amonio) en presencia de una sal orgánica (salicilato de sodio, NaSal) también presentan patrones en forma de mariposa para un rango de concentración de NaSal de $\Psi \leq 4$ (aquí Ψ representa la relación molar $[\text{NaSal}]/[\text{CTAB}]$). Sin embargo, a concentraciones de NaSal más altas ($5 \leq \Psi \leq 6$), las alas de mariposa comienzan a aplastarse, provocando la aparición de un patrón simétrico de 4 lóbulos, que también es conocido como “patrón de tulipán” (Kadoma & van Egmond, 1997). A concentraciones de sal aún mayores ($7 < \Psi < 10$), aparece un patrón simétrico de 2 lóbulos (semejante a una hélice) orientado en la dirección de la vorticidad.

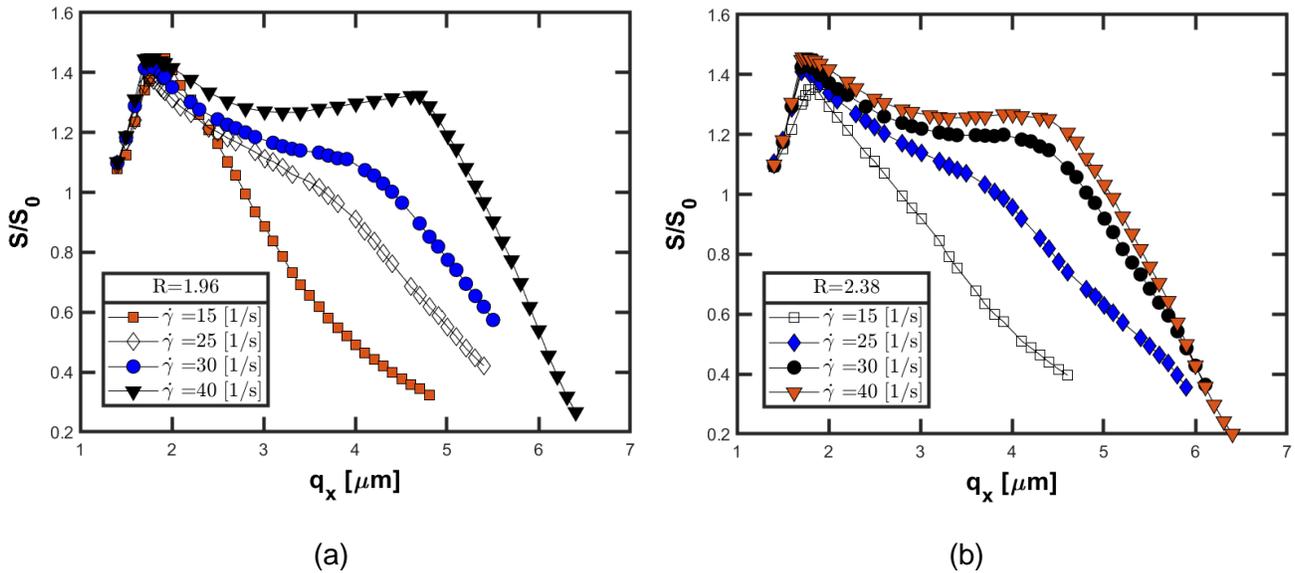


Figura 3.9 Factor de estructura adimensional en función del vector de dispersión para las muestras de $R=1.96$ y $R=2.38$, en un rango de rapidez de corte de 15 a 40 s^{-1} . Se observa que a estas concentraciones de NaBr la intensidad de luz dispersada comienza a disminuir, lo cual se asocia con el estrechamiento de las alas del patrón de mariposa, indicando que este patrón comienza a evolucionar al patrón de tulipán, es decir, las micelas comienzan a orientarse en sentido del flujo.

Kadoma & van Egmond (1997) explican que la aparición de estos patrones simétricos (cuatro y dos lóbulos) se deben a que las cadenas de las micelas se alinean con el flujo. Estas observaciones hechas por Kadoma & van Egmond (1997) concuerdan con el modelo propuesto de Porte et al. (1980), donde las micelas evolucionan de una red entrelazada a una multiconectada a medida que aumenta la concentración de sal. Por su parte, Fierro et al. (2021) demuestran que las micelas tipo gusano formadas por CTAT-NaCl no alcanzan a exhibir los patrones de tulipán, ni los de hélice que reportan Kadoma & van Egmond (1997). No obstante, los patrones de mariposa de este sistema comienzan a estrecharse, lo cual es indicio de que este sistema comienza a evolucionar al patrón de tulipán. Los resultados encontrados en nuestra investigación son similares a los que reporta Fierro et al. (2021). Primero encontramos que al igual que en el caso del NaCl, el incremento de la concentración del NaBr y la rapidez de corte aumentan la intensidad de la luz dispersada, provocando un crecimiento en el ala del patrón de mariposa. Posteriormente, el ala del patrón de mariposa comienza a estrecharse, indicando el comienzo de la orientación de las micelas en dirección del flujo, y mostrando que el patrón comienza a evolucionar a un patrón de tulipán, el cual no se pudo observar debido al rango de rapidez de corte estudiado.

3.2 Análisis de Resultados

Debido a las similitudes entre los resultados experimentales reportados por Fierro et al. (2021) y nuestra investigación, hacemos una breve comparación de los sistemas micelares. En general el sistema CTAT-NaBr (presente trabajo) parece tener un comportamiento similar al sistema CTAT-NaCl (Fierro et al., (2021)). Esto puede deberse a la naturaleza química semejante de las sales utilizadas, que implican contraiones de la misma familia (cloruro y bromuro), dando como resultado que tengan un comportamiento reológico semejante. Es decir, el comportamiento en flujo cortante simple para ambos sistemas micelares es de adelgazamiento al corte. Evidenciando una notoria disminución de la viscosidad al aumentar la concentración de las sales inorgánicas utilizadas, y mostrando patrones de dispersión en forma de mariposa cuando el fluido se encuentra en la zona de adelgazamiento. Sin embargo, cabe resaltar que el ion bromuro parece desplazar algunos de los fenómenos reportados en el sistema CTAT-NaCl. Por ejemplo, en los patrones de dispersión reportados por Fierro et al. (2021), se observa que, para $R \geq 0.16$ y una $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$, las muestras ya exhiben dispersión, empezando a formar los patrones de mariposa, mientras que, para nuestro sistema de estudio, los patrones son notorios hasta una $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. Esto implica que las micelas del sistema CTAT-NaBr necesitan una mayor rapidez de corte para empezar a orientarse, en consecuencia, la $\dot{\gamma}_c$ a la cual comienzan a adelgazar al corte también debe ser mayor. Esto se puede confirmar al observar los datos de la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Comparación de $\dot{\gamma}_c$ y ω_c para los sistemas micelares CTAT-NaCl y CTAT-NaBr

Datos CTAT-NaCl			Datos CTAT-NaBr		
R	$\dot{\gamma}_c$ [1/s]	ω_c [rad/s]	R	$\dot{\gamma}_c$	ω_c [rad/s]
1	2.2	2.85	1	3.16	4.08
1.5	3	3.57	1.5	4	4.13
2	3.1	3.57	1.96	3.7	3.93

Además, también existe un desplazamiento en los vectores de dispersión característicos. Fierro et al. (2021) reportan que q^* se encuentra en un rango de $1.6 < q^* < 1.8 \mu m$, mientras que para el sistema CTAT-NaBr, el rango del vector de dispersión característico está ligeramente desplazado en el rango $1.75 < q^* < 1.85 \mu m$.

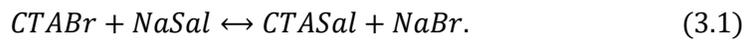
Además de estos desplazamientos en flujo cortante simple, también son evidentes ciertos desplazamientos en flujo oscilatorio de baja amplitud. Esto se observa en los tiempos de relajamiento de Maxwell mostrados en la Tabla 3.2. Estos resultados muestran que las micelas de la solución CTAT-NaBr, requieren una mayor frecuencia para que el cruce de los módulos de almacenamiento y pérdida se igualen. En consecuencia, el tiempo de relajamiento de Maxwell será menor en el sistema CTAT-NaBr.

Los parámetros estructurales reportados en la Tabla 3.1 muestran una disminución de la longitud promedio de las micelas; sin embargo, la longitud hidrodinámica, ξ , parece no verse modificada significativamente. Estos resultados son congruentes con los datos reportados por Kadoma & van Egmond (1997) y Fierro et al. 2021, donde los sistemas estudiados en estos trabajos se ajustan al modelo de Porte (Kadoma & van Egmond, 1997). Este modelo, como ya se ha mencionado, implica que las redes de micelas tipo gusano evolucionan su estructura, pasando de una red entrelazada a una multi-conectada, debido al exceso de sal presente en la solución. Este mecanismo de red multi-conectada, permitiría que los puntos de entrelazamiento se conviertan en puntos de deslizamiento, a lo largo de toda la cadena de la micela, provocando que la solución disminuya su viscosidad (como se puede observar en la Fig. 3.4) pero manteniendo una estabilidad en la longitud hidrodinámica de la solución y, en consecuencia, el módulo elástico no varíe demasiado. El deslizamiento a lo largo de la cadena también provoca un aumento en la difusión; es decir, los enlaces de entrelazamiento son transitorios y de vida útil corta.

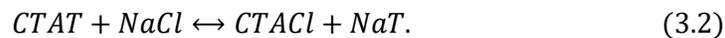
Al comparar los resultados de las pruebas de flujo cortante simple y flujo oscilatorio observamos que, al igual que el sistema CTAT-NaCl, las soluciones estudiadas muestran un cumplimiento de la regla de Cox-Merz al incrementar la concentración de NaBr (Fig. 3.6). Sin embargo, también notamos que existe un desplazamiento en este comportamiento, ya que, para el sistema estudiado por Fierro et al. (2021), la regla de Cox-Merz se cumple a partir de $R \geq 0.25$, mientras que para nuestro sistema se cumple a $R \geq 1.5$.

El cumplimiento de la regla de Cox-Merz implica que el proceso de reconstrucción micelar ocurre durante una escala de tiempo más corta que la del flujo y, por lo tanto, la estructura se recupera más rápido que la ruptura de la red elástica inducida por el flujo. Esta es la razón por la cual la curva SAOS (viscosidad compleja en función de la frecuencia) coincide con la curva de flujo cortante simple a altas concentraciones de sal (Fierro et al. 2021).

Kadoma & van Egmond (1997) sugieren en su estudio que los altos contenidos de sal en el sistema micelar (CTABr-NaSal, bromuro de cetil trimetil amonio-salicilato de sodio), provocan que se alcance el siguiente equilibrio:



Como se observa, este equilibrio produce CTASal (Salicilato de cetil trimetil amonio), que también genera micelas multiconectadas (Fierro et al. 2021) y donde la regla de Cox-Merz no se cumple. Al igual que Kadoma & van Egmond (1997), Fierro et al. (2021) proponen que, para el sistema de su estudio, el equilibrio que se alcanza es:



Aquí, el equilibrio genera CTACl, (Cloruro de cetil trimetil amonio) y en ambos casos los tiempos de relajamiento y la viscosidad disminuyen, debido al proceso de red multi conectada descrito anteriormente. Sin embargo, para el sistema de Fierro et al. (2021) sí se observa el cumplimiento de la regla de Cox-Merz. Fierro et al. (2021) proponen que esto se debe a las altas concentraciones de NaCl en la solución, provocando que la cinética de ruptura rápida domine; es decir, el tiempo de ruptura y formación es más rápido que el tiempo característico del flujo. Esto es similar al proceso de red transitoria de vida corta propuesta por Kadoma & van Egmond (1997).

Siguiendo la analogía del equilibrio de Kadoma & van Egmond (1997), y Fierro et al. (2021), podemos sugerir que en nuestro sistema de estudio se obtiene CTAB en el equilibrio:



Esto es congruente con las observaciones durante la preparación de las muestras, ya que, cuando las muestras con mayor concentración de NaBr se dejaban en reposo a temperatura ambiente, comenzaban a mostrar precipitación. Como se sabe, las muestras de CTAB deben mantenerse por encima de los 30°C para evitar que precipiten. Estas observaciones en la preparación de las muestras sugieren que se estaría formando CTAB.

Los patrones de dispersión de los sistemas CTAT-NaCl y CTAT-NaBr también mostraron similitudes y diferencias. En general presentan un ensanchamiento de las "alas de mariposa", relacionado con el crecimiento de las fluctuaciones de concentración a una concentración de sal y rapidez de corte dadas (Fierro et al., 2021). Ambos sistemas también presentan una reducción en el ala de la mariposa a lo largo de la dirección del flujo. Sin embargo, la aparición de los patrones de dispersión se retrasa en el sistema que contiene NaBr, apareciendo hasta una rapidez de corte de $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, mientras que en el sistema de Fierro et al. (2021) aparecen a $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$. Para el rango de rapidez de deformación estudiadas, no se observó la orientación completa de las micelas. En cambio, vemos la etapa inicial para la evolución de las estructuras al patrón de tulipán (Kadoma & van Egmond, 1997; Fierro et al., 2021).

Las comparaciones entre los sistemas CTAT-NaCl y CTAT-NaBr, muestran una diferencia significativa en la concentración de las sales necesarias para cumplir con la regla de Cox-Merz. Esto nos hace pensar que la naturaleza de los iones está ligada a esta diferencia, ya que, como sabemos, las micelas tipo gusano experimentan un mayor crecimiento al agregar sales. Esto se debe a que los iones como el cloruro se infiltran entre las tapas terminales de las micelas, lo cual es equivalente a aumentar la energía terminal de los extremos de la cadena, dando como resultado una mayor interacción entre otras cadenas y, en consecuencia, un mayor crecimiento. Debido a la naturaleza del ion bromuro, al ser un ion más grande y menos electronegativo, la infiltración entre las tapas terminales de las micelas puede ser menos eficiente, teniendo como consecuencia, que se requiera una mayor concentración de esta sal para poder tener el mismo efecto que el ion cloruro. Habría que realizar los experimentos correspondientes utilizando un ion más pequeño como, por ejemplo, el ion fluoruro, para comprobar que el tamaño del ion es el que influye en los desplazamientos de los fenómenos observados en el trabajo de Fierro et al. (2021) y nuestros resultados.

Capítulo 4. Conclusiones

En este trabajo mostramos estudios experimentales del factor de estructura de soluciones micelares de CTAT en presencia de NaBr, bajo flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud (SAOS). En general, encontramos que este sistema micelar se comporta de manera similar al sistema estudiado por Fierro et al. (2021), con sus respectivas diferencias. Los resultados de SAOS muestran que las soluciones micelares se comportan como fluidos Maxwellianos a bajas frecuencias, y, al aumentar la frecuencia, se alejan de dicho comportamiento, asemejándose más a un fluido de Jeffreys. Además, se encontró que el tiempo de relajamiento de las muestras disminuye al aumentar la concentración de sal, al igual que el sistema CTAT-NaCl. Ambos sistemas (CTAT-NaBr y CTAT-NaCl), presentan un comportamiento de adelgazamiento al corte en flujo cortante simple, así como un decremento de la magnitud de la viscosidad a bajas rapidezces de deformación, cuando la concentración de sal aumenta. Esto sugiere que las micelas están en el régimen de ruptura rápida, donde el tiempo ruptura-formación es más rápido que el tiempo característico del flujo.

Otra similitud encontrada en los sistemas micelares fue el aumento de las fluctuaciones de concentración, al incrementar la concentración de la sal inorgánica y la rapidez de deformación. Este aumento en las fluctuaciones de concentraciones se observó como un incremento de la intensidad de luz dispersada en las pruebas reo-ópticas. Sin embargo, se observó que existe un desplazamiento en la aparición de los patrones de dispersión en el sistema CTAT-NaBr. Encontramos que para este sistema se requiere una $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ para empezar a notar los patrones en forma de mariposa, mientras que para el sistema de Fierro et al. (2021) se requiere $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$. Otros desplazamientos también fueron observados, por ejemplo, en el caso de flujo cortante simple encontramos que $\dot{\gamma}_c$ es mayor para las soluciones de NaBr. Algo similar sucede en la prueba de SAOS, en donde encontramos que la frecuencia a la que se igualan los módulos elástico y viscoso también incrementa con respecto a las muestras de CTAT-NaCl.

Finalmente, las comparaciones de las viscosidades en flujo cortante y flujo oscilatorio muestran un cumplimiento de la regla de Cox Merz, el cual se da a una $R=1.5$ para el ion bromuro, mientras que en el estudio de Fierro et al. (2021), con el ion cloruro, esta regla se cumple a una $R=0.25$. Esta diferencia de concentración en las sales utilizadas para cumplir con la regla de Cox-Merz, nos hace pensar que la naturaleza de los iones está desempeñando un papel fundamental en el desplazamiento de los fenómenos observados, tanto en flujo cortante simple como en SAOS. Este hallazgo sugiere que el ion bromuro produce un filtrado menos eficiente entre las “cabezas” del surfactante, teniendo como consecuencia que se requiera una mayor concentración de esta sal para poder tener el mismo efecto que el ion cloruro. Proponemos realizar los estudios reo-ópticos del sistema CTAT-NaF, para corroborar nuestra hipótesis de que el tamaño del ion de las sales inorgánica está desempeñando un papel fundamental en la reología de las micelas formadas por CTAT. En caso de realizar este experimento esperaríamos que el ion fluoruro tenga el efecto contrario al ion bromuro; es decir, se esperaría que los patrones de dispersión del sistema CTAT-NaF fueran notorios a rapidezces de corte menores que el sistema con NaBr, e, incluso, que el sistema con NaCl, también se esperaría que la relación R a la que se cumple la regla de Cox-Merz fuese menor que la del sistema CTAT-NaCl.

4.1 Trabajo Futuro

Los trabajos derivados de esta investigación pueden tener vertientes tanto experimentales como teóricas. Desde el punto de vista experimental proponemos completar la serie de experimentos de este trabajo, utilizando una sal con un ion más pequeño que el cloruro y el bromuro, para corroborar nuestra hipótesis de que la sal NaF disminuirá la relación molar para el cumplimiento de la regla de Cox-Mer, y promoverá la aparición de los patrones de dispersión a una rapidez de deformación menor que los dos sistemas previos. Por otra parte, se pueden realizar experimentos de otros sistemas micelares, como por ejemplo el CTAB, CPBr y CPCI. Además, se extenderán los experimentos de las soluciones de CTAT-NaBr analizando la variación de variables como la temperatura y la acidez, y su repercusión en las propiedades reológicas y ópticas de estas soluciones.

Por el lado de la teoría, buscamos predecir los patrones de dispersión de los sistemas micelares en el plano flujo-vorticidad, al resolver el sistema de ecuaciones derivado del

acoplamiento entre la teoría HFMO con el modelo BMP desarrollado por Fierro et al. (2021). Es decir, buscamos mejorar las predicciones del factor de estructura reportados en este trabajo, al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales completo sin simplificarlo. Esto permitiría una comparación más precisa de los patrones teóricos y experimentales.

Referencias

- Bandyopadhyay, R., & Sood, A. K. (2003). Effect of screening of intermicellar interactions on the linear and nonlinear rheology of a viscoelastic gel. *Langmuir*, 19(8), 3121–3127.
- Bautista, F., de Santos, J. M., Puig, J. E., & Manero, O. (1999). Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I. The model. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 80(2–3), 93–113.
- Berret, J.F. (1997). Transient Rheology of Wormlike Micelles. *Langmuir*, 7463(96), 2227–2234.
- Berret, J.F. (2006). Chapter 19 Rheology of wormlike micelles: Equilibrium properties and shear. *Rheology*, 667–720.
- Berret, J.F., Roux, D. C., & Porte, G. (1994). Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear. *Journal de Physique II*, 4(8), 1261–1279.
- Brochard, F., & de Gennes, P. G. (1977). Dynamical Scaling for Polymers in Theta Solvents. In *Izu. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* (Vol. 10, Issue 5).
- Cates, M. E. (1987). Reptation of Living Polymers: Dynamics. *Macromolecules*, 20(9), 2289–2296.
- Cates, M. E., & Candau, S. J. (1990). Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(33), 6869–6892.
- Chapra, S. C. (2012). *Applied Numerical Methods with Matlab for Engineers and Scientists* (3rd ed.). McGraw-Hill.
- Chapra, S. C., & Canale, R. P. (2007). *Métodos Numéricos para Ingenieros*. In *BMC Public Health* (5th ed.). McGraw-Hill.
- Cromer, M., Fredrickson, G. H., & Gary Leal, L. (2017). Concentration fluctuations in polymer solutions under mixed flow. *Journal of Rheology*, 61(4), 711–730.
- Cromer, M., Fredrickson, G. H., & Leal, L. G. (2014). A study of shear banding in polymer solutions. *Physics of Fluids*, 26(6).
- de Andrade Lima, L. R. P., & Rey, A. D. (2006). Pulsatile flows of Leslie-Ericksen liquid crystals. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 135(1), 32–45.
- Doi, M., & Edwards, S. F. (1986). *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press.

- Doi, M., & Onuki, A. (1992). Dynamic coupling between stress and composition in polymer solutions and blends. *Journal de Physique II*, 1631–1656.
- Dreiss, C. A. (2007). Wormlike micelles: Where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques. *Soft Matter*, 3(8), 956–970.
- Fierro, C., Medina-Torres, L., Bautista, F., Herrera-Valencia, E. E., Calderas, F., & Manero, O. (2021). The structure factor in flowing wormlike micellar solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 289, 104469.
- Fierro-Castro, C. (2020). Reología de fluidos complejos: Patrones de dispersión de luz producidos por el flujo de surfactantes viscoelásticos. Universidad Nacional Autónoma de México [Tesis de Maestría].
- Fischer, P., Wheeler, E. K., Fuller, G. G., Fischer, P., Wheeler, E. K., Fuller, G. G., & Zürich, Z. (2002). Shear-banding structure orientated in the vorticity direction observed for equimolar micellar solution. In *Rheol Acta* (Vol. 41). Springer-Verlag.
- Gouveia, L. M., & Müller, A. J. (2009). The effect of NaCl addition on the rheological behavior of cetyltrimethylammonium p-toluenesulfonate (CTAT) aqueous solutions and their mixtures with hydrophobically modified polyacrylamide aqueous solutions. *Rheologica Acta*, 48(2), 163–175.
- Granek, R., & Cates, M. E. (1992). Stress relaxation in living polymers: Results from a Poisson renewal model. *The Journal of Chemical Physics*, 96(6), 4758–4767.
- Helfand, E., & Fredrickson, G. H. (1989). Large fluctuations in polymer solutions under shear. *Physical Review Letters*, 62, 2468–2471.
- Hoffmann, H., Hofmann, S., Rauscherl, A., & Kalus, J. (1991). *Shear-induced transitions in micellar solutions*.
- Ji, H., & Helfand, E. (1995). Concentration Fluctuations in Sheared Polymer Solutions. *Macromolecules*, 28(11), 3869–3880.
- Jindal, V. K., Kalus, J., Pils, H., Hoffman, H., & Lindner, P. (1990). Dynamic small-angle neutron scattering study of rodlike micelles. *J. Phys. Chem.*, 94, 3129–3138.
- Kadoma, I. A., & van Egmond, J. W. (1997). Shear-enhanced orientation and concentration fluctuations in wormlike micelles: Effect of salt. *Langmuir*, 13(17), 4551–4561.
- Kadoma, I. A., & van Egmond, J. W. (1998). *Flow-Induced Nematic String Phase in Semidilute Wormlike Micelle Solutions*.
- Kadoma, I. A., Ylitalo, C., van Egmond, J. W., Kadoma, I. A., Ylitalo, C., & van Egmond, W. (1997). Structural transitions in wormlike micelles. In *Rheol Acta* (Vol. 36).
- Kahaner, D., Moler, C., & Nash, S. (1989). *Numerical methods and software*. Prentice Hall.
- Kern, F., Lequeux, F., Zana, R., & Candau, S. J. (1994). Dynamical Properties of Salt-Free Viscoelastic Micellar Solutions. *Langmuir*, 10(6), 1714–1723.

- Khatory, A., Lequeux, F., Kern, F., & Candau, S. J. (1993). Linear and Nonlinear Viscoelasticity of Semidilute Solutions of Wormlike Micelles at High Salt Content. In *Langmuir* (Vol. 9).
- Larson, R. G. (2012). The lengths of thread-like micelles inferred from rheology. *Journal of Rheology*, 56(6), 1363–1374.
- Macías, E. R., Bautista, F., Pérez-López, J. H., Schulz, P. C., Gradzielski, M., Manero, O., Puig, J. E., & Escalante, J. I. (2011). Effect of ionic strength on rheological behavior of polymer-like cetyltrimethylammonium tosylate micellar solutions. *Soft Matter*, 7(5), 2094–2102.
- Manero, O., Bautista, F., Soltero, J. F. A., & Puig, J. E. (2002). Dynamics of worm-like micelles: The Cox-Merz rule. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 106(1), 1–15.
- Messenger, R., Ott, A., Chatenay, D., Urbach, W., & Langevin, D. (1988). *Are Giant Micelles Living Polymers?* (Vol. 4).
- Miller, E., & Rothstein, J. P. (2007). Transient evolution of shear-banding wormlike micellar solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 143(1), 22–37.
- Milner, S. T. (1993). Dynamical theory of concentration fluctuations in polymer solutions under shear. *Physical Review E*, 48(5), 3674–3691.
- Moreno, L., Calderas, F., Sanchez-Olivares, G., Medina-Torres, L., Sanchez-Solis, A., & Manero, O. (2015). Effect of cholesterol and triglycerides levels on the rheological behavior of human blood. *Korea Australia Rheology Journal*, 27(1), 1–10.
- Müller, A. J., Torres, M. F., & Sáez, A. E. (2004). Effect of the flow field on the rheological behavior of aqueous cetyltrimethylammonium p-toluenesulfonate solutions. *Langmuir*, 20(10), 3838–3841.
- Pal, A., Mary, R., & Raghunathan, V. A. (2012). Phase behavior of the cetyltrimethylammonium tosylate (CTAT)-water system. *Journal of Molecular Liquids*, 174, 48–51.
- Pine, D. J., & Dixon, P. K. (1991). Enhanced Concentration Fluctuations in Polymer Solutions under Shear Flow. (Vol. 66).
- Porte, G., Appeil, J., & Poggil, Y. (1980). Experimental Investigations on the Flexibility of Elongated Cetylpyridinium Bromide Micelles. In *J. Phys. Chem* (Vol. 84).
- Rehage, H., & Hoffmann, H. (1988). Rheological properties of viscoelastic surfactant systems. *Journal of Physical Chemistry*, 92(16), 4712–4719.
- Rehage, H., & Hoffmann, H. (1991). Viscoelastic surfactant solutions: Model systems for rheological research. *Molecular Physics*, 74(5), 933–973.
- Romero-Ureña, M. (2019). Propuesta de un modelo reológico exponencial y sus predicciones en flujo cortante simple y flujo oscilatorio de baja amplitud. Universidad Nacional Autónoma de México [Tesis de Licenciatura].

- Saito, S., Takenaka, M., Toyoda, N., & Hashimoto, T. (2001). Structure factor of semidilute polymer solution under continuous shear flow: Numerical analysis of a two-fluid model and comparison with experiments. *Macromolecules*, 34(18), 6461–6473.
- Schubert, B. A., Kaler, E. W., & Wagner, N. J. (2003). The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles. *Langmuir*, 19(10), 4079–4089.
- Soltero, J. F. A., Bautista, F., Puig, J. E., & Manero, O. (1999). *Rheology of Cetyltrimethylammonium*. 9, 1604–1612.
- Soltero, J. F. A., Puig, J. E., & Manero, O. (1996). *Rheology of the Cetyltrimethylammonium Tosilate-Water System. 2. Linear Viscoelastic Regime*.
- TA Instruments. (2013). *Getting Started Guide DHR Series and AR Series*.
- Torres, M. F., González, J. M., Rojas, M. R., Müller, A. J., Sáez, A. E., Löf, D., & Schillén, K. (2007). Effect of ionic strength on the rheological behavior of aqueous cetyltrimethylammonium p-toluene sulfonate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(1), 221–228.
- Wheeler, E. K., Izu, P., & Fuller, G. G. (1996). Structure and rheology of wormlike micelles. In *Rheol Acta* (Vol. 35).
- Yang, J. (2002). Viscoelastic wormlike micelles and their applications. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7(5–6), 276–281.