



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

MODELADO MATEMÁTICO DE LA RESPUESTA DE FLUIDOS TIXO-  
VISCOELASTOPLÁSTICOS EN DEFORMACIONES OSCILATORIAS

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

PRESENTA:  
MICHELLE FIGUEROA LANDETA

TUTOR PRINCIPAL  
DR. JOSÉ ESTEBAN LÓPEZ AGUILAR, FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

CIUDAD DE MÉXICO

AGOSTO 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.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DR. OCTAVIO MANERO BRITO  
Secretario: DR. ALBERTO ROSAS ABURTO  
1 er. Vocal: DR. JOSÉ ESTEBAN LÓPEZ AGUILAR  
2 do. Vocal: DR. FEDERICO MÉNDEZ LAVIELLE  
3 er. Vocal: DR. ALBERTO TECANTE CORONEL

Lugar donde se realizó la tesis: FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO D

**TUTOR DE TESIS:**

DR. JOSÉ ESTEBAN LÓPEZ AGUILAR

---

**FIRMA**

---

## Resumen

En este trabajo se desarrolló un algoritmo computacional para el modelado matemático de fluidos tixotrópicos-viscoelastoplásticos, utilizando variantes de la familia de ecuaciones constitutivas de Bautista-Manero. Se propuso e implementó una metodología para interpretar y clasificar la respuesta de fluidos complejos a deformaciones cortantes oscilatorias de pequeña, mediana y gran amplitud, que se condensó en un algoritmo de posprocesamiento, i.e. cálculo de módulos elásticos y viscosos, medidas de la desviación del comportamiento lineal, transformada de Fourier y secuencia de procesos físicos. Se exploró la capacidad descriptiva de la ecuación  $BMP + \tau_p$  [29, 30] para modelar el comportamiento de fluidos tixotrópicos-viscoelastoplásticos en las pruebas reométricas en cuestión, mediante un análisis de sensibilidad paramétrica y el contraste de sus predicciones contra aquellas provistas por las ecuaciones de Souza-Mendes (dSM) [17] y Vazquez-Cook-McKinley (VMC) [55]. Se identificó que la ecuación  $BMP + \tau_p$  es capaz de predecir: (1) dos tipos de respuesta viscoelástica no lineal, a saber, adelgazamiento y engrosamiento o espesamiento débil al corte, (2) una respuesta tixotrópica que se atenúa con el aumento del número de Débora ( $De$ ), mostrando mayor sensibilidad a esta variable respecto a los modelos dSM y VMC, (3) una respuesta viscoplástica caracterizada por diferentes niveles en el módulo viscoso de disipación ( $G''$ ) a baja y alta rapidez de deformación, y donde la fracción de disolvente no modifica los procesos o comportamientos de adelgazamiento o engrosamiento, endurecimiento (*strain hardening*) o reblandecimiento (*strain softening*), más que en la rapidez con la que ocurren. Con estos resultados, se encontró que la principal limitante del modelo es la descripción inadecuada de propiedades elásticas para altos valores de Weissenberg ( $Wi$ ) y  $De$ . Se propone como trabajo a futuro reformular la ecuación de evolución del factor de estructura  $f$ , para incluir la disipación de energía elástica.

## Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para mis estudios de maestría (CVU: 1147394).

A la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Química.

Al Dr. José Esteban López Aguilar, por su guía, apoyo y paciencia, por convidar a sus alumnos a ideas y conocimientos nuevos, siempre de manera entusiasta.

A mi papá, por ser el compañero de equipo más tenaz, por su enorme cariño hecho proyectos que compartimos.

A mi novio, a mis amigos y a mis compañeros, por animarme e inspirarme de las maneras más insospechadas.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos . . . . .	3
1.2. Hipótesis . . . . .	4
1.3. Alcance . . . . .	4
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>6</b>
2.1. Respuestas reológicas no Newtonianas . . . . .	6
2.2. Modelado constitutivo de fluidos tixoviscoelastoplásticos . . . . .	12
2.2.1. Ecuación $BMP + \tau_p$ . . . . .	14
2.2.2. Ecuación de Souza Mendes . . . . .	16
2.2.3. Ecuación Vazquez-Cook-McKinley (VMC) . . . . .	17
<b>3. Metodología</b>	<b>19</b>
3.1. Deformaciones cortantes oscilatorias . . . . .	20
3.2. Técnicas de análisis de datos . . . . .	24
3.2.1. Cualitativas . . . . .	24
3.2.2. Cuantitativas . . . . .	26
<b>4. Descripción del algoritmo de modelado</b>	<b>35</b>
4.1. Modelos generados y su clasificación matemática . . . . .	35
4.2. Métodos numéricos . . . . .	37
4.3. Algoritmo de solución y procesamiento de resultados . . . . .	41
<b>5. Análisis de resultados</b>	<b>45</b>
5.1. Análisis de sensibilidad paramétrica: modelo $BMP + \tau_p$ . . . . .	45
5.1.1. Definición de casos base . . . . .	45
5.1.2. Respuesta viscoelástica . . . . .	47
5.1.3. Respuesta tixotrópica . . . . .	59

5.1.4. Respuesta viscoplástica . . . . .	64
5.2. Comparación entre ecuaciones constitutivas . . . . .	66
5.3. Comentarios finales . . . . .	73
5.4. Conclusiones . . . . .	75
<b>A. Validación del algoritmo</b>	<b>77</b>
A.1. Algoritmo de solución . . . . .	77
A.2. Algoritmos de post-procesamiento . . . . .	81
<b>B. Evaluación adicional de parámetros en el modelo <math>BMP + \tau_p</math></b>	<b>85</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>89</b>

## Lista de símbolos

Símbolo	Nombre	Unidades SI
$\eta$	Viscosidad	$Pa \cdot s$
$\eta_s$	Viscosidad del disolvente	$Pa \cdot s$
$\eta_0$	Viscosidad a baja rapidez de deformación	$Pa \cdot s$
$\eta_\infty$	Viscosidad a alta rapidez de deformación	$Pa \cdot s$
$\eta_{ss}$	Viscosidad de estado estacionario	$Pa \cdot s$
$G_0$	Módulo elástico a baja rapidez de deformación	$Pa$
$\lambda$	Parámetro de estructura (modelo dSM)	–
$\lambda_0$	Parámetro de estructura asociado con el edo. estructurado (modelo dSM)	–
$\lambda_{ss}$	Parámetro de estructura de estado estacionario (modelo dSM)	–
$\lambda_s$	Tiempo característico de construcción de la estructura (modelos BMP)	s
$\lambda_1$	Tiempo de relajación	s
$\lambda_2$	Tiempo de retardo	s
$\boldsymbol{\tau}_p$	Tensor del soluto	$Pa$
$\boldsymbol{\tau}_s$	Tensor del disolvente	$Pa$
$\boldsymbol{\tau}_y$	Esfuerzo de cedencia	$Pa$
$\tau_0$	Esfuerzo de cedencia estático	$Pa$
$\tau_{0d}$	Esfuerzo de cedencia dinámico	$Pa$
$\boldsymbol{D}$	Tensor rapidez de deformación	$s^{-1}$
$\mathbf{v}$	Vector velocidad	$ms^{-1}$
$k_0$	Inverso del esfuerzo de destrucción de la estructura	$Pa^{-1}$
$\tau_{xy}$	Esfuerzo cortante	$Pa$
$\dot{\gamma}$	Rapidez de deformación	$s^{-1}$
$\dot{\gamma}_0$	Amplitud de la rapidez de deformación	$s^{-1}$
$\dot{\gamma}_{0d}$	Rapidez de corte de transición (modelo dSM)	$s^{-1}$



Símbolo	Nombre	Unidades SI
$t_{eq}$	Tiempo de equilibrio	$s$
$K$	Consistencia (ley de la Potencia)	$Pa.s^n$
$n$	Índice (ley de la Potencia)	—
$a, b, m$	Constantes positivas (modelo dSM)	—
$c_A$	Rapidez de rompimiento de la especie A (modelo VMC)	—
$c_B$	Rapidez de formación de la especie B (modelo VMC)	—
$\delta_A, \delta_B$	Constantes de difusión (modelo VMC)	—
<b>A, B</b>	Esfuerzos asociados a la especie A y B respectivamente (modelo VMC)	—
$\epsilon$	Comparación entre el tiempo característico de relajación de las especies A y B (modelo VMC)	—
$\mu$	comparación entre el tiempo de relajación de la especie A respecto al de la red (modelo VMC)	—
$\beta$	Fracción de disolvente	—
$\gamma_0$	Amplitud de deformación	—
$f$	Fluidez adimensional	—
$Wi$	Número de Weissenberg	—
$De$	Número de Débora	—
$II_D$	Segundo invariante del tensor deformación	—
dSM	Ec. constitutiva de de Souza-Mendes	—
VMC	Ec. constitutiva de Vazquez-McKinley-Cook	—
BMP	Ec. constitutiva de Bautista-Manero-Puig	—
SAOS	Deformación cortante oscilatoria de amplitud pequeña	—
MAOS	Deformación cortante oscilatoria de amplitud media	—
LAOS	Deformación cortante oscilatoria de gran amplitud	—
TVEP	Tixo-viscoelastoplasticidad	—
$Q_0$	No linealidad intrínseca	—
$G'_M$	Módulo elástico de deformación mínima	$Pa$
$G'_L$	Módulo elástico de deformación máxima	$Pa$
$G'_t$	Módulo elástico no lineal	$Pa$
$G''_t$	Módulo de disipación no lineal	$Pa$

# Capítulo 1

## Introducción

Que los materiales manifiesten respuestas no Newtonianas, represente esto una característica deseada o no, <sup>1</sup> confiere relevancia al esfuerzo de la comunidad científica por entender la fenomenología detrás de estas respuestas y construir teorías que sean capaces de describir la relación entre las características del material, los estímulos que recibe y cómo estos dos elementos determinan su respuesta. Dilucidar el comportamiento mecánico de fluidos complejos generalmente se lleva a cabo mediante su caracterización reológica y una adecuada descripción teórica [4, 34], donde el modelado matemático resulta fundamental [23]. Aunque modelar flujos complejos puede tener una relación más estrecha con procesos reales, los flujos ideales, también conocidos como flujos reométricos, que son flujos controlados en donde sólo existen deformaciones cortantes o extensionales bajo una rapidez de deformación constante, sirven para explorar la naturaleza física de las predicciones que pueden ofrecer las ecuaciones de estado reológico, y a la par, constituyen un marco de referencia para validar las soluciones numéricas que se obtienen en flujos complejos [32].

Entre las dificultades inherentes al modelado del flujo de materiales complejos -cuya respuesta reológica presenta diversas manifestaciones no Newtonianas simultáneas, como el adelgazamiento al corte, engrosamiento y adelgazamiento a la extensión, tixotropía, entre otras -, como el planteamiento de las ecuaciones de balance pertinentes, definir las condiciones iniciales y de frontera y el uso *correctamente justificado* de suposiciones como isotropía o

---

<sup>1</sup>e.g. la formulación de pinturas busca darles la cualidad de ser *extremadamente* adelgazantes al corte, pero generalmente lo que se provoca es tixotropía como un efecto indeseable [4].

incompresibilidad, destaca la de elegir o plantear una ecuación constitutiva que refleje de una manera razonable su comportamiento bajo flujo. La naturaleza matemática de dichas ecuaciones de estado reológico contribuye en gran medida a la no linealidad de las expresiones resultantes que, en muchas ocasiones, limita la obtención de sus soluciones cuando las perturbaciones - reflejadas a través de números adimensionales como el de Weissenberg ( $Wi$ ) y Débora ( $De$ ) - son de gran magnitud [25]. De esta manera, para la elegir modelos constitutivos debe tenerse en cuenta que su formulación: (1) cumpla con los principios básicos de la mecánica del medio continuo (i.e. objetividad material) y de la termodinámica [6], (2) permita relacionar el estado de la microestructura del material con los cambios inducidos por el flujo, (3) contengan la menor cantidad posible de parámetros y que éstos tengan significado físico [5], y por último, (4) que sean capaces de reproducir el flujo de fluidos en diferentes sistemas y condiciones. La búsqueda de ecuaciones que reúnan tales requisitos hace del modelado constitutivo un problema importante y vigente.

Los fluidos micro estructurados pueden mostrar más de una respuesta no Newtoniana diferente según los estímulos a los que se someten [25]. Ejemplo de esto es la tixo-viscoelastoplasticidad (TVEP), conjunción de viscoelasticidad, viscoplasticidad y tixotropía. La necesidad de incluir esta gama de comportamientos en una misma ecuación constitutiva se ha vuelto evidente en los últimos años [29]. La familia de ecuaciones Bautista-Manero-Puig (BMP) está formada por modelos que buscan abarcar este tipo de comportamientos. Con respecto a otras ecuaciones con propósitos semejantes, por ejemplo las de Souza-Mendes (dSM) [17] y Vasquez-McKinley-Cook (VMC) [55], las pertenecientes a la familia BMP son más sencillas, sin que esto reduzca su capacidad descriptiva [29, 30].

Generalmente, las condiciones de procesamiento de fluidos reales provocan respuestas no lineales y dependientes del tiempo [56]. Una forma de imitar estos escenarios con un flujo simple es a través de deformaciones oscilatorias [23], puesto que permiten variar por separado amplitud y rapidez de deformación [22]. En los últimos años, la comercialización de reómetros con mayor resolución, más la capacidad computacional actual, promueven la popularidad de las deformaciones oscilatorias como método de caracterización reológica, dando paso a numerosos trabajos teóricos, experimentales y de simulación en los últimos años [23]. A pesar de la creciente popularidad de estos protocolos teórico - experimentales, es escasa la información sobre la caracterización de fluidos tixo - viscoelastoplásticos en deformaciones osci-

latorias; entre los pocos trabajos de modelado matemático, destacan los de Armstrong et al. [3], de Souza-Mendes et al. [17] y Manero et al. [33]. Aunque la capacidad descriptiva que tienen los modelos constitutivos en la familia BMP se ha explorado en flujo cortante simple [7, 33, 29], flujo extensional uniaxial [10, 29] y flujos complejos [31, 29, 30], no ha sido investigada ampliamente en el contexto de deformaciones oscilatorias. Así, uno de los objetivos principales de este trabajo de tesis es la obtención y estudios de soluciones del flujo oscilatorio de fluidos tixoviscoelastoplásticos, usando la última variante de los modelos BMP, i.e. el modelo  $BMP + \tau_p$  [29, 30], analizando su respuesta en deformaciones oscilatorias de SAOS, MAOS y LAOS.

Entre los protocolos que involucran deformaciones oscilatorias, destacan el flujo cortante de amplitud pequeña, media y grande (*Small, Medium, Large Amplitude Oscillatory Shear* o SAOS, MAOS y LAOS por sus siglas en inglés) [22, 23].

En vista de lo anterior, se plantean los siguientes objetivos e hipótesis.

## 1.1. Objetivos

1. Desarrollar un algoritmo computacional para el modelado matemático de la respuesta de fluidos tixoviscoelastoplásticos sometidos a deformaciones oscilatorias lineales y no lineales, mediante la aplicación de métodos numéricos a la solución de ecuaciones constitutivas diferenciales y al procesamiento de las predicciones que éstas proporcionan.
2. Ofrecer una base teórica para explicar las respuestas de materiales tixoviscoelastoplásticos ante deformaciones oscilatorias lineales y no lineales, con el fin de identificar las cualidades y limitantes de ecuaciones de estado reológico, en particular, realizando un análisis centrado en la ecuación constitutiva  $BMP + \tau_p$  [29, 30].
3. Conocer las ventajas y desventajas del modelo  $BMP + \tau_p$  como aproximación teórica del comportamiento reológico de fluidos tixoviscoelastoplásticos, a través de la evaluación de su capacidad descriptiva (comparación de este modelo con las ecuaciones dSM y VMC), para delimitar sus posibles aplicaciones.

## 1.2. Hipótesis

El modelo  $BMP + \tau_p$  será capaz de reproducir cualitativamente la respuesta de fluidos tixotópicos (i.e. disoluciones micelares de gusano, sangre) a deformaciones oscilatorias en régimen lineal (SAOS) y no lineal (MAOS y LAOS), puesto que en flujo cortante simple, flujo extensional, además de flujo alrededor de esferas y en contracciones, las predicciones de la ecuación  $BMP + \tau_p$  produce respuestas cualitativamente consistentes con la fenomenología observada en flujos reales [29, 30].

Emplear métodos cualitativos (curvas de Lissajous, diagramas de Pipkin) y cuantitativos (transformada de Fourier, Secuencia de Procesos Físicos, cálculo de medidas de la desviación de la respuesta lineal) en el análisis y clasificación de la respuesta de fluidos complejos tixotópicos en deformaciones oscilatorias, permitirá determinar la capacidad descriptiva que tiene la ecuación constitutiva  $BMP + \tau_p$  [29, 30]. Tal conjunto de métodos hará factible el estudio del impacto que tiene la variación de parámetros en el flujo modelado, facilitando la identificación de posibles mejoras sobre el modelo y la comparación de sus predicciones contra datos de fluidos reales y otros modelos, como el modelo de Souza-Mendes [29, 51] y VMC [55].

## 1.3. Alcance

El logro de los objetivos de este trabajo implica lo siguiente:

1. La implementación de un algoritmo computacional de generación y procesamiento de las soluciones a los modelos propuestos.
2. El desarrollo de una metodología para analizar la capacidad descriptiva de ecuaciones constitutivas y que involucre pruebas de consistencia teóricas, mediante la clasificación del comportamiento no lineal producido según la dependencia de los esfuerzos con la rapidez de deformación, la identificación de regímenes de flujo lineales y no lineales, además de la delimitación de las condiciones de deformación que, junto con la aplicación de un método numérico adecuado al problema, lleven a soluciones estables.
3. La descripción de las cualidades y limitantes del modelo  $BMP + \tau_p$  en el contexto de deformaciones oscilatorias lineales (SAOS) y no lineales

---

(MAOS y LAOS), así como propuestas sobre las causas que limitan la capacidad descriptiva este modelo constitutivo.

En el Capítulo 2 se ofrece una base teórica para entender la naturaleza física de las respuesta no Newtoniana tixotrópica-viscoelastoplástica, además de una descripción de las ecuaciones constitutivas de las familias BMP, dSM y VMC. En el Capítulo 3 se describen las técnicas de análisis propias de los protocolos de caracterización reológica basados en deformaciones oscilatorias, que en este trabajo se emplean para procesar las predicciones de los diferentes modelos estudiados. En el Capítulo 4 se describe el algoritmo de cálculo utilizado para modelar la respuesta de fluidos TVEP y para el post-procesamiento de las soluciones numéricas. El Capítulo 5 contiene los principales hallazgos y se dan las conclusiones de este trabajo.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

### 2.1. Respuestas reológicas no Newtonianas

La clasificación de respuestas no Newtonianas de los fluidos depende de la relación existente entre la magnitud de la rapidez de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) impuesta y de los esfuerzos ( $\boldsymbol{\tau}$ ) con que responde el material [26]. A continuación, se muestran expresiones teóricas y generalizadas correspondientes con las diferentes respuestas que se busca modelar en este trabajo.

- *Viscoelasticidad*

La evolución del esfuerzo depende de la rapidez de deformación y del tiempo transcurrido (o historia de deformación),

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}(\dot{\gamma}, t).$$

La viscosidad puede variar con la rapidez de deformación

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}),$$

así como el tiempo de relajación

$$\lambda_1 = \lambda_1(\dot{\gamma}).$$

- *Viscoplasticidad*

La respuesta del fluido se caracteriza por presentar un esfuerzo de cedencia, que corresponde a aquel que manifiesta a una baja rapidez de deformación, cuya magnitud puede depender de esta última variable,

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}(\dot{\gamma}) + \boldsymbol{\tau}_y(\dot{\gamma}),$$
<sup>1</sup>

$$\boldsymbol{\tau}(\dot{\gamma} \rightarrow 0) = \boldsymbol{\tau}_y.$$

---

<sup>1</sup>Este tipo de expresión corresponde con el concepto de esfuerzo de cedencia ideal.

La viscosidad también puede cambiar en función de la rapidez de deformación,  $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ .

- *Tixotropía*

La respuesta del fluido depende de la rapidez e historia de deformación (o del tiempo),  $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}(\dot{\gamma}, t)$ .

A su vez, la viscosidad del material no solo depende de la rapidez de deformación, también cambia en el tiempo

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}, t).$$

- *Tixotro - viscoelastoplasticidad (TVEP)*

Los esfuerzos y propiedades del material cambian con la rapidez de deformación y el tiempo. Además, existe un esfuerzo de cedencia,

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}(\dot{\gamma}, t) + \boldsymbol{\tau}_y(\dot{\gamma}),$$

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}, t),$$

$$\lambda_1 = \lambda_1(\dot{\gamma}, t).$$

donde  $\lambda_1 = \eta_0/G_0$  es el tiempo de relajación<sup>2</sup>,  $\eta_0$  es la viscosidad a baja rapidez de deformación o rapidez de deformación infinitesimal,  $G_0$  es el módulo elástico a baja rapidez de deformación o rapidez de deformación infinitesimal y  $\eta$  la viscosidad. Enseguida se amplía la descripción de cada respuesta.

## Viscoelasticidad

Cuando un material manifiesta características de un fluido viscoso y un sólido elástico simultáneamente se dice que es viscoelástico. Tal manifestación podría situarse en un espectro de extremos teóricos e ideales, que corresponden con la respuesta típica de un fluido Newtoniano y un sólido de Hooke [11]. El término *viscoelasticidad* suele emplearse para aquellos materiales cuyo comportamiento dominante es de tipo viscoso.

La cualidad distintiva de los fluidos viscoelásticos es su elasticidad *parcial* [26], cuyo reflejo macroscópico es el tiempo de relajación,  $\lambda_1$ , además de cierta recuperación de la deformación cuando se remueve el esfuerzo aplicado [11]. Los fluidos con esta cualidad manifiestan esfuerzos normales aún en deformaciones cortantes, lo que produce fenómenos como el efecto Weissenberg de ascenso en una varilla [39].

<sup>2</sup>También definido teóricamente como el tiempo que le toma a un fluido, que obedece la ecuación constitutiva de Maxwell, ver reducido su esfuerzo cortante a  $1/e$  su valor de equilibrio al detener su flujo [6].



La viscoelasticidad se puede manifestar en dos regímenes según la dependencia de los esfuerzos con la deformación: lineal ( $\eta = \eta_0$ ), limitada a situaciones en donde la microestructura del material no se altera significativamente [42], y no lineal ( $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ ), donde la microestructura sufre modificaciones drásticas y generalmente irreversibles [4].

El paso de una respuesta predominantemente viscosa a una elástica, o de una lineal a no lineal, se puede controlar a través de la deformación del fluido [22]. En el caso concreto de las deformaciones oscilatorias, hay dos formas de modificar la magnitud de la deformación: (1) a través de la frecuencia de oscilación ( $\omega$ ) y (2) de la amplitud de la deformación ( $\gamma_0$ ). A partir de estas cantidades se definen los números adimensionales de Débora ( $De$ ) y Weissenberg ( $Wi$ ):

$$De = \lambda_1 \omega, \quad (2.1)$$

$$Wi = \lambda_1 \omega \gamma_0 = \lambda_1 \dot{\gamma}_0. \quad (2.2)$$

Números altos de  $De$  favorecen la transición de una respuesta viscosa a una de sólido elástico, mientras que  $Wi$  altos llevan del régimen lineal al no lineal [42].

### Viscoplasticidad

Los fluidos viscoplásticos son aquellos que presentan un *esfuerzo de cedencia* o esfuerzo de flujo. El esfuerzo de cedencia se define como un nivel de esfuerzo por debajo del cual un material no experimenta una deformación irreversible o flujo [5]. En las últimas décadas, con el aumento de sensibilidad en los instrumentos de medición de propiedades reológicas, se ha comprobado en varios casos que todo material sometido a esfuerzos, aún por debajo del umbral de cedencia, fluye eventualmente [5, 17]. Debido a esto, y según la aplicación o el tipo de estudio, se prefiere el concepto de *esfuerzo de cedencia aparente* cuando se observa un cambio abrupto (de varios órdenes de magnitud) entre la viscosidad de un fluido a alta y baja rapidez de deformación [17].

La transición entre una respuesta plástica a una viscosa se entiende como una consecuencia del proceso de construcción-destrucción de la microestructura de los fluidos. En cuestiones de modelado, para aproximar la respuesta de materiales viscoplásticos en flujos ideales y complejos, así como describir la dependencia temporal de la transición entre el régimen plástico al viscoso, se

puede optar por ecuaciones constitutivas que sirvan para predecir respuestas tixotrópicas [29].

### Tixotropía

La microestructura de un fluido puede ser destruida o cambiar de morfología frente la aplicación de esfuerzos o deformaciones. Cuando tales modificaciones son reversibles <sup>3</sup> y dependientes del tiempo, el reflejo macroscópico es una viscosidad variable [4, 34]. Mientras el fluido responde a la perturbación que se le impone, su microestructura <sup>4</sup> atraviesa diferentes estados. El paso de uno a otro toma una cantidad finita de tiempo, porque son el resultado de la competencia entre procesos de ruptura y reconstrucción; cuando es lo suficientemente grande comparada con otras escalas temporales del sistema (de flujo, fluido o medición), entonces se habla de tixotropía [4].

La ruptura y reconstrucción de la microestructura de fluidos tixotrópicos puede darse en diferentes escalas temporales; mientras el rompimiento puede tomar algunos minutos, la reconstrucción puede tomar horas. Esta es la razón por la que sólo se puede conocer su comportamiento en estado después de largos tiempos de aplicación de esfuerzos, deformación o de reposo [4].

Para diferenciar entre comportamientos donde existe una dependencia con el tiempo y la historia de deformación, se toma en cuenta lo siguiente: los fluidos tixotrópicos manifiestan esfuerzos en función del tiempo sin recuperación elástica de la deformación, mientras que los viscoelásticos hacen de este fenómeno su cualidad distintiva [26].

La manifestación típica de tixotropía es la disminución de la viscosidad de un fluido en función del tiempo frente a la aplicación de una deformación o esfuerzo constante y su recuperación gradual cuando la perturbación es removida [34, 26]. Los protocolos experimentales que permiten identificar esta respuesta no Newtoniana son:

- *Esfuerzo en función del tiempo como respuesta al descenso escalonado de la rapidez de deformación.* Este experimento permite diferenciar entre un fluido viscoelástico y uno tixotrópico; mientras el primero,

---

<sup>3</sup>La reversibilidad en este contexto sigue siendo un concepto puramente teórico, pero se puede conseguir en cierta medida bajo una historia de flujo que así lo permita [34].

<sup>4</sup>El término *microestructura* hace referencia a partículas, fibras, flóculos, micelas, entre otros componentes microscópicos de un sistema, embebidos en una matriz viscosa o viscoelástica [21].

sin importar si se encuentra en el régimen lineal o no, responde de manera monotónica, el segundo muestra una recuperación después del descenso súbito en el esfuerzo. Un material real puede mostrar una combinación de ambas respuestas (ver la Fig. 1 en [34] y la Fig. 2 en [26]). Un experimento similar es controlar el incremento o descenso en el esfuerzo y observar los cambios en la viscosidad. Esta modalidad permite estudiar materiales con esfuerzo de cedencia aparente, ya que no destruye la estructura que lo origina. Es importante considerar que la rapidez de recuperación no es la misma que al controlar la rapidez de corte [34].

- *Curvas de histéresis.* Este tipo de experimentos consiste en incrementar (linealmente) la rapidez de deformación o el esfuerzo aplicado desde cero hasta un valor dado y regresar a cero. El área encerrada por la curva es una medida relativa de tixotropía. Este proceso puede repetirse hasta que ya no se presente histéresis. Las principales desventajas que tienen estos experimentos son la dificultad para separar los efectos que tienen la variación de la magnitud y tiempo de deformación, además de efectos de inercia y viscoelasticidad, pues se sabe que los fluidos viscoelásticos también producen dicha histéresis en régimen no lineal [34]. Por esto, se prefieren los experimentos escalonados, descritos en el inciso anterior [4, 34].
- *Arranque de flujo.* En este experimento, un fluido en reposo es sometido súbitamente a una deformación cortante de rapidez constante, y se observa la evolución de su respuesta hasta alcanzar el estado estacionario [35]. Con este protocolo experimental, la tixotropía se manifiesta como un incremento súbito (máximo local) o como un cambio en la pendiente de la curva esfuerzo en función del tiempo [4]. Graficar el máximo local contra el tiempo previo de reposo del fluido proporciona información útil sobre el proceso de recuperación. Los fluidos viscoelásticos también pueden producir las mismas respuestas, por lo que este no es un experimento que permite diferenciar entre ambos tipos de comportamiento no Newtoniano [34].

Algunas otras respuestas pueden confundirse con tixotropía, pero no deben ser adjudicadas a la misma. Entre estas figuran principalmente:

- *Envejecimiento viscoelástico.* Se define como un crecimiento de  $\lambda_1$  con

el tiempo, o un espectro de tiempos de relajación que varían en función tanto de la rapidez de corte como del tiempo. En contraste, los materiales tixotrópicos, si presentan un tiempo de relajación, este es muy corto, de manera que en su repuesta predomina la influencia de la evolución de la estructura en el esfuerzo de cedencia y la viscosidad, mientras que en los materiales viscoelásticos se ven afectados principalmente por el tiempo de relajación el cual, si crece rápidamente, provoca la manifestación de un esfuerzo de cedencia. Entonces, el envejecimiento viscoelástico se percibe como una relajación de esfuerzos que se ve vuelve cada vez más lenta [26].

- *Elasto - plasticidad heterogénea.* Existen sólidos amorfos que responden a la aplicación de esfuerzos con un cedencia local (bandas o zonas plásticas locales). Es posible que tales materiales se comporten diferente con cada ciclo de deformación, sin importar la cantidad de tiempo que se le permita reposar entre estos. Pero dicha dependencia con el tiempo no es tixotropía [26].

No obstante, a pesar de existir evidencia experimental para indicar que un material no debe ser clasificado como un fluido tixotrópico, por cuestiones pragmáticas puede resultar conveniente modelar su respuesta como tal [34, 26].

### **Tixo-viscoelastoplasticidad**

Para muchos fluidos complejos, la manifestación de esfuerzo de cedencia está acompañada de otros fenómenos reológicos, como respuestas transitorias viscoelásticas y tixotrópicas. Una deformación pequeña de la microestructura permite el almacenamiento de energía (elasticidad); conforme la magnitud de la deformación crece, el arreglo de la microestructura se modifica de tal manera que lleva a cambios irreversibles y a la disipación viscosa de energía. La forma general de clasificar estos fluidos es como tixo-viscoelastoplásticos [21].

Por un lado, la tixo-viscoelasticidad deriva de la respuesta mecánica de un líquido estructurado a la deformación o aplicación de esfuerzos, que resulta en diferentes fenómenos viscoelásticos, tanto en régimen lineal, donde la microestructura no sufre alteraciones, como en el régimen no lineal, en el que la microestructura cambia de manera reversible, después de transcurrido algún lapso de tiempo - además del asociado con el proceso de relajación -.

De hecho, los fluidos viscoelásticos manifiestan un comportamiento dependiente del tiempo en el régimen lineal debido a que la microestructura tarda en responder al esfuerzo o deformación ejercidos. En el régimen no lineal, la microestructura cambia como resultado de las perturbaciones y dicho cambio toma cierta cantidad de tiempo adicional [4]. Es así como la mayoría de fluidos tixotrópicos poseen cierta elasticidad, pero se prefiere clasificarlos solamente como tixotrópicos cuando las escalas de tiempo viscoelásticas son mucho más pequeñas que las tixotrópicas [26]. Incluso, para poder diferenciar entre el adelgazamiento al corte (que ocurre en el régimen viscoelástico no-lineal) y la tixotropía, se dice que el proceso de reconstrucción de la microestructura del fluido en el primer caso es instantáneo, mientras que el último es mucho más lento [4].

Por otro lado, la tixotropía usualmente implica la presencia de un esfuerzo de cedencia [34], que de igual manera se explica a través de la evolución de la microestructura. Por ejemplo, los sistemas floculados presentan un esfuerzo de cedencia aparente, debido a que los esfuerzos decrecen relativamente poco al disminuir la rapidez de corte [4] (ver la Fig. 4 en [4]).

Nuevamente, los diferentes regímenes de flujo y sus características no Newtonianas aparecen según la escala temporal y la magnitud de las fuerzas a las que se someten [21].

## 2.2. Modelado constitutivo de fluidos tixoviscoelastoplásticos

Un modelo constitutivo que incluya satisfactoriamente la gama de comportamientos no Newtonianos característicos de los fluidos TVEP debe, en principio, tener la capacidad predictiva que se espera de las ecuaciones de estado reológico para aproximar cada una de estas respuestas por separado, según las condiciones impuestas.

La principal característica que debe poseer una ecuación constitutiva para poder modelar tixotropía es especificar la relación entre los esfuerzos y los cambios que ocurren en la microestructura del fluido, además de la rapidez con la que ocurren [4]. En cuanto a modelos viscoplásticos, es deseable el poder determinar el tamaño de la región plástica y la predicción de un tiempo finito (aunque largo) asociado con la sedimentación de partículas en fluidos con esfuerzo de cedencia [17].

Un punto de partida para generar estos modelos es modificar ecuaciones constitutivas viscoelásticas, ya que pueden describir fenómenos tixotrópicos si los parámetros relacionados con la respuesta viscosa o elástica se convierten en variables dependientes del tiempo [4].

Para incluir plasticidad, algunos modelos contienen un esfuerzo de cedencia explícito o de tipo Bingham y vinculado con el parámetro de estructura. Pero esta consideración no resulta del todo consecuente con la idea de una estructura que evoluciona con el flujo (como tiene que ocurrir con la tixotropía y viscoelasticidad) [34]. Además, las respuestas de tipo Bingham o similares alrededor del esfuerzo de cedencia no pueden ser de manera alguna suaves y diferenciables, en sentido matemático. Por debajo del esfuerzo de cedencia, la viscosidad es infinita y, por encima de este, es una función decreciente, asintótica a un valor constante conforme el esfuerzo tiende a infinito. Esto puede producir inconsistencias en el modelado de flujos complejos y cierta dificultad para definir las zonas donde se presenta un comportamiento de tipo sólido o líquido [5]. Otras formas de aproximar el esfuerzo de cedencia son mediante una viscosidad que tiende a infinito conforme la rapidez de deformación se acerca a cero [34], o regularizaciones relacionadas con los parámetros, que provocan la predicción de una primera meseta Newtoniana de alta viscosidad [17].

Las aproximaciones fenomenológicas de ecuaciones constitutivas son formuladas a partir de los principios de la mecánica del medio continuo y que hacen referencia indirecta al estado de la microestructura a través de variables escalares [34]. Entre los modelos para describir tixotropía y viscoelastoplasticidad, que son relativamente más sencillos con este enfoque y que cumplen cabalmente con la mayoría de requisitos que la inclusión de estas respuestas tiene, se encuentran aquellos pertenecientes a la familia de ecuaciones constitutivas de Bautista-Manero-Puig (BMP) y de de Souza Mendes (dSM). El origen de la primera viene de aproximar la respuesta de disoluciones micelares de tipo gusano [7], mientras que el de la segunda es el de representar la reología de petróleo crudo. No obstante, ambas familias comparten algunas características [29], como (1) el acoplar ecuaciones diferenciales para el esfuerzo y la estructura del fluido y (2) la naturaleza cinética de la evolución de la estructura interna del material. Sus diferencias radican en el sentido físico de los parámetros de estructura que utilizan y la fuente de características no lineales en el mismo. Mientras que para los modelos BMP la estructura interna del material se infiere a través de la fluidez adimensional ( $f$ ), cuyo cambio es promovido por la rapidez de disipación de energía en el sistema,

para los modelos dSM se trata de un módulo elástico adimensional ( $\lambda^m$ ). Además, las ecuaciones BMP presentan de manera explícita la contribución del tiempo de relajación ( $\lambda_1$ ) en el término de destrucción de la estructura [29, 30].

Por otro lado, en las aproximaciones micro-mecánicas se hace referencia directa al estado de la microestructura a través de ecuaciones cinéticas de construcción-destrucción y predicen la respuesta tixotrópica basándose en las características de los componentes del sistema y las leyes que gobiernan los mecanismos con que interactúan [34, 4]. La ecuación constitutiva de Vazquez-Cook-McKinley pertenece a este tipo de aproximaciones; fue postulada para describir el comportamiento de disoluciones micelares de gusano en flujos simples, considerando que el continuo rompimiento, deformación y cantidad de estos agregados macromoleculares son la causa de la manifestación de distintas características reológicas de las disoluciones, bajo diferentes condiciones. [55].

En las siguientes secciones se exponen las expresiones representativas de dichas familias de ecuaciones constitutivas, expresando la respuesta global del sistema como la suma de la contribución de un disolvente Newtoniano ( $\tau_s$ ) y un soluto no Newtoniano ( $\tau_p$ ).

### 2.2.1. Ecuación $BMP + \tau_p$

A continuación se explica brevemente acerca de la versión actual la familia de ecuaciones de Bautista-Manero-Puig, el modelo  $BMP + \tau_p$  [29, 30], que es la que se utiliza en este trabajo para el modelado de fluidos tixotrópicos y viscoelastoplásticos.

La ecuación constitutiva original de Bautista-Manero-Puig o BMP fue propuesta para modelar el comportamiento de disoluciones micelares. Es un modelo fenomenológico, diferencial, que plantea la dependencia de funciones materiales con el tiempo como la consecuencia de los cambios en la microestructura interna del fluido mediante dos ecuaciones; la primera, una ecuación constitutiva que expresa la relación entre el esfuerzo instantáneo y la cinemática del fluido, para cualquier estado de la estructura y posición. La segunda, una ecuación cinética que describe la relación entre la rapidez de cambio del grado de estructuración del fluido con la cinemática instantánea a través de la fluidez ( $f$ ), que implica la suposición de que el valor de la viscosidad está directamente relacionado con el número de puntos estructurales (e.g. enlaces, interacciones o puntos de entrecruzamiento) [7]. Dicho de otra

manera, los cambios en la estructura del fluido son inducidos por su flujo y están asociados con la rapidez de disipación de energía ( $\boldsymbol{\tau} : \mathbf{D}$ ) [32]. La ecuación que describe la dinámica de la estructura interna del material establece un mecanismo de construcción-destrucción, como sigue:

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{\lambda_s} (1 - f) + k_0 \left( \frac{\eta_0}{\eta_\infty} - f \right) \boldsymbol{\tau} : \mathbf{D}. \quad (2.3)$$

Relación esfuerzos-deformación:

$$f\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = 2\eta_0 \mathbf{D}, \quad (2.4)$$

donde  $f = \frac{\eta}{\eta_0}$  es la fluidez adimensional,  $\overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = \frac{d\boldsymbol{\tau}}{dt} + \mathbf{v} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau} - \nabla \mathbf{v}^T \cdot \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \mathbf{v}$  es la derivada convectiva superior aplicada al tensor de esfuerzos,  $\lambda_s$  el tiempo característico de construcción de la estructura,  $\lambda_1$  el tiempo de relajación,  $k_0$  el inverso del esfuerzo de destrucción de la estructura,  $\eta_0$  y  $\eta_\infty$  son la viscosidad a baja y alta rapidez de deformación, respectivamente.

Los parámetros  $\lambda_s$  y  $k_0$  dependen implícitamente de los mecanismos de construcción y destrucción de la microestructura del fluido, respectivamente [10]. Posteriormente, Bautista et al. [33] sustituyeron la ecuación de Maxwell convectivo superior (2.3) por el modelo de Oldroyd-B (2.5):

$$f\boldsymbol{\tau} + \lambda_1 \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}} = 2\eta_0 \left( \mathbf{D} + \lambda_2 \overset{\nabla}{\mathbf{D}} \right). \quad (2.5)$$

La última modificación de este modelo incluye explícitamente la elasticidad en el término de destrucción. En cuanto a la expresión que describe la evolución de la fluidez, López-Aguilar et al. [29, 30] proponen la siguiente ecuación diferencial parcial:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) f = \frac{1}{\lambda_s} (1 - f) + k \left( \frac{G_0 \lambda_1}{\eta_\infty + \delta} - f \right) |\boldsymbol{\tau}_p : \mathbf{D}|. \quad (2.6)$$

A diferencia de las variantes anteriores, la Ec. (2.6) considera: (1) la variación espacial de  $f$ , (2) la viscoelasticidad en el término de destrucción y (3) la corrección de valor absoluto sobre la rapidez de disipación de energía, que mantiene su valor positivo y evita la predicción de valores de viscosidad sin sentido físico [32].



### 2.2.2. Ecuación de Souza Mendes

Este modelo se compone de dos ecuaciones diferenciales acopladas, una para los esfuerzos y otra para el parámetro de estructura  $\lambda$ , una cantidad escalar cuyo valor igual con cero indica un material desestructurado y, si adquiere un valor positivo, grande y finito ( $\lambda_0$ ), indica un fluido completamente estructurado. Entonces, el límite superior sirve para la primera meseta Newtoniana o un material con esfuerzo de cedencia aparente. Por otro lado, si su valor tiende a infinito se obtiene el comportamiento de un material con esfuerzo de cedencia real. La evolución de  $\lambda$  tiene la forma de una función monotónica [17]. La ecuación dSM está formulada a través de la relación esfuerzos-deformación en Ec. 2.7, que involucra un módulo elástico adimensional ( $1/\lambda_m$ ) que evoluciona con respecto a  $\lambda$  como indica la Ec. 2.10. A su vez,  $\lambda$  es una función de la viscosidad de equilibrio ( $\eta_{ss}$ ), cuya evolución está dada por una modificación de la ecuación de Herschel-Bulkley, que se muestra en la Ec. 2.14

$$f\boldsymbol{\tau}_p + \lambda_1 \nabla \boldsymbol{\tau}_p = 2\eta_0 \mathbf{D} \left( \frac{1 - \beta}{\lambda^m} \right), \quad (2.7)$$

$$f = \frac{1}{\lambda^m} \left( \frac{\eta_{p0}}{\eta_p(\lambda)} \right), \quad (2.8)$$

$$\eta_p(\lambda) = \eta_s (e^\lambda - 1), \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{\lambda^m} = \frac{G}{G_0} = \exp \left[ m \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) \right], \quad (2.10)$$

$$\lambda_0 = \ln \left( \frac{\eta_{p0} + \eta_s}{\eta_s} \right), \quad (2.11)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{t_{eq}} \left[ \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^a - \left( \frac{1}{\lambda_{ss}} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^a \left( \frac{\lambda}{\lambda_{ss}} \right)^b \right], \quad (2.12)$$

$$\lambda_{ss} = \ln \left( \frac{\eta_{ss} + \eta_s}{\eta_s} \right), \quad (2.13)$$

$$\eta_{ss} = \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\eta_0 II_D}{\tau_0} \right) \right] \left[ \frac{\tau_0 - \tau_{0d}}{II_D} \exp \left( -\frac{II_D}{\dot{\gamma}_{0d}} \right) + \frac{\tau_{0d}}{II_D} + K II_D^{n-1} \right] + \eta_s, \quad (2.14)$$

donde  $\lambda$  el parámetro de estructura,  $\lambda_0$  el valor del parámetro de estructura

asociado al estado completamente estructurado,  $\lambda_{ss}$  el valor del parámetro de estructura asociado al estado estacionario o de equilibrio,  $\eta_s(\lambda)$  la viscosidad del disolvente o del material completamente desestructurado,  $\beta = \eta_s/\eta_0$  la fracción de disolvente,  $t_{eq}$  el tiempo de equilibrio,  $\eta_{ss}$  la viscosidad de estado estacionario,  $\tau_0$  el esfuerzo de cedencia estático,  $\tau_{0d}$  el esfuerzo de cedencia dinámico,  $\dot{\gamma}_{0d}$  la rapidez de corte de transición entre esfuerzo  $\tau_0$  y  $\tau_{0d}$ ,  $K$  y  $n$  son *Consistencia* e índice correspondientes a la *Ley de la Potencia*,  $a, b, m$  son constantes reales positivas y  $II_D = \sqrt{2\mathbf{D} : \mathbf{D}}$  es el segundo invariante del tensor de deformación.

En esta ecuación constitutiva se modera el comportamiento tixotrópico mediante el tiempo de equilibrio adimensional  $t_{eq}\dot{\gamma}_1$ , donde  $\dot{\gamma}_1$  es una rapidez de corte de transición característica, definida como  $\dot{\gamma}_1 = \left(\frac{\tau_{0d}}{K}\right)^{\frac{1}{n}}$ ; si  $t_{eq}\dot{\gamma}_1 = 0$  se trata de una material sin tixotropía y  $t_{eq}\dot{\gamma}_1 > 0$  implica cierto grado de este comportamiento. La naturaleza de las características plásticas aparecen según la magnitud de la comparación entre esfuerzos característicos del sistema: si  $\frac{\eta_0\dot{\gamma}_1}{\tau_{0d}} \gg 1$ , el sistema presenta un esfuerzo de cedencia aparente, y si  $\frac{\eta_0\dot{\gamma}_1}{\tau_{0d}} \rightarrow \infty$  el material posee un esfuerzo de cedencia real [17].

### 2.2.3. Ecuación Vazquez-Cook-McKinley (VMC)

El objetivo principal de esta ecuación de estado reológico es reproducir las manifestaciones de flujo no homogéneo (como flujo bandeado) que ocurren con las disoluciones micelares, aún en flujos viscométricos [55]. Esta teoría considera a un fluido formado por una red de estructuras entrelazadas, de naturaleza elástica (A), que se rompen para dar lugar a una segunda especie (B), que pueden encontrarse dispersas de manera uniforme en un disolvente Newtoniano [48]. La segunda de estas especies tiene la mitad de la longitud de la primera y puede combinarse para reformarla, según un proceso que se puede expresar como  $A \rightleftharpoons 2B$ . La densidad de la población de A y B,  $n_A$  y  $n_B$  respectivamente, obedece una distribución discreta, es decir, no hay especies de tamaños intermedios y la ruptura no puede ocurrir en cualquier punto de la estructura [55, 40]. Este modelo plantea una interdependencia entre el gradiente de esfuerzos y el perfil local de la densidad de especies; puede reproducir características de segregación de flujo (i.e. flujo bandeado) mediante la dinámica de construcción-destrucción y también por movimiento no afín [40].

Con la ecuación constitutiva VMC se han obtenido respuestas que concuer-

dan cualitativamente con la fenomenología observada en disoluciones micelares, como adelgazamiento al corte, engrosamiento o espesamiento en flujo extensional seguido de adelgazamiento, flujo bandeado e incrementos súbitos del esfuerzo cortante en arranque de flujo [48]. Sin embargo, falla al describir la gama de respuestas transitorias que se observan de manera experimental, así como la existencia de una segunda diferencia de esfuerzos normales y el cumplimiento de la regla de Lodge-Meissner ( $N_1/\tau_{xy} = \gamma_0$ ) a una alta rapidez de deformación [40].

Las ecuaciones que conforman este modelo, en forma adimensional, son [55]:

$$\mu \frac{Dn_A}{Dt} = 2\delta_A \nabla^2 n_A - \delta_A \nabla \nabla : \mathbf{A} + \frac{1}{2} c_B n_B^2 - c_A n_A, \quad (2.15)$$

$$\mu \frac{Dn_B}{Dt} = 2\delta_B \nabla^2 n_B - 2\delta_B \nabla \nabla : \mathbf{B} - c_B n_B^2 + 2c_A n_A, \quad (2.16)$$

$$\mu \check{\mathbf{A}} + \mathbf{A} - n_A \mathbf{I} - \delta_A \nabla^2 \mathbf{A} = c_B n_B \mathbf{B} - c_A \mathbf{A}, \quad (2.17)$$

$$\epsilon \mu \check{\mathbf{B}} + \mathbf{B} - \frac{n_B}{2} \mathbf{I} - \epsilon \delta_B \nabla^2 \mathbf{B} = -2\epsilon c_B n_B \mathbf{B} + 2\epsilon c_A \mathbf{A}, \quad (2.18)$$

que tienen en cuenta [24]:

$$\boldsymbol{\tau}_p = \mathbf{A} + 2\mathbf{B} - (n_A + n_B) \mathbf{I}, \quad (2.19)$$

$$\boldsymbol{\tau}_s = \beta \dot{\boldsymbol{\gamma}}, \quad (2.20)$$

$$c_A = c_{A_{eq}} + \frac{1}{3} \xi \mu \left( \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \frac{\mathbf{A}}{n_A} \right), \quad (2.21)$$

$$c_B = c_{B_{eq}}, \quad (2.22)$$

donde  $\frac{D}{Dt}$  es la derivada material,  $c_A, c_B, c_{A_{eq}}, c_{B_{eq}}$  son la rapidez de rompimiento, la rapidez de formación y sus valores de equilibrio, respectivamente,  $\delta_A, \delta_B$  son constantes de difusión adimensionales,  $\mathbf{A}, \mathbf{B}$  son los esfuerzos asociados a cada especie,  $\epsilon = \frac{\lambda_B}{\lambda_A}$  es la comparación entre el tiempo característico de relajación de cada especie, y  $\mu = \frac{\lambda_A}{\lambda_{eff}}$  es la comparación entre el tiempo característico de relajación de la especie A respecto al tiempo efectivo de relajación de la red.

En ausencia de variación espacial de las propiedades del sistema (como en el caso de flujos viscométricos),  $\delta_A, \delta_B = 0$ .

# Capítulo 3

## Metodología

Explorar la respuesta de un fluido tixoviscoelastoplástico (TVEP), ya sea de forma experimental o teórica, requiere de un protocolo que permita alcanzar diferentes regímenes de flujo. Aunque algunas deformaciones cortantes se consideran suficientes para identificar y estudiar tixotropía [34, 26], cuando la viscoelasticidad es también una característica importante del material a estudiar, es necesario elegir una prueba reométrica que permita explorar respuestas viscosas y elásticas simultáneamente. En estos casos, la aproximación teórica y experimental típica es aplicar deformaciones oscilatorias [22, 42]. Además, a diferencia del protocolo de deformaciones escalonadas, este tipo de pruebas reométricas permite explorar respuestas reológicas no lineales sin la necesidad de cambios abruptos en la rapidez de deformación (en magnitud y duración) -condiciones extremas tanto para el instrumento de medición como para el material-, los cuales se alcanzan difícilmente de manera experimental [42].

La razón principal para optar por dicho conjunto de métodos dinámicos de caracterización reológica para el estudio de fluidos que, bajo las circunstancias propicias, manifiestan viscoelasticidad, es la posibilidad de variar por separado la rapidez y magnitud de la deformación impuesta, a través de frecuencia y la amplitud de las oscilaciones, respectivamente [22, 18, 23, 42].

En las siguientes secciones, se habla de los principales protocolos de deformaciones oscilatorias que se emplean en trabajos teóricos y experimentales, y de la forma de analizar los resultados que se obtienen con estos.

### 3.1. Deformaciones cortantes oscilatorias

En principio, las pruebas dinámicas oscilatorias no se limitan a la imposición de una deformación periódica con respecto al tiempo, también incluyen la aplicación de esfuerzos con la misma funcionalidad [18]. Sin embargo, lo común es partir de una deformación sinusoidal ( $\gamma(t)$ ) y medir los esfuerzos como respuesta [42].

Teóricamente, las deformaciones cortantes oscilatorias ocurren en un sistema isotérmico, donde se confina un fluido entre dos placas paralelas separadas por una distancia mínima ( $h$ ), tal que el perfil de velocidades producido es una función lineal con respecto a la posición en la dirección perpendicular del movimiento. Adicionalmente, el número de Reynolds, expresado en términos de la densidad ( $\rho$ ), una viscosidad característica ( $\eta_0$ ) del fluido y de la frecuencia de oscilación ( $\omega$ ), como  $Re = \frac{\rho(\omega h)}{\eta_0}$ , debe ser lo suficientemente pequeño para garantizar la ausencia de efectos inerciales [9]. Este sistema se ilustra en la Fig. 3.1.

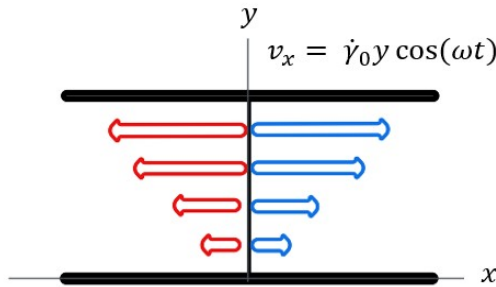


Figura 3.1: Perfil de velocidad teórico en corte oscilatorio.

La expresión matemática general correspondiente a la deformación sinusoidal impuesta es la siguiente [27]:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad (3.1)$$

donde  $\gamma_0$  es la amplitud de deformación y  $\omega$  la frecuencia. Ahora, la expresión para la rapidez de deformación ( $\dot{\gamma}(t)$ ) es:

$$\begin{aligned}\dot{\gamma}(t) &= \gamma_0 \omega \cos(\omega t), \\ \dot{\gamma}(t) &= \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t),\end{aligned}\quad (3.2)$$

donde  $\dot{\gamma}_0$  es la amplitud de rapidez de deformación.

Como respuesta, los esfuerzos en función del tiempo ( $t$ ) y de la amplitud de deformación ( $\gamma_0$ ) tienen la forma general [52]:

$$\tau_{xy}(t) = \dot{\gamma}_0 \sum_{n=1, \text{impar}}^{\infty} \eta'_n(\omega, \dot{\gamma}_0) \cos(n\omega t) + \eta''_n(\omega, \dot{\gamma}_0) \sin(n\omega t), \quad (3.3)$$

$$N_1(t) = \dot{\gamma}_0^2 \sum_{n=0, \text{par}}^{\infty} \psi'_{1,n}(\omega, \dot{\gamma}_0) \cos(n\omega t) + \psi''_{1,n}(\omega, \dot{\gamma}_0) \sin(n\omega t). \quad (3.4)$$

Según la amplitud de la deformación, las deformaciones oscilatorias se dividen clasifican como: de amplitud pequeña o SAOS (en inglés, *Small Amplitude Oscillatory Shear*), de amplitud media o MAOS (*Medium Amplitude Oscillatory Shear*) y de gran amplitud o LAOS (*Large Amplitude Oscillatory Shear*).

### SAOS

Generalmente, con SAOS se busca obtener respuestas viscoelásticas lineales [22]. En este régimen, la relación esfuerzos-deformación tiene asociada una expresión exacta, como se muestra a continuación [46, 52].

Esfuerzo cortante ( $\tau_{xy}$ ):

$$\tau_{xy}(t) = \dot{\gamma}_0 (\eta' \cos(\omega t) + \eta'' \sin(\omega t)), \quad (3.5)$$

o su equivalente desde una *caracterización elástica*,

$$\tau_{xy}(t) = \gamma_0 (G'' \cos(\omega t) + G' \sin(\omega t)). \quad (3.6)$$

Primera diferencia de esfuerzos normales ( $N_1$ ):

$$N_1(t) = \dot{\gamma}_0^2 (\psi'_d + \psi'_1 \cos(\omega t) + \psi''_1 \sin(\omega t)). \quad (3.7)$$

Estas respuestas quedan descritas en términos de las siguientes funciones materiales:

- $\eta' = G''/\omega$  : Módulo de disipación
- $\eta'' = G'/\omega$  : Módulo de almacenamiento
- $\psi'_d$  : Módulo de desplazamiento
- $\psi'_1$  : Coeficiente real de  $N_1$
- $\psi''$  : Coeficiente imaginario de  $N_1$
- $\eta^* = \eta' - i\eta''$  : Viscosidad compleja

En particular, la magnitud de  $\eta^*$  representa una medida de la viscoelasticidad del fluido [22]. Retomando la Ec. 3.3, las funciones materiales  $\eta'$  y  $\eta''$  son en sí  $\eta' = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \eta'_1$  y  $\eta'' = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \eta''_1$ .

## MAOS

Con MAOS se busca generar esfuerzos con una respuesta ligeramente no lineal a una perturbación de una sola frecuencia [27]. De ahí que en este régimen de flujo (respuesta no lineal *débil*), solo se produce hasta el tercer armónico; comparado con SAOS, MAOS permite obtener más información sobre la relación estructura-respuesta reológica y, al mismo tiempo, se evita la complejidad del tratamiento de datos que implica LAOS, además del riesgo de modificar la estructura de los fluidos de manera irreversible [52]. Tomando como base la Ec. 3.3 y expresándola en términos de una serie de potencias:

$$\begin{aligned} \tau_{xy}(t) &= \gamma_0 \sum_{n=1, \text{impar}}^{\infty} G''_n(\omega, \dot{\gamma}_0) \cos(n\omega t) + G'_n(\omega, \dot{\gamma}_0) \sin(n\omega t), \\ \tau_{xy}(t) &= \sum_{p, \text{impar}}^{\infty} \sum_{n, \text{impar}}^p \gamma_0^p \{ G''_{pn}(\omega, \dot{\gamma}_0) \cos(n\omega t) + G'_{pn}(\omega, \dot{\gamma}_0) \sin(n\omega t) \}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

se obtienen las siguientes funciones materiales:

$$\begin{aligned} G'_1(\omega, \gamma_0) &= G'_{11}(\omega) + G'_{31}(\omega)\gamma_0^2 + O(\gamma_0^4), \\ G''_1(\omega, \gamma_0) &= G''_{11}(\omega) + G''_{31}(\omega)\gamma_0^2 + O(\gamma_0^4), \\ G'_3(\omega, \gamma_0) &= G'_{33}(\omega)\gamma_0^2 + O(\gamma_0^4), \\ G''_3(\omega, \gamma_0) &= G''_{33}(\omega)\gamma_0^2 + O(\gamma_0^4), \end{aligned} \quad (3.9)$$

donde  $G'_{11}(\omega)$  y  $G''_{11}(\omega)$  corresponden a  $G'$  y  $G''$  en SAOS. Las funciones materiales representativas en MAOS son:

- $G'_{31}(\omega)$  y  $G''_{31}(\omega)$ , módulos correspondientes al primer armónico.
- $G'_{33}(\omega)$  y  $G''_{33}(\omega)$ , módulos correspondientes al tercer armónico.

Los primeros están asociados a las desviaciones típicas de una respuesta viscoelástica lineal [22, 52], que se clasifican en: (1) adelgazamiento a la deformación, (2) engrosamiento (o espesamiento) a la deformación, (3) engrosamiento súbito débil con la deformación, (4) engrosamiento súbito fuerte con la deformación. Estas respuestas y la manera en que se asocian con las funciones materiales en MAOS se ilustra en la Fig. 3.2.

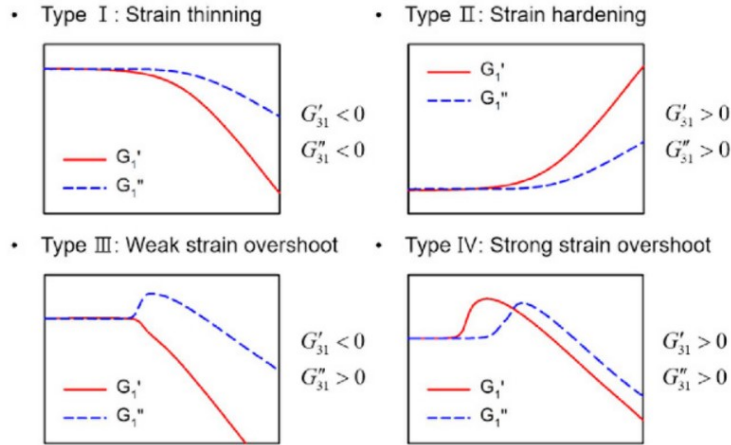


Figura 3.2: Primer armónico en función de la amplitud de deformación como medio para clasificar las diferentes respuestas viscoelásticas no lineales. Reproducido con el permiso de *Springer Nature* [52].

Por otro lado, a partir de  $G'_{31}(\omega)$  y  $G'_{33}(\omega)$  se define otra función material, medida de la desviación de la linealidad intrínseca,  $Q_0(\omega)$ , que es la comparación de la intensidad relativa del tercer armónico contra el primero y su escalamiento con la amplitud de deformación en el límite de amplitudes de deformación pequeñas,

$$Q_0 = \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} \frac{I_{3/1}}{\gamma_0^2} = \frac{\sqrt{G'^2_{33} + G''^2_{33}}}{\sqrt{G'^2_{11} + G''^2_{11}}} = \frac{|G^*_{33}|}{|G^*_{11}|}. \quad (3.10)$$



## LAOS

LAOS no se limita a perturbaciones cerca del equilibrio, por lo que constituye un protocolo adecuado para imitar condiciones presentes en aplicaciones industriales (deformaciones grandes y rápidas) [22, 23] y estudiar viscoelasticidad no lineal [42]. En el régimen de flujo que provoca LAOS no es posible más que obtener definiciones aproximadas para las funciones materiales, las cuales corresponderían a los coeficientes de cada término de la suma en la serie de Fourier correspondiente. Sin embargo, se puede obtener un panorama general de la respuesta no lineal mediante los coeficientes del primer armónico,  $G'_1(\omega, \gamma_0)$  y  $G''_1(\omega, \gamma_0)$  [19], que se calculan de la siguiente manera:

$$\frac{G'_1}{G_0} = \frac{\lambda_1}{\pi\eta_0\gamma_0} \int_0^{2\pi} \tau_{xy} \sin(\omega t) dt, \quad (3.11)$$

$$\frac{G''_1}{G_0} = \frac{\lambda_1}{\pi\eta_0\gamma_0} \int_0^{2\pi} \tau_{xy} \cos(\omega t) dt. \quad (3.12)$$

La dependencia de  $G'_1$  y  $G''_1$  con  $\gamma_0$  sirve para identificar y clasificar el tipo de respuesta viscoelástica no lineal, como se muestra en la Fig. 3.2. Además de estas funciones materiales, se han definido otras cantidades y métodos de análisis para LAOS, los cuales se abordan en la sección 3.2.

En este trabajo se explora la respuesta de fluidos TVEP modelados con las ecuaciones constitutivas  $BMP + \tau_p$  [29, 30] y  $dSM$  [17] en SAOS, MAOS y LAOS. Con el fin de ofrecer una interpretación de la naturaleza física de sus predicciones, se utilizan diferentes técnicas de análisis, la mayoría de ellas basadas en el cálculo de funciones materiales. En la siguiente sección se describen las que se utilizaron en este trabajo.

## 3.2. Técnicas de análisis de datos

### 3.2.1. Cualitativas

#### Curvas de Lissajous y diagramas de Pipkin

Cuando se analiza la respuesta de un fluido en deformaciones oscilatorias, se puede observar la variación cíclica del esfuerzo en función de la deformación o rapidez de deformación, gráficas paramétricas que reciben el nombre de *Curvas de Lissajous* [25, 44]. Existen dos tipos de proyecciones: (1) la elástica

muestra el esfuerzo contra la deformación y (2) la viscosa, el esfuerzo contra la rapidez de deformación [1]. En la primera, una respuesta completamente elástica tiene la forma de una recta y una respuesta viscosa se ve como una circunferencia. En la segunda, una respuesta viscosa aparece como una línea recta y una elástica como una circunferencia. En ambas proyecciones, una elipse representa una respuesta viscoelástica, donde cualquier distorsión de estas figuras indica una respuesta no lineal, en cualquier régimen [25, 1, 23]. Además de las proyecciones viscosas y elásticas en 2D, puede representarse el esfuerzo con respecto a la deformación y rapidez de deformación en una gráfica 3D, la cual permite observar la *trayectoria* que sigue la respuesta del fluido a la deformación oscilatoria impuesta [23, 42]. Generalmente, el uso de este tipo de gráficas (2D o 3D) se destina a analizar oscilaciones en estado estacionario. Sin embargo, pueden utilizarse para exponer las variaciones con respecto al tiempo en los esfuerzos - asociadas con tixotropía, envejecimiento viscoelástico, entre otras causas -, mediante trayectorias que eventualmente convergen a la correspondiente al estado estacionario [20].

A cada curva de Lissajous corresponde a un valor determinado de  $Wi$  y  $De$ . Para observar un espectro más amplio de respuestas a diferentes valores y combinaciones de estos números adimensionales, pueden colocarse curvas de Lissajous en un mapa conocido como *Diagrama de Pipkin*. Este se divide en diferentes zonas que corresponden a distintos regímenes de respuestas reológicas, como se ilustra en la Fig. 3.3.

Otra información útil que se puede obtener de las curvas de Lissajous es a través de las intersecciones o curvas secundarias que se forman en este tipo de representaciones en 2D, las cuales indican una respuesta altamente no lineal. Estas se han observado para diferentes materiales, e.g. disoluciones micelares, disoluciones poliméricas y polímeros fundidos, y pueden ser adjudicadas a diversas características de su microestructura, e.g. deformación no afín, longitud y ramificaciones. De manera general, estas intersecciones aparecen cuando un material, al ser sometido a deformaciones y rapidez de deformación lo suficientemente grandes, es capaz de relajar esfuerzos mucho más rápido en comparación con el tiempo que le toma responder a la perturbación; si se considera que la respuesta del material puede desglosarse en una contribución elástica y otra viscosa, las intersecciones en proyecciones viscosas se deben a características no lineales de tipo elásticas, y viceversa [20].

Las intersecciones en las curvas de Lissajous se pueden relacionar con el incremento súbito del esfuerzo, a la manera en que sucede en el arranque de

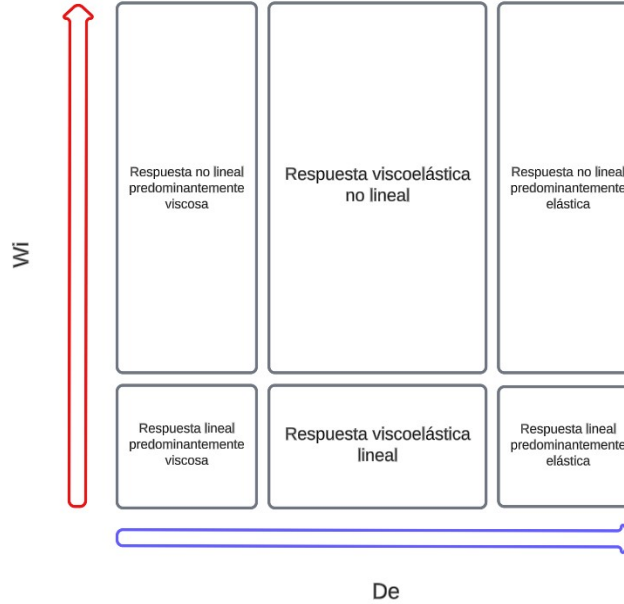


Figura 3.3: Diagrama de Pipkin y los distintos regímenes del flujo según los valores de los números adimensionales  $Wi$  y  $De$ .

flujo cortante simple. Este incremento se asocia con la ruptura de la microestructura de los materiales como resultado de perturbaciones de relativa gran magnitud y en principio, este proceso debería ser reversible; si los cambios en la microestructura fuesen irreversibles o el periodo de oscilación no permitiese la reconstrucción de la misma, no se observarían intersecciones en las curvas de Lissajous en estado estacionario. Es así como la existencia de las curvas secundarias puede ser un medio para identificar materiales tixotrópicos y sus escalas temporales características, e.g. si el tiempo de reestructuración es menor a la escala temporal de la oscilación [20].

### 3.2.2. Cuantitativas

La forma cuantitativa de expresar la naturaleza y grado de complejidad de los fluidos es a través de parámetros reológicos o funciones materiales [23], cuyo objetivo es cuantificar desviaciones - y su tipo- del comportamiento lineal [43]. En el caso de respuestas en régimen lineal (SAOS), las Ecs. 3.5 y 3.7 junto con sus respectivas funciones materiales, son suficientes para

describir el comportamiento de un fluido [25]. Pero en el régimen no lineal (MAOS - LAOS) no existe un consenso sobre cuál es la forma adecuada para interpretar resultados y qué funciones materiales emplear [42]. No obstante, entre las técnicas de análisis de datos que existen para caracterizar materiales a través de MAOS y LAOS, destacan la transformada de Fourier, la medidas de la desviación de la respuesta lineal ( $G'_L$ ,  $G'_M$ ,  $\eta'_L$  y  $\eta'_M$ ) y no-linealidad intrínseca ( $Q_0$ ), y la secuencia de procesos físicos (o SPP, siglas del nombre en inglés de esta técnica, *Sequence of Physical Processes*), las cuales tienen asociadas diferentes funciones materiales [22, 23]. En vista de la frecuencia con la que estas técnicas se emplean en la literatura, en este trabajo se usan para el estudio teórico de la capacidad descriptiva de las ecuaciones  $BMP + \tau_p$  y  $dSM$ .

A continuación se explica en qué consiste cada técnica de análisis.

### Transformada de Fourier

Esta técnica también es conocida como *análisis espectral*. La Transformada de Fourier ordena señales dependientes del tiempo  $s(t)$  respecto a diferentes frecuencias  $\omega/2\pi$ , amplitudes y fases, en un espectro  $S(\omega)$ . Cualquier superposición de diferentes señales en el dominio del tiempo también tendrán la forma de una superposición en el dominio de la frecuencia [56].

Para fluidos isotrópicos y con una *memoria imperfecta*<sup>1</sup>, la forma que tiene el esfuerzo en función del tiempo puede describirse como una serie de Fourier de armónicos impares - incluso en la práctica, los pares tienen una contribución mínima - [16, 23]:

$$\tau_{xy}(t) = \sum_{m=1, \text{impar}}^{\infty} \tau_{xy_m} \sin(m\omega t + \delta_m). \quad (3.13)$$

En el contexto experimental o de modelado matemático, la respuesta de un material se obtiene como una señal discreta del tiempo [56, 16]. Por lo que los datos deben tratarse con una transformada de Fourier discreta, cuya forma es:

---

<sup>1</sup>Se dice que los materiales cuya respuesta depende de la historia de flujo, donde el efecto de los estímulos impuestos en instantes inmediatamente previos es mayor que aquellos de los estímulos menos recientes, son materiales con memoria. Adicionalmente, cuando los efectos de los estímulos no son del todo reversibles, entonces se trata de una memoria imperfecta [39].

$$\widehat{\tau}_{xy}(k\Delta\omega) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \tau_{xy}(n\Delta t) \exp\left(-\frac{2\pi i k n}{N}\right), \quad (3.14)$$

donde  $N$  es el número de muestras,  $i = \sqrt{-1}$ , y  $n, k = 0, \dots, N - 1$ . Dado el periodo de análisis  $N\Delta t$ , la rapidez de muestreo está definida por el cociente  $\frac{1}{\Delta t}$ . Con esto, se define la resolución de la frecuencia de muestreo,  $\Delta\omega = 2\pi/N\Delta t$ . La frecuencia más alta y con significado físico ocurre en el armónico  $k = \frac{N}{2}$ , y su valor está dado por  $\omega_{max} = \pi/\Delta t$ ; esta recibe el nombre de frecuencia de Nyquist. Como primer paso, es conveniente estimar la máxima contribución posible (armónico superior) en la respuesta del material y con esto ajustar la rapidez de muestreo, procurando que la frecuencia de Nyquist rebase a la frecuencia asociada con el máximo armónico de interés [16, 56]. La transformada de Fourier discreta da como resultado  $N/2$  datos complejos, a partir de los cuales se puede obtener la intensidad de cada armónico  $\sigma_m$ , según la expresión en 3.13,

$$\tau_{xy_m} = 2|\tau_{xy}(k\Delta t)|, \quad (3.15)$$

y la fase  $\delta_m$ . Utilizando  $\sigma_m$ , se define el cociente  $I_{m/1} = \frac{\sigma_m}{\sigma_1}$ , que es una medida relativa de la contribución de armónicos superiores a la respuesta global [28].

También es importante tener en cuenta que un periodo de muestreo largo incrementa la proporción señal - ruido ( $S/N$ ), la cual compara el armónico de mayor intensidad contra la desviación estándar de la intensidad del ruido; el periodo de muestreo y la cantidad de datos que se toman en el mismo repercute en la resolución de la frecuencia y, por tanto, en la intensidad medida para cada armónico, provocando la medición de datos localizados fuera de los múltiplos de la frecuencia fundamental  $\omega$  esperados.

La transformada de Fourier permite determinar el comienzo del régimen no lineal. Sirve para distinguir entre fluidos que presentan el mismo comportamiento en el régimen lineal bajo un intervalo de frecuencias determinado. No obstante, la magnitud de los armónicos de orden superior carece de interpretación física general y no discrimina entre no linealidades viscosas y elásticas. Además, es difícil asociar sus resultados con las propiedades del material [22, 23]. Por esta razón se acompaña esta técnica de análisis de datos con otras, a fin de dar sentido físico a sus resultados. Por ejemplo, a partir de la transformada de Fourier, se deriva un procedimiento para calcular la no

linealidad intrínseca,  $Q_0$  (ver ec. 3.10), que consta de los siguientes pasos: (1) una vez obtenido el esfuerzo en función del tiempo (señal), (2) se realiza la transformación de Fourier de los datos, con la que se consiguen las intensidad de los armónicos impares, para después (3) calcular la intensidad relativa del tercer armónico contra el primero  $I_{3/1}$  y (4) se analiza la dependencia de esta función material con la amplitud de deformación  $\gamma_0$ , y repitiendo esto para diferentes frecuencias fundamentales, se obtiene finalmente (5)  $Q_0(\omega)$ . Este procedimiento se ilustra en la Fig. 3.4.

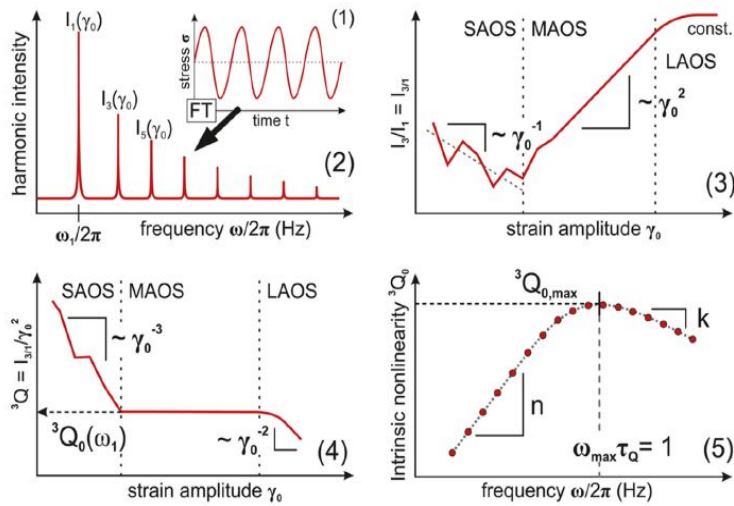


Figura 3.4: Obtención de  $Q_0(\omega)$  a partir de la transformada de Fourier. Reproducido con el permiso de *Elsevier* [23].

### Medidas de la desviación de la respuesta lineal

Cuando se estudian respuestas no lineales con deformaciones oscilatorias (en particular, en LAOS), se pueden analizar mediante los cambios inter-cíclicos (diferencias entre oscilación consecutivas) e intra-cíclicos (diferencias dentro de una misma oscilación) [22, 23].

Edwoldt et al. [19], definieron medidas que permiten medir la intensidad y el tipo de no linealidades intra-cíclicas (y por tanto de carácter local) presentes en la respuesta de materiales viscoelásticos - y que son frecuentemente utilizadas para describir el comportamiento de disoluciones micelares de gusano [45] -, y se definen de la siguiente manera:

$$G'_M = \left( \frac{d\tau_{xy}}{d\gamma} \right)_{\gamma=0}, \quad (3.16)$$

$$G'_L = \left( \frac{\tau_{xy}}{\gamma} \right)_{\gamma=\pm\gamma_0} \quad (3.17)$$

$$\eta'_M = \left( \frac{d\tau_{xy}}{d\dot{\gamma}} \right)_{\dot{\gamma}=0}, \quad (3.18)$$

$$\eta'_L = \left( \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}} \right)_{\dot{\gamma}=\pm\dot{\gamma}_0}, \quad (3.19)$$

donde  $G'_M$  se denomina módulo elástico de deformación mínima,  $G'_L$  módulo elástico de deformación máxima,  $\eta'_M$  viscosidad dinámica de rapidez de corte mínima y  $\eta'_L$  viscosidad dinámica de rapidez de corte máxima, cantidades que se pueden combinar para formular las siguientes medidas [19]:

$$S = \frac{G'_L - G'_M}{G'_L}, \quad (3.20)$$

$$T = \frac{\eta'_L - \eta'_M}{\eta'_L}. \quad (3.21)$$

Estas medidas se interpretan de la siguiente manera:

$S > 0$ : engrosamiento o espesamiento a la deformación,

$S = 0$ : elasticidad lineal,

$S < 0$ : adelgazamiento a la deformación,

$T > 0$ : engrosamiento o espesamiento al corte,

$T = 0$ : viscosidad lineal,

$T < 0$ : adelgazamiento a al corte.

Cuando  $\gamma_0 \rightarrow 0$ , ocurre  $G'_1 = G'_M = G'_L$  y  $\eta'_1 = \eta'_M = \eta'_L$  [45, 19]. Uno de los requisitos para poder asignar significado físico a estas medidas es que los datos por analizar correspondan al estado estacionario; de lo contrario sus valores cambiantes con cada ciclo indican únicamente que la respuesta del material es transitoria [45].

Particularmente,  $G'_M$  y  $\eta'_M$  pueden utilizarse para predecir la aparición de intersecciones en las curvas de Lissajous, donde si  $G'_M < 0$  se observarán en la proyección viscosa, y si  $\eta'_M < 0$ , en la elástica [20].

### No linealidad intrínseca

A partir del procesamiento de los esfuerzos en función del tiempo con la transformada de Fourier, se define un parámetro ( $Q$ ) cuyo valor es una función de la comparación entre intensidad relativa del tercer armónico ( $I_3$ ) con respecto al primero ( $I_1$ ), y la amplitud de deformación ( $\gamma_0$ ). Cuando  $\gamma_0 \rightarrow 0$ ,  $Q = Q_0$ , y  $Q_0$  recibe el nombre de no linealidad intrínseca [23].

$$Q(\omega, \gamma_0) = \frac{I_{3/1}}{\gamma_0^2}, \quad (3.22)$$

$$Q_0(\omega) \equiv \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} Q(\omega, \gamma_0). \quad (3.23)$$

Su procedimiento de cálculo se ilustra en la Fig. 3.4. Esta función material ( $Q_0$ ) es característica del análisis de la respuesta de materiales sometidos a MAOS [27, 52]. Al análisis de la respuesta no lineal débil se suman las funciones materiales características de SAOS (ver Ec. 3.5 a 3.7) [52].

La interpretación física que se otorga a la función material  $Q_0$  proviene de la relación entre su dependencia con  $\omega$  y las propiedades de la microestructura de los fluidos. Por ejemplo, es usual que al graficar  $Q_0$  contra el número adimensional  $De$ , antes que  $Q_0$  alcance un valor máximo -que también se considera una *huella digital* de los fluidos-, muestre la dependencia  $Q_0 \propto De^2$ ; pasado este punto, la microestructura del material dicta el valor de la pendiente de la curva (ver Fig. 3.5), donde la longitud, morfología, masa molar, entre otros aspectos, afectan su valor [22, 23].

También las expresiones analíticas obtenidas para las funciones resumidas en 3.9 a partir de modelos constitutivos como el de Phan-Thien-Tanner, Maxwell Corrotacional, Pom-Pom, entre otros, han contribuido a dar una interpretación física de la respuesta (teórica) de fluidos no Newtonianos en MAOS [53].

Entonces, en el caso de sistemas poliméricos, el uso de  $Q_0$  es un reflejo de la morfología de las estructuras del material. Hasta la fecha, para la gran mayoría de otros sistemas, su uso se limita a la delimitación del régimen lineal o el ajuste de modelos a datos experimentales [44].



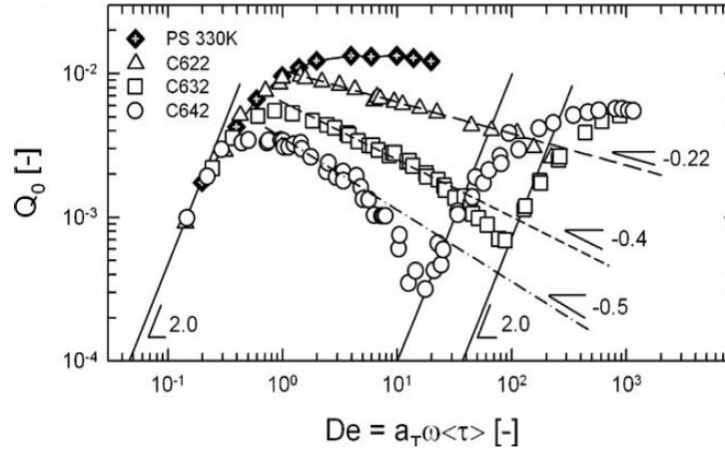


Figura 3.5:  $Q_0(\omega)$  para poliestireno y mezclas del mismo polímero, con diferentes masas molares. Reproducido con el permiso de *Elsevier* [22].

### Secuencia de procesos físicos (SPP)

Esta técnica permite realizar un análisis instantáneo respecto a la deformación y rapidez de deformación, sin tomar las curvas completas de esfuerzo y su forma global, lo que permite analizar cualquier sección de información, incluyendo la del régimen transitorio. Esta se suele descartar muy a pesar de la información adicional que puede proporcionar (i.e. sobre las modificaciones que ocurren en las microestructuras de un fluido) [23].

La suposición principal de este protocolo es que la respuesta oscilatoria se describe en términos de dos estados base: uno viscoso y otro elástico. En el régimen lineal, la contribución elástica y la viscosa están desacopladas, y pueden determinarse al encontrar sus amplitudes correspondientes. Para describir respuestas en el régimen no lineal, en vez de requerir de una combinación lineal de un gran número de *estados base*, referidos como *armónicos* en otros protocolos, Rogers et al. [44] postulan que los materiales solo manifiestan dos respuestas fundamentales, una viscosa y otra elástica, que varían con la deformación y el tiempo. De esta manera, se puede describir la respuesta de un fluido mediante tres funciones materiales: un módulo elástico no lineal  $G'_t$ , un módulo de disipación no lineal  $G''_t$  y un parámetro viscoelástico de desplazamiento  $G_t^d$  [44, 43]:

$$\tau_{xy}(t; \gamma_0, \omega) = \gamma_0 [G'_t(t) \sin(\omega t) + G''_t(t) \cos(\omega t) + G^d_t(t)]. \quad (3.24)$$

Con este número finito de términos, la respuesta en el tiempo de un material queda descrita como una trayectoria en un espacio Euclidiano tridimensional. Las funciones materiales a lo largo de esta trayectoria están definidas por el comportamiento local de la curva (que en este caso, se trata de  $\tau_{xy}(t)$ ). Para calcular su valor, se emplean las fórmulas de Frenet-Serret [43]. De esta manera, un punto dentro de la trayectoria está definido por el vector:

$$\mathbf{A} = [\gamma_0 \sin(\omega t), \gamma_0 \cos(\omega t), \tau_{xy}(t)], \quad (3.25)$$

y el vector binormal correspondiente a las fórmulas es:

$$\mathbf{B} = [B_\gamma, B_{\dot{\gamma}/\omega}, B_{\tau_{xy}}] = \frac{\dot{\mathbf{A}} \times \ddot{\mathbf{A}}}{\|\dot{\mathbf{A}} \times \ddot{\mathbf{A}}\|}, \quad (3.26)$$

$$\dot{\mathbf{A}} = \frac{d\mathbf{A}}{dt}, \quad (3.27)$$

$$\ddot{\mathbf{A}} = \frac{d^2\mathbf{A}}{dt^2}. \quad (3.28)$$

Con esto, se definen:

$$G'_t = -\frac{B_\gamma}{B_{\tau_{xy}}}, \quad (3.29)$$

$$G''_t = -\frac{B_{\dot{\gamma}/\omega}}{B_{\tau_{xy}}}. \quad (3.30)$$

El comportamiento local de la curva es el reflejo de los diferentes procesos que sufre un material durante su deformación, i.e. adelgazamiento y engrosamiento como fenómenos relacionados con su naturaleza parcialmente viscosa, o endurecimiento y reblandecimiento como fenómenos relacionados con su constitución parcialmente elástica. Entonces, la respuesta de un material descrita en términos de  $G'_t$  y  $G''_t$  pretende determinar qué tipo y en qué medida ocurren cambios en un material durante su deformación [43].

Al describir las respuestas no lineales como secuencias de procesos físicos puramente viscosos o elásticos y proponer funciones materiales dependientes

del tiempo, este tipo de análisis evita la suposición rigurosa de una respuesta simétrica durante el periodo de oscilación. Por lo tanto, es adecuado para estudiar la parte transitoria del flujo oscilatorio, tixotropía y plasticidad, que frecuentemente pueden dar lugar a respuestas asimétricas [43]. Además, el protocolo SPP permite describir la respuesta de un material en términos de distintos regímenes de flujo sin tener que variar la amplitud de deformación [44], y las funciones materiales que genera no son *promedio*, como es el caso de  $\eta'$  y  $\eta''$ , ni puntuales como  $G'_M$  y  $G'_L$ , sino instantáneas. La interpretación física de  $G'_t$  y  $G''_t$  se muestra en la Fig. 3.6.

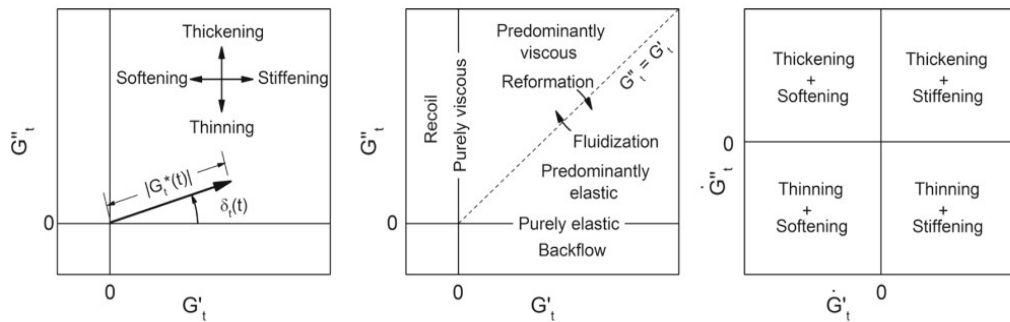


Figura 3.6: Interpretación de la evolución de las funciones materiales  $G'_t$  y  $G''_t$ . Reproducido con el permiso de *Springer Nature* [43].

# Capítulo 4

## Descripción del algoritmo de modelado

### 4.1. Modelos generados y su clasificación matemática

Los modelos se generaron al considerar el sistema descrito en la Fig. 3.1. Se caracteriza por el siguiente balance de cantidad de movimiento:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = 0, \quad (4.1)$$

que indica que el flujo se encuentra completamente desarrollado y en donde ya se ha aplicado la condición de incompresibilidad. Tanto con el modelo  $BMP + \tau_p$  como el modelo  $dSM$ , aplicar el protocolo de deformaciones oscilatorias produce sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias, no lineales, no homogéneas y acopladas, como se muestra enseguida.

Modelo  $BMP + \tau_p$ :

$$f\tau_{p_{xy}} + \lambda_1 \frac{d\tau_{p_{xy}}}{dt} = \eta_p \dot{\gamma}, \quad (4.2)$$

$$f\tau_{p_{xx}} + \lambda_1 \frac{d\tau_{p_{xx}}}{dt} - 2\lambda_1 \dot{\gamma} \tau_{p_{xy}} = 0, \quad (4.3)$$

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{\lambda} (1 - f) + k \left( \frac{G_0 \lambda_1}{\eta_\infty + \delta} - f \right) |\tau_{xy} \dot{\gamma}|. \quad (4.4)$$

Modelo  $dSM$  <sup>1</sup>:

$$f(\lambda)\tau_{p_{xy}} + \lambda_1 \frac{d\tau_{p_{xy}}}{dt} = \left( \frac{1-\beta}{\lambda_m} \right) \eta_0 \dot{\gamma}, \quad (4.5)$$

$$f(\lambda)\tau_{p_{xx}} + \lambda_1 \frac{d\tau_{p_{xx}}}{dt} - 2\lambda_1 \dot{\gamma} \tau_{p_{xy}} = 0, \quad (4.6)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{t_{eq}} \left[ \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^a - \left( \frac{1}{\lambda_{ss}} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^a \left( \frac{\lambda}{\lambda_{ss}} \right)^b \right]. \quad (4.7)$$

Modelo VMC:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\mu} \left[ \frac{1}{2} c_{B_{eq}} n_B - c_{A_{eq}} n_A - \frac{2}{3} \xi \mu \dot{\gamma} A_{xy} \right], \quad (4.8)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\mu} \left[ -c_{B_{eq}} n_B^2 + 2c_{A_{eq}} n_A + \frac{4}{3} \xi \mu \dot{\gamma} A_{xy} \right], \quad (4.9)$$

$$\frac{dA_{xx}}{dt} = \frac{1}{\mu} [c_{B_{eq}} n_B B_{xx} - c_{A_{eq}} A_{xx} - \frac{2}{3} \xi \mu \dot{\gamma} A_{xy} \frac{A_{xx}}{n_A} + 2\mu \dot{\gamma} A_{xy} - A_{xx} + n_A], \quad (4.10)$$

$$\frac{dA_{xy}}{dt} = \frac{1}{\mu} [c_{B_{eq}} n_B B_{xy} - c_{A_{eq}} A_{xy} - \frac{2}{3} \xi \mu \dot{\gamma} \frac{A_{xy}^2}{n_A} + \mu \dot{\gamma} A_{xx} - A_{xy}], \quad (4.11)$$

$$\frac{dB_{xx}}{dt} = \frac{1}{\epsilon \mu} [-2\epsilon c_{B_{eq}} n_B B_{xx} + 2\epsilon c_{A_{eq}} A_{xx} + \frac{4}{3} \epsilon \xi \mu \dot{\gamma} A_{xy} \frac{A_{xx}}{n_A} + 2\epsilon \mu \dot{\gamma} B_{xy} - B_{xx} + \frac{n_B}{2}], \quad (4.12)$$

$$\frac{dB_{xy}}{dt} = \frac{1}{\epsilon \mu} [-2\epsilon c_{B_{eq}} n_B B_{xy} + 2\epsilon c_{A_{eq}} A_{xy} + \frac{4}{3} \epsilon \xi \mu \dot{\gamma} \frac{A_{xy}^2}{n_A} + \epsilon \mu \dot{\gamma} B_{yy} - B_{xy}]. \quad (4.13)$$

En cada uno de los sistemas,  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$ . Las predicciones de los modelos se toman como la contribución no newtoniana en un sistema descrito por:

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_p + \boldsymbol{\tau}_s. \quad (4.14)$$

<sup>1</sup>Para resolver este sistema, se consideran todas las relaciones adicionales que se muestran en las ecuaciones algebraicas en 2.8 a 2.14.

A los modelos  $BMP + \tau_p$  y  $dSM$  se les aplican las siguientes condiciones iniciales:

$$\begin{aligned}\tau_p(0) &= \mathbf{0}, \\ \tau_s(0) &= \mathbf{0}.\end{aligned}\tag{4.15}$$

Y al modelo  $VMC$ :

$$\begin{aligned}\mathbf{A}(0) &= \mathbf{I}, \\ \mathbf{B}(0) &= \frac{n_B}{2} \mathbf{I}, \\ n_A(0) = 1, n_B(0) &= \sqrt{\frac{2c_{Aeq}}{c_{Beq}}}.\end{aligned}\tag{4.16}$$

Con esto, los modelos resultantes son problemas de valor inicial.

## 4.2. Métodos numéricos

La falta de una solución exacta a los modelos obtenidos es lo que genera la necesidad de implementar un algoritmo de modelado basado en métodos numéricos. Aún para procesar las soluciones que se obtienen, es necesario emplear algún esquema de este tipo para así obtener valores aproximados de funciones materiales. En esta sección se describen los métodos empleados con este fin: el de Runge-Kutta sirve para la solución de modelos, los de integración y diferenciación numérica sirven para el cálculo de funciones materiales, y la transformada de Fourier para el análisis de las respuestas en función de la frecuencia de oscilación.

### Runge-Kutta

La familia de métodos numéricos de Runge-Kutta se caracterizan por ser métodos de un solo paso para la solución de ecuaciones o sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias, que pueden expresarse como problemas de valor inicial [36]. En contraste con el método de Euler y el uso de series de Taylor, se pueden obtener aproximaciones más precisas evadiendo el cálculo de derivadas de orden superior. Su aplicación requiere de conocer el valor de la función en un punto de referencia o inicial,  $(x_i, y_i)$ , y la capacidad de

evaluar la derivada en diferentes puntos dentro del intervalo  $[x_i, x_{i+1}]$ , para encontrar el valor de la función  $y_{i+1}$  [36, 41]. Entonces, para una ecuación diferencial:

$$\frac{dy(x)}{x} = f(x, y), \quad (4.17)$$

se plantea la solución aproximada, evaluada en el punto  $x_i$ :

$$y_{i+1} = y_i + \Phi h, \quad (4.18)$$

donde  $h$  es el tamaño de paso, y  $\Phi = \Phi(x_i, y_i, h)$  es una combinación lineal de diferentes *pendientes*  $k_n$ , ponderados por factores  $a_n$ .

$$\Phi = \sum_1^n a_n k_n. \quad (4.19)$$

A los métodos de Runge-Kutta se les asocia un orden. Para el de cuarto orden,  $n = 4$ , y las expresiones correspondientes más comunes son:

$$\begin{aligned} y_{i+1} &= y_i + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \\ k_1 &= f(x_i, y_i), \\ k_2 &= f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1h\right), \\ k_3 &= f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2h\right), \\ k_4 &= f(x_i + h, y_i + k_3h). \end{aligned} \quad (4.20)$$

Cuando no se cuenta con la solución exacta a la ecuación diferencial, se puede calcular un error local de truncamiento [13]:

$$e_t = Kh^{n+1} + O(h^{n+2}); Kh^{n+1} \gg O(h^{n+2}). \quad (4.21)$$

### Diferencias finitas

Para calcular las funciones materiales en la Ec. 3.6, se emplea el algoritmo de diferencias finitas centradas. Con este método se aproxima la derivada de una función  $f(x)$  en  $x$  a partir de la expresión de  $f(x)$  como una serie de Taylor truncada, de la que se despeja  $f'(x)$  y se desprecian los términos con

derivadas de mayor orden [36]. Para lograr una mayor precisión, se puede incluir el término que contiene la segunda derivada de la función y nuevamente, despejar  $f'(x)$ , obteniendo:

$$f'(x) = \frac{-f(x_{i+2}) + 8f(x_{i+1}) - 8f(x_{i-1}) + f(x_{i-2}))}{12h}. \quad (4.22)$$

Con esta expresión se obtiene una aproximación cuyo error tiene una magnitud  $O(h^4)$  [15], utilizando cuatro puntos o datos alrededor de  $x$ .

### Algoritmo de Romberg para la aproximación de integrales

Para calcular las funciones materiales que se muestran en la ec. 3.11, se opta por el algoritmo de Romberg; emplea las fórmulas de integración de Newton-Cotes, las cuales consisten en estimar el valor de la integral ( $I$ ) de una función  $f(x)$  al evaluar un polinomio  $p_n(x)$  en su lugar, en el intervalo de interés [36]. Después de obtener aproximaciones con distintos tamaños de paso ( $h$ ), éstos se utilizan a la manera de una extrapolación de Richardson para mejorar la precisión del cálculo [15]. En este trabajo se utiliza la regla del trapecio compuesta:

$$I = \frac{h}{2} \left[ f(x_0) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} f(x_i) + f(x_n) \right], \quad (4.23)$$

y se utiliza la ecuación recursiva [15]:

$$I = \frac{4}{3}I_m - \frac{1}{3}I_l, \quad (4.24)$$

donde  $I_m$  es la integral con tamaño de paso  $h/2$  y  $I_l$  la integral con tamaño de paso  $h$ . Con la Ec. 4.24 se obtiene resultados cuyo error es del orden  $O(h^4)$  [15].

### Transformada discreta de Fourier

Para una función suave por partes y periódica  $f(t)$ , tal como lo es la respuesta en estado estacionario de un fluido sometido a una deformación cortante oscilatoria, es posible encontrar una serie trigonométrica cuyas sumas convergen a los puntos de continuidad y es equivalente a la función  $f(t)$  [8]:



$$f(t) = A + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \sin(n\omega_0 t), \quad (4.25)$$

considerando que  $f(t)$  tiene un periodo  $T$  y frecuencia fundamental  $\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$ . Si a partir de  $f(t)$  se pueden definir los *coeficientes de Fourier*:

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{2}{T} \int_{T/2}^{-T/2} f(t) \cos(n\omega_0 t) dt; \quad n = 0, 1, 2, \dots \\ b_n &= \frac{2}{T} \int_{T/2}^{-T/2} f(t) \sin(n\omega_0 t) dt; \quad n = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (4.26)$$

entonces la serie de Fourier que corresponde a  $f(t)$  es:

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \sin(n\omega_0 t)), \quad (4.27)$$

expresión que puede modificarse al utilizar la fórmula de Euler, lo que da lugar a *serie compleja de Fourier* correspondiente [56, 8]:

$$\begin{aligned} f(t) &= C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (C_n e^{in\omega_0 t} + \bar{C}_n e^{-in\omega_0 t}), \\ f(t) &= \sum_{-\infty}^{\infty} C_n e^{in\omega_0 t}, \end{aligned} \quad (4.28)$$

donde  $C_0 = \frac{a_0}{2}$ ,  $C_n = \frac{1}{2} (a_n - ib_n)$  con  $n \in \mathbb{N}$ . De la expresión 4.28, se obtiene  $C_n$ :

$$C_n = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) e^{-in\omega_0 t} dt; \quad n \in \mathbb{Z}, t \in \mathbb{R}. \quad (4.29)$$

A partir de los coeficientes  $C_n$  se describe la función  $f(x)$  en el dominio de la frecuencia y su secuencia recibe el nombre de *espectro* de  $f(t)$ . Cuando la función  $f(t)$  es real, cada  $C_n$  recibe el nombre de armónico.

La expresión en 4.29 es similar a la transformada de Fourier, cuya expresión es:

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (4.30)$$

Como los esfuerzos que se obtienen como solución de los modelos generados son una señal discreta, sobre ellos se debe aplicar una transformada de Fourier discreta. Esta consiste en aproximar el valor de  $F(\omega)$  aplicando la *regla del trapecio* para efectuar la integral en 4.29, y tiene la forma [8]:

$$F[k] = \sum_{n=0}^{N-1} f[n]e^{-2\pi ink/N}; k \in \mathbb{Z} \quad (4.31)$$

donde  $N$  es el número de puntos o muestras de la señal en un intervalo de tiempo  $[0, T)$ . Entonces, para encontrar  $C_k$ ,

$$C[k] = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} f[n]e^{-2\pi ink/N}. \quad (4.32)$$

En la sección 3.2.2 se ofrecen aspectos adicionales a considerar en el cálculo de transformada de Fourier discreta.

### 4.3. Algoritmo de solución y procesamiento de resultados

En esta sección se describe el algoritmo de cálculo desarrollado en este trabajo para el análisis de datos reométricos en deformaciones oscilatorias. Este algoritmo se divide en diferentes secciones y los métodos de análisis - que se trataron en la metodología -. Estas secciones se encuentran agrupadas según la naturaleza matemática de las aproximaciones numéricas que requieren (diferenciación/integración numérica o transformada de Fourier).

1. Solución de modelos
2. MÓDULOS/SPP: Cálculo de funciones materiales (módulos) y medidas de desviación de la respuesta lineal. Análisis de las respuestas con el método de secuencia de procesos físicos.
3. FOURIER/MAOS: Analiza las soluciones como señales en el dominio de la frecuencia. Cálculo de funciones materiales en el límite de la respuesta no lineal e índices de no-linealidad  $Q_0$ .
4. PIPKIN: Genera curvas de Lissajous y diagramas de Pipkin según el rango de frecuencias y amplitudes de deformación proporcionados.

A continuación se muestran los diagramas correspondientes a cada sección del algoritmo desarrollado.

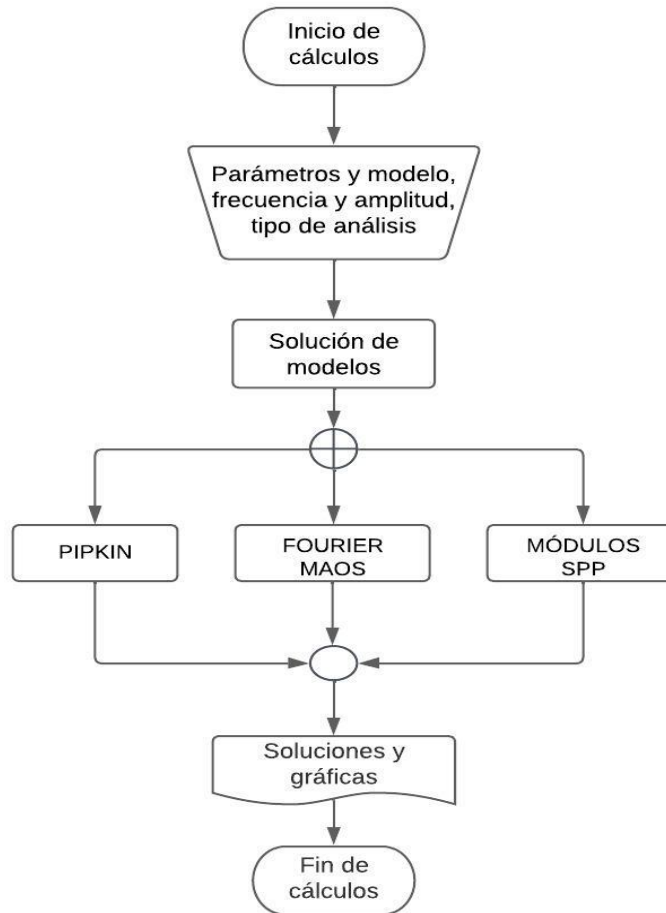


Figura 4.1: Descripción general del algoritmo

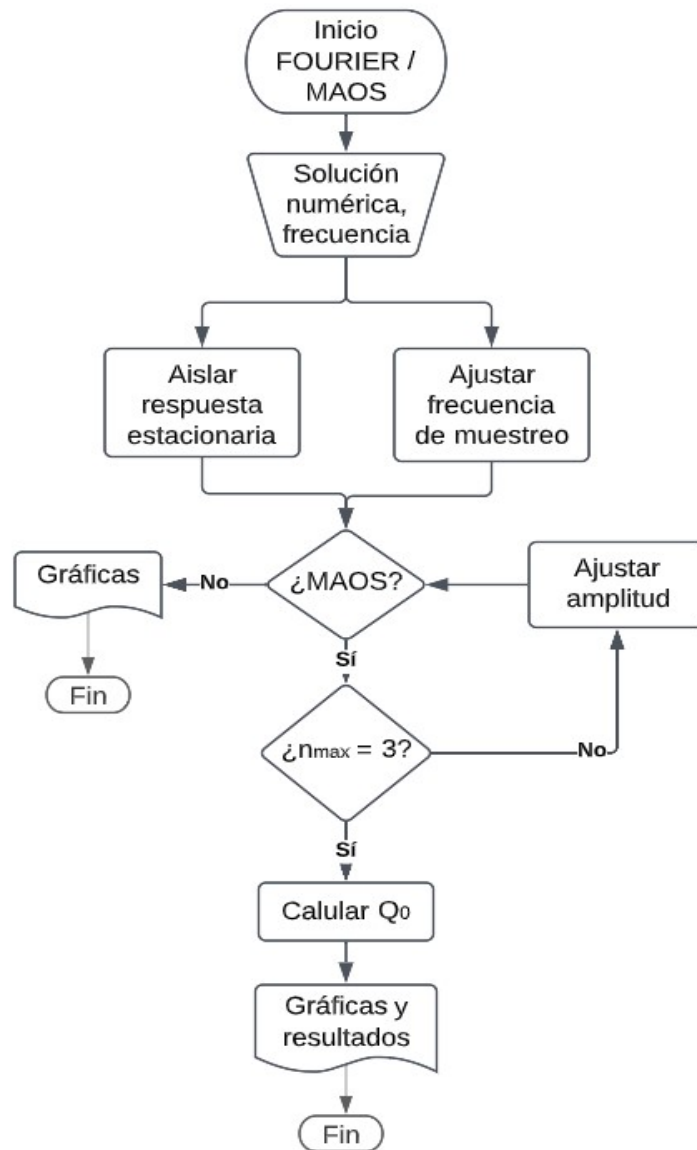


Figura 4.2: Algoritmo correspondiente a FOURIER/MAOS.

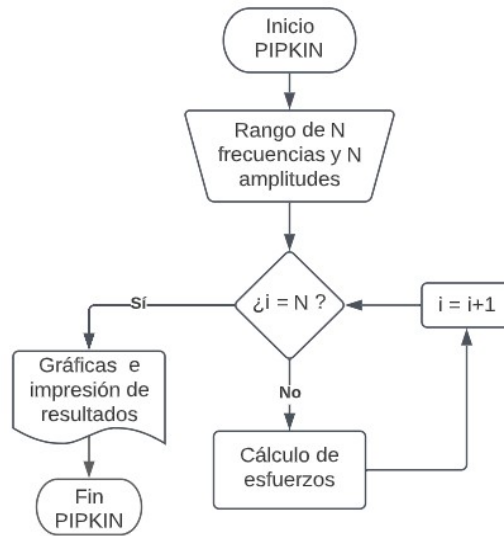


Figura 4.3: Algoritmo correspondiente a PIPKIN.

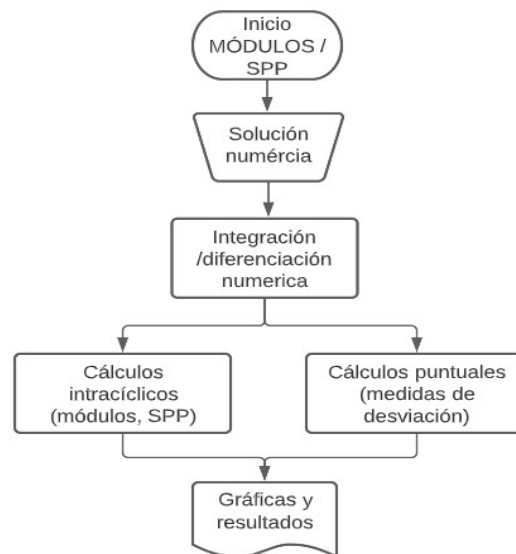


Figura 4.4: Algoritmo correspondiente a SPP.

# Capítulo 5

## Análisis de resultados

En este capítulo se muestran los resultados del modelado matemático efectuado y su análisis. Todo lo relacionado con el algoritmo computacional propuesto se muestra en el apéndice [A](#).

### 5.1. Análisis de sensibilidad paramétrica: modelo $BMP + \tau_p$

#### 5.1.1. Definición de casos base

Para explorar las respuestas que produce el modelo  $BMP + \tau_p$ , se realiza un análisis de sensibilidad paramétrica a partir de casos base. Se identifican las cantidades relacionadas con la respuesta viscoelástica, viscoplástica y tixotrópica, cuyos valores son los que se modifican para efectuar análisis de sensibilidad paramétrica. El resto de los parámetros se mantiene constante para cada caso.

En esta ecuación, la respuesta viscoelástica se controla a través del tiempo de relajación ( $\lambda_1$ ) y de la rapidez de deformación característica ( $\dot{\gamma}_0$ ), cantidades que se reflejan en la magnitud del número adimensional  $Wi$ . A partir de  $Wi$  se deduce que la respuesta viscoelástica es el resultado de la naturaleza física del fluido y de las condiciones de deformación, en tanto que éstas permiten o suprimen su manifestación. En este trabajo se mantiene fijo  $\lambda_1$  y se varía  $\dot{\gamma}_0$ . Por otro lado, el modelo cuenta con dos parámetros relacionados con la cinética de construcción y destrucción de la microestructura del fluido y, por tanto, con una respuesta tixotrópica:  $\lambda_s$  y  $k$ . En corte simple, el valor de viscosidad

en estado estacionario se modera a partir del producto  $\lambda_s k$  [29, 30]. En el trabajo de López-Aguilar et al. [29, 30] se reportan diferentes combinaciones de  $\lambda_s$  y  $k$ , en forma adimensional, que producen distintos niveles de engrosamiento en flujo extensional uniaxial: engrosamiento fuerte (SH, por su terminología en inglés, *strong hardening*), moderado (MH, de *moderate hardening*) y sin engrosamiento (NH, de *no hardening*) (ver Fig. 1 en [29]). Estos se toman como casos base y en la Tabla 5.1 se listan los parámetros específicos que proveen dicha fenomenología.

Tabla 5.1: Valores de los parámetros relacionados con la cinética de construcción-destrucción de la microestructura, modelo  $BMP + \tau_p$  [29, 30].

Parámetro	NH	MH	SH	Unidades
$\lambda_s$	4	4	0.28	s
$k$	$2.25x10^{-6}$	$2.531x10^{-7}$	$2.531x10^{-7}$	$Pa^{-1}$

La respuesta viscoplástica, cuya manifestación depende de la rapidez de deformación y de la concentración de soluto en la solución, se modera a través de la diferencia en magnitud entre la viscosidad del fluido a bajas rapidezces de deformación  $\eta_0$  y a altas rapidezces de deformación  $\eta_s$ . Esta diferencia se manifiesta a través del número adimensional  $\beta$ .

A partir de este análisis, se proponen los siguientes parámetros:

- $\beta = \frac{\eta_s}{\eta_0} = [1x10^{-7}, 1/9]$ ,
- $\eta_\infty + \delta = 2x10^{-6} \quad Pa \cdot s$ ,
- $\lambda_1 = 1 \quad s$ ,

junto con los que se muestran en la Tabla 5.1. El valor de  $\beta = 1x10^{-7}$  corresponde al caso donde la viscosidad no Newtoniana o del soluto ( $\eta_p$ ) es casi equivalente a la viscosidad total, lo que en la práctica puede ocurrir con una solución extremadamente concentrada;  $\beta = 1/9$  corresponde al caso donde la contribución de  $\eta_p$  a la viscosidad total es mayoritaria, como puede ocurrir con una solución semi-concentrada.

Otro conjunto de parámetros cuyo estudio es relevante explorar, es aquel propuesto en el trabajo de Manero et al. [7], con el cual se probó la capacidad descriptiva del modelo primitivo de la familia BMP. Estos resultados se

muestran en el apéndice B. Para poder diferenciar éste conjunto de parámetros de aquellos que se muestran en la Tabla 5.1, se le asigna el nombre de BMP-99.

### 5.1.2. Respuesta viscoelástica

En primer lugar, se analiza el tipo de comportamiento viscoelástico que el modelo  $BMP + \_ \tau_p$  puede predecir. Teóricamente, se espera que esta respuesta reológica domine cuando la escala temporal asociada con la tixotropía,  $\omega_s = \lambda_s \dot{\gamma}$ , es de mucho menor magnitud que aquella asociada con la viscoelasticidad,  $Wi$ . Se propone estudiar el efecto de variar ambas escalas temporales, considerando tres casos, (1)  $\omega_s < Wi$ , (2)  $\omega_s = Wi$  y (3)  $\omega_s > Wi$ , con el fin de identificar las cualidades de la respuesta viscoelástica del modelo  $BMP + \_ \tau_p$ , con efectos tixotrópicos mínimos y considerables, respectivamente.

Al tomar el conjunto de parámetros MH y variar  $\lambda_s$ , se observa lo siguiente (Fig. 5.1, 5.2 y 5.3). Las mayores diferencias entre las curvas en el diagrama de Pipkin se observan a  $Wi$  altos y  $De$  bajos, lo que corresponde a una respuesta no lineal predominantemente viscosa (recuadros rojos). Cuando  $\omega_s < Wi$ , se suprime la aparición de curvas secundarias, que son respuestas típicas de materiales tixotrópicos [20], como lo muestra la sección enmarcada en la Fig. 5.1. Cuando  $\omega_s = Wi$ , la formación de curvas secundarias indica la combinación de una respuesta viscoelástica y tixotrópica (Fig. 5.2). Con  $\omega_s > Wi$  es interesante notar que la manifestación de elasticidad (el área encerrada por las curvas de Lissajous) se ve drásticamente disminuida y las intersecciones o curvas secundarias son prominentes conforme  $Wi$  aumenta, es decir, mientras se estimula una respuesta no lineal (Fig. 5.3). Esto concuerda con la definición teórica de tixotropía, que considera este comportamiento reológico como una manifestación propia de fluidos viscosos [26].



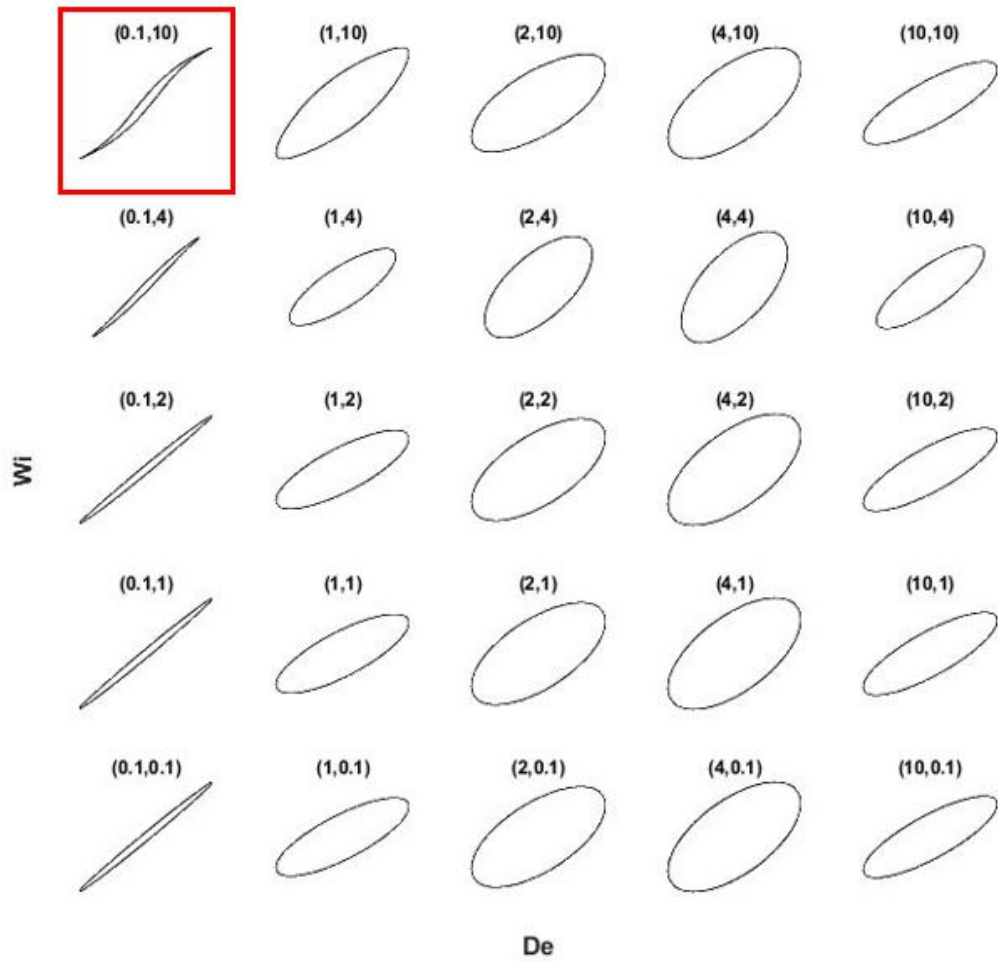


Figura 5.1: Diagrama de Pipkin de esfuerzo cortante contra rapidez de deformación (adimensionales). Modelo  $BMP + \tau_p$ . Parámetros:  $\lambda_s = 0.1$ ,  $\{k_0, \lambda_1, \beta\} = \{2.531 \times 10^{-7} Pa^{-1}, 1 \text{ s}, 1/9\}$ .

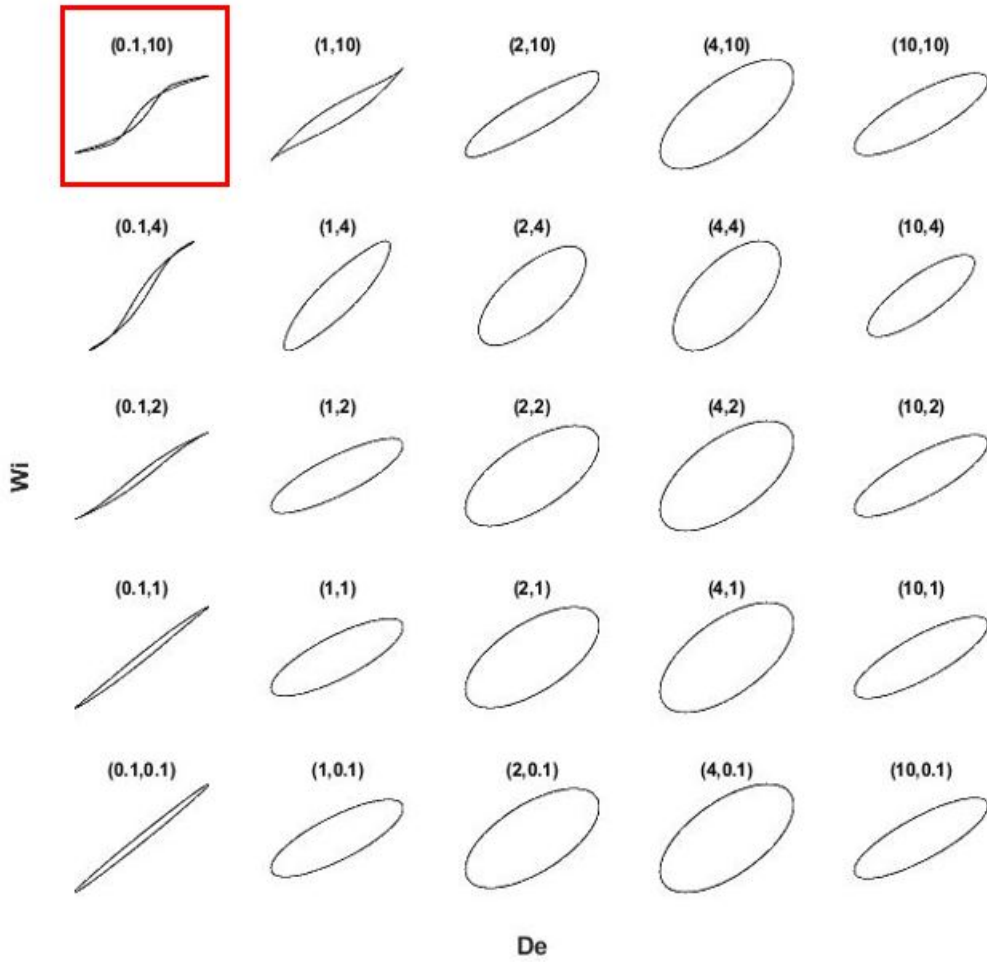


Figura 5.2: Diagrama de Pipkin de esfuerzo cortante contra rapidez de deformación (adimensionales). Modelo  $BMP + \tau_p$ . Parámetros:  $\lambda_s = 1$ ,  $\{k_0, \lambda_1, \beta\} = \{2.531 \times 10^{-7} Pa^{-1}, 1 \text{ s}, 1/9\}$ .

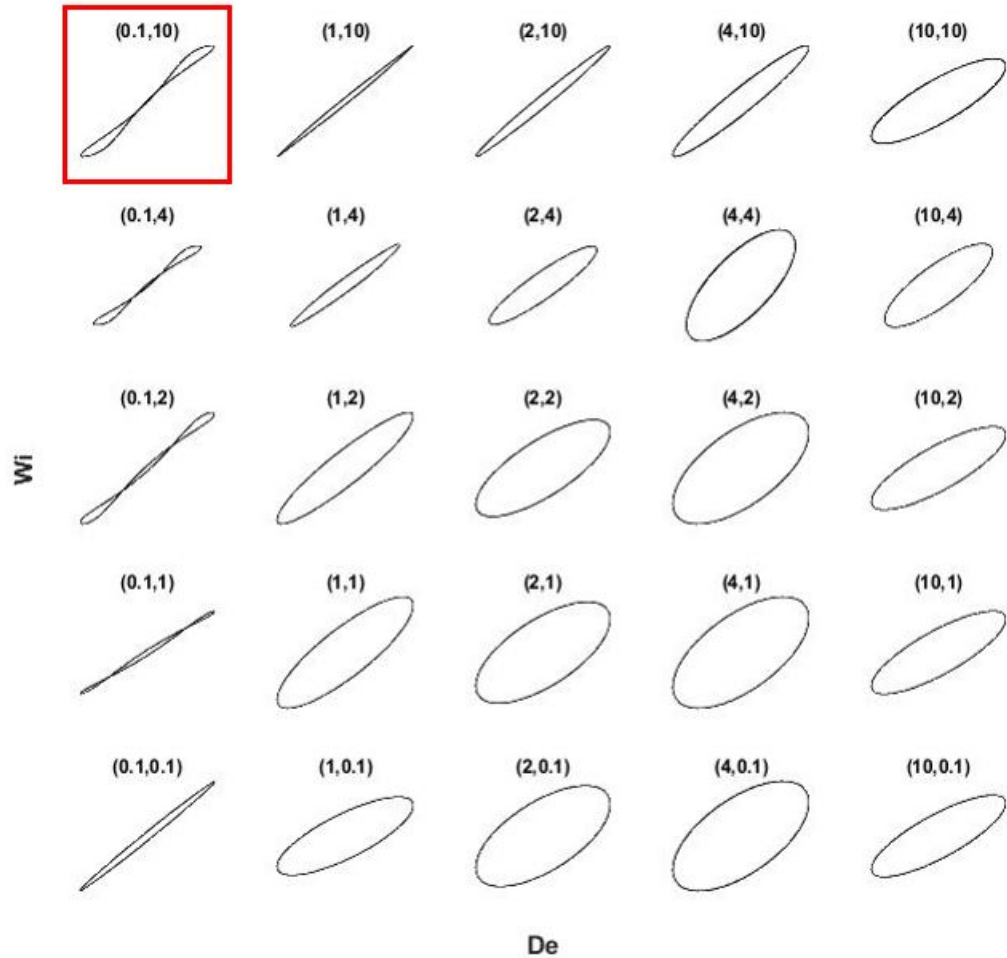


Figura 5.3: Diagrama de Pipkin de esfuerzo cortante contra rapidez de deformación (adimensionales). Modelo  $BMP + \tau_p$ . Parámetros:  $\lambda_s = 10$ ,  $\{k_0, \lambda_1, \beta\} = \{2.531 \times 10^{-7} Pa^{-1}, 1 \text{ s}, 1/9\}$ .

Sin embargo, como refieren Ewoldt y McKinley [20], la formación de curvas secundarias puede explicarse mediante la manifestación de una respuesta no lineal de tipo elástica. Por ejemplo, en el estudio de disoluciones poliméricas, estas aparecen cuando la concentración aumenta y el soluto está constituido por cadenas que tienden a entrelazarse, lo que hace a este sistema susceptible a deformaciones no afines [23]. Entonces, estas intersecciones no son exclusivamente indicadores de tixotropía (en el sentido más estricto de su definición), sino de tixoviscoelasticidad. De acuerdo con la ecuación

$BMP + \tau_p$ , se puede anticipar que cuando se tiene un fluido tixotrópico con manifestaciones viscoelásticas despreciables ( $De \ll 1$  y/o  $\omega_s \gg Wi$ ), el criterio de la formación de curvas secundarias, sin ninguna medida adicional, puede resultar insuficiente para su correcta identificación y caracterización en flujo oscilatorio (Fig. 5.4). Esto se explora en con mayor detalle en la Sección 5.1.3.

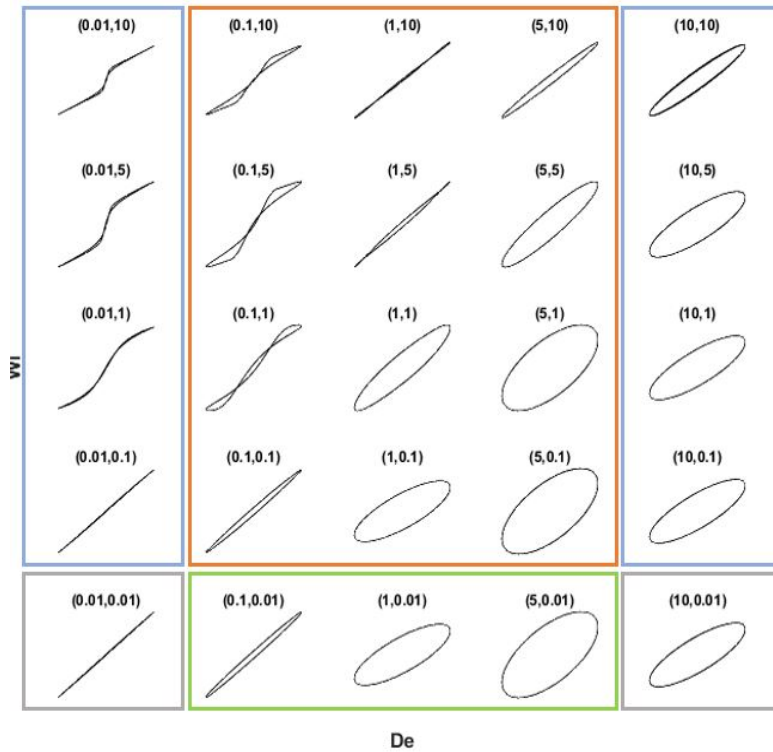


Figura 5.4: Diagrama de Pipkin de esfuerzo cortante contra rapidez de deformación (adimensionales). Modelo  $BMP + \tau_p$ , parámetros NH. La respuestas límite lineales se encuentran enmarcados en gris, las límite no lineales en azul, el régimen viscoelástico lineal en verde y el no lineal en naranja. El comportamiento límite a altos  $De$  debería manifestarse por curvas casi circulares, pero la contribución del solvente provoca una tendencia hacia un comportamiento viscoso newtoniano (parámetros NH y  $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1).

Con los resultados anteriores, se deduce que el conjunto de parámetros MH debe ser utilizado para predecir una respuesta donde los efectos de la viscoelasticidad y tixotropía de un fluido son significativos a  $Wi > 1$  (Fig. 5.5), mientras que el conjunto SH sirve para modelar respuestas donde predomina la viscoelasticidad, aún con  $Wi > 1$ . Esto se confirma a través de la Fig. 5.6, donde a  $De \leq 0.1$  (régimen de comportamiento viscoso), la formación de curvas secundarias incipientes ocurre hasta  $Wi \gg 1$ .

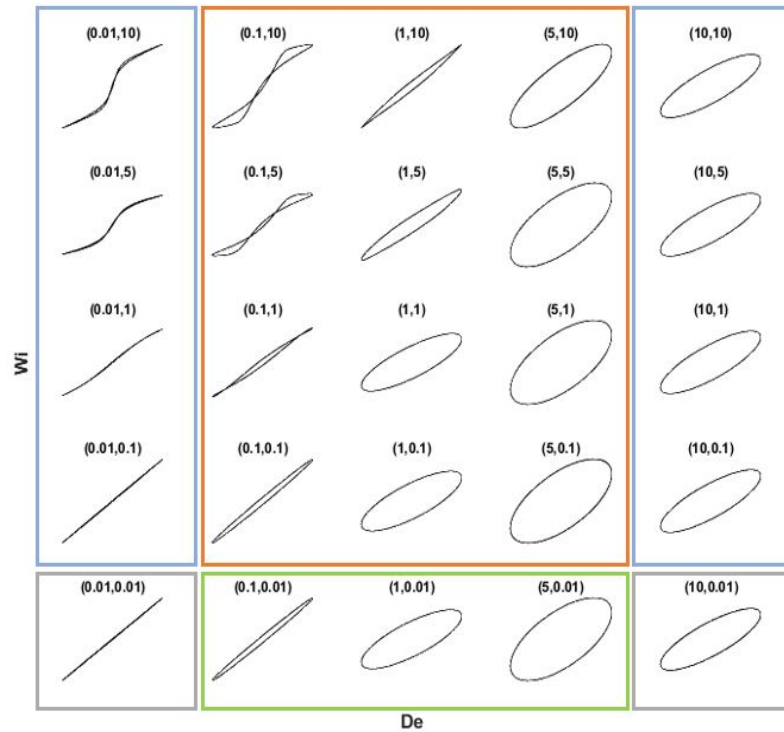


Figura 5.5: Diagrama de Pipkin de esfuerzo cortante contra rapidez de deformación (adimensionales). Modelo  $BMP + \tau_p$ , parámetros MH. En el régimen donde predomina una respuesta viscosa no lineal, enmarcado en un cuadro azul a la derecha, apenas es perceptible la formación de curvas secundarias, y en el recuadro naranja correspondiente a la respuesta viscoelástica no lineal, se presentan curvas secundarias y deformaciones de las elipses que indican efectos tixotrópicos a menor  $De$  y no linealidad viscoelástica a mayores  $De$  (parámetros MH y  $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1).



es notoria cuando la escala temporal asociada con el proceso de construcción de la estructura es mayor a la escala temporal viscoelástica. Para la Fig. 5.7 se utiliza  $\gamma_0 = 10$ , lo que implica que para poder predecir una respuesta notablemente tixotrópica con el modelo  $BMP + \tau_p$ , es forzoso realizar cálculos en un régimen altamente no lineal, lo que puede constituir una limitante de la ecuación constitutiva al momento de comparar sus predicciones contra la respuesta de materiales reales, si estos muestran mayor sensibilidad a la variación de  $\gamma_0$  y  $\omega$ .

Con esta información se puede clasificar el tipo de respuesta que se puede predecir con cada conjunto de parámetros propuesto (ver Tabla 5.1):

- Respuesta predominantemente tixotrópica: NH y MH.
- Respuesta predominantemente viscoelástica: SH.

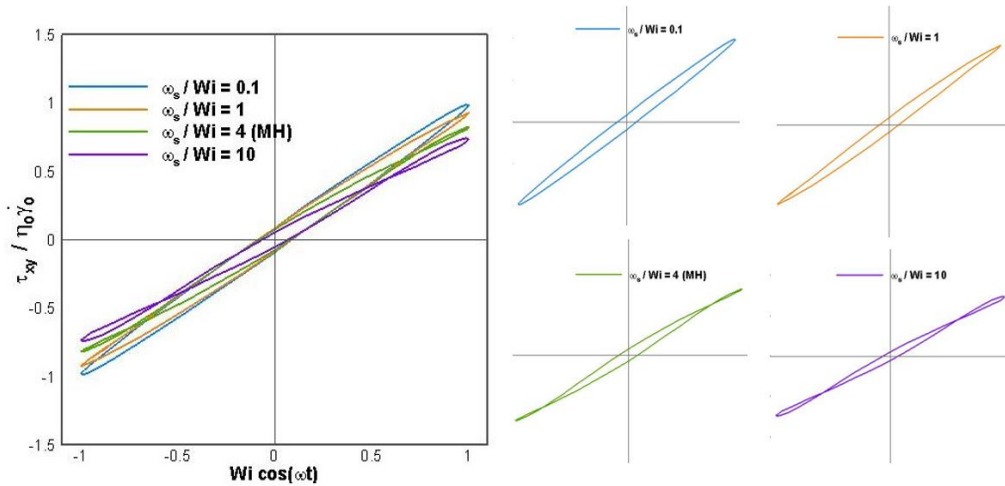


Figura 5.7: Respuesta reológica en función de la relación  $\frac{\omega_s}{Wi}$ . Modelo  $BMP + \tau_p$ . Parámetros  $\{k_0, \lambda_1, \beta, Wi, De\} = \{2.531 \times 10^{-7} Pa^{-1}, 1s, 1/9, 1, 0.1\}$

La respuesta reológica predominante, que se manifiesta a través de la magnitud de  $\eta'$  y  $\eta''$  en función de  $\gamma_0$ , según las diferentes combinaciones de constantes cinéticas es la siguiente: en flujo oscilatorio, el modelo  $BMP + \tau_p$  es capaz de predecir dos tipos de viscoelasticidad no lineal: (1) adelgazamiento al corte y (2) engrosamiento débil al corte (Fig. 5.8 y 5.9). El paso

del primer comportamiento al segundo está determinado por la magnitud de  $De$ ; los parámetros  $k_0$  y  $\lambda_s$  únicamente determinan el intervalo de amplitud de deformación en el que se manifiesta una respuesta lineal, siendo el caso SH el que presenta una *zona Newtoniana* más extensa, seguido del caso MH y NH. Esto es consistente con el sentido físico que se proporciona a los parámetros  $\lambda_s$  y  $k_0$ . Si  $\omega_s > Wi$ , a un mismo valor de  $\gamma_0$  se espera que la tixotropía domine la respuesta de un fluido, con  $\lambda_s$  como un tiempo de reconstrucción característico. Como se ha observado experimentalmente, el adelgazamiento al corte pronunciado seguido de una recuperación lenta de la viscosidad original, es un indicio de tixotropía; el conjunto NH y MH cumplen con la condición  $\omega_s > Wi$ , y la zona de adelgazamiento que predicen ocurre a valores menores de  $\gamma_0$  que aquellos correspondientes al conjunto SH, donde  $\omega_s < Wi$ . Además, con NH, el descenso de la viscosidad no sólo está favorecido por el valor de  $\omega_s$ , también se ve promovido por un valor mayor de  $k_0$ , que implica un menor esfuerzo requerido para romper la microestructura del material.

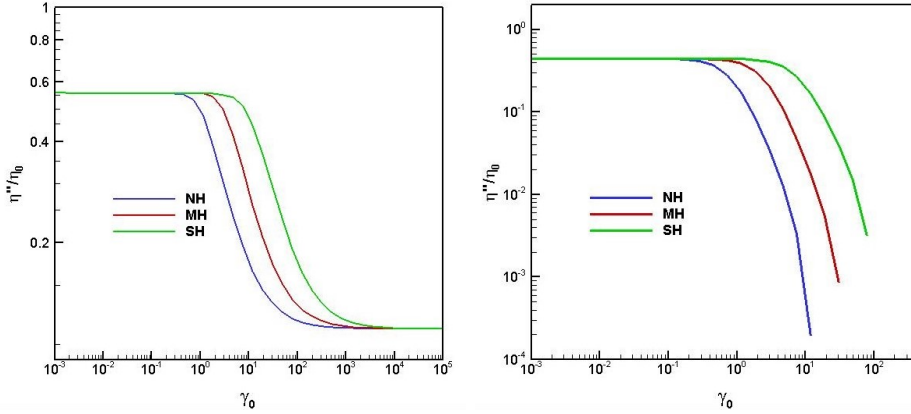


Figura 5.8: Módulos viscosos para los diferentes caso base(NH, MH, SH), modelo  $BMP + \tau_p$ .  $De = 1$ .



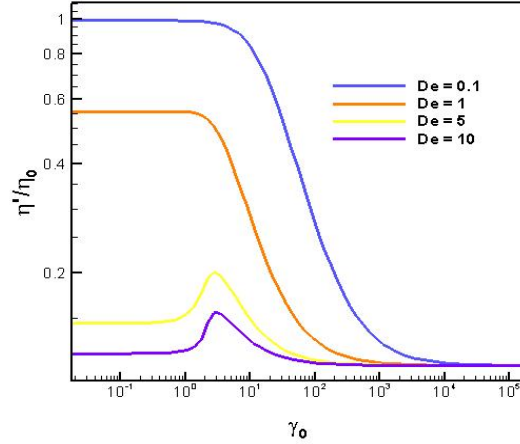


Figura 5.9: Efecto de  $De$  en la manifestación de diferentes tipos de comportamiento viscoelástico, modelo  $BMP + \tau_p$  (parámetros MH y  $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1). A mayor  $De$  se observa el cambio de adelgazamiento al corte a engrosamiento débil al corte.

A pesar de tener la misma respuesta predominante, cada conjunto de parámetros, con los mismos valores de  $Wi$  y  $De$ , pueden dar lugar a respuestas cualitativamente diferentes. Esto se ilustra en los diagramas de Pipkin para el caso NH, MH, SH (Fig. 5.4, 5.5 y 5.6). Cualitativamente, hay una mayor diferencia entre la manifestación de comportamiento no lineal a bajos valores de  $De$ ; es decir, la influencia de los parámetros relacionados con la cinética de construcción-destrucción es menor conforme se provoca que el material tenga una respuesta similar a la de un sólido elástico, a través del incremento de  $De$ , que para este análisis modula la frecuencia de oscilación impuesta.

Por otro lado, la estabilidad de las predicciones del modelo es limitada. Mientras que el módulo de pérdida,  $\eta'$ , muestra valores físicamente consistentes en todo el intervalo de  $\gamma_0$  explorado -  $\eta'(\omega, \gamma_0 \rightarrow 0) = \eta'_1$  y  $\eta'(\omega, \gamma_0 \rightarrow \infty) = \eta_s$  -, el módulo de almacenamiento,  $\eta''$ , sufre un cambio de pendiente en la zona de adelgazamiento, al que le siguen valores negativos (que no pueden reportarse en una gráfica logarítmica) cuyo orden de magnitud ronda  $10^{-5}$  (Fig. 5.8 y 5.10)<sup>1</sup>. Dicha zona de adelgazamiento se encuentra entre  $10 < \dot{\gamma} < 10^2$ .

<sup>1</sup>Estas predicciones fueron corroboradas con diferentes algoritmos y tamaños de paso; con cada uno se obtuvieron prácticamente los mismos valores y comportamiento.

Entonces, predicciones a valores de  $\gamma_0$  superiores pueden carecer de sentido físico. En lo subsecuente, los resultados se limitan a  $\gamma_0 < 10^2$ . Esto constituye la primera limitante identificada del modelo en flujo cortante oscilatorio.

La comparación entre las predicciones de la ec.  $BMP + \tau_p$  y la ecuación constitutiva exponencial de Phan-Thien-Tanner o EPTT<sup>2</sup>, muestran valores de  $\eta'$  similares, a la vez que dan prueba de la falta de estabilidad del primer modelo en la predicción de la función material asociada con la elasticidad,  $\eta''$  (Fig. 5.10).

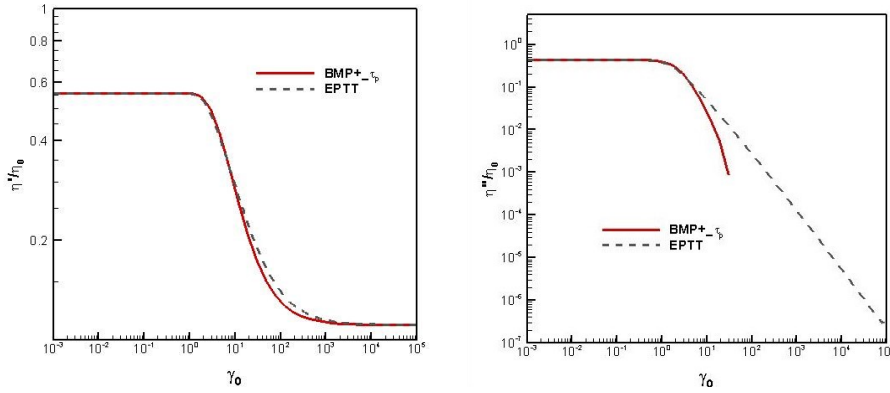


Figura 5.10: Comparación entre las predicciones de la ec.  $BMP + \tau_p$  y la ec.  $EPTT$ . Parámetros: MH ( $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1) y  $\epsilon = 0.25$  respectivamente.  $De = 1$ .

Por último, el análisis de la función material  $Q_0$  (Fig. 5.11) proporciona la siguiente información. A diferencia de  $\eta'$  y  $\eta''$ , el efecto de las constantes cinéticas en esta función material no parece depender del producto  $\lambda_s k_0$ , sino de cada uno por separado. Mientras  $k_0$  determina únicamente qué tan significativa será la contribución del tercer armónico a la respuesta global del fluido,  $\omega_s$  es un indicador de la evolución de la microestructura del fluido, pues además de influir en la magnitud relativa de los armónicos, modifica

<sup>2</sup>La ec. constitutiva EPTT se utiliza para modelar comportamiento viscoelástico no lineal. Está dada por:

$$\begin{aligned} f\boldsymbol{\tau}_p + \lambda_1\dot{\boldsymbol{\tau}}_p &= 2\eta_{p0}\mathbf{D} \\ \boldsymbol{\tau}_s &= 2\eta_s\mathbf{D}, \\ f &= \exp\left[\frac{\epsilon\lambda_1}{\eta_0}tr(\boldsymbol{\tau}_p)\right], \end{aligned}$$

donde  $\epsilon$  es el parámetro de extensibilidad [50].

el tiempo característico asociado al valor máximo de  $Q_0$  o  $Q_{0,max}$ . El hecho de que al verificarse  $\omega_s < Wi$ ,  $Q_{0,max}$  esté asociado con un valor mayor de  $De$ , es consistente con lo que se observa en los diagramas de Pipkin; es decir, viscoelasticidad dominante: desde un punto de vista teórico, se espera que en materiales viscoelásticos  $Q_0(De = 1) = Q_{0,max}$  [23], y la tendencia que se muestra en la Fig. 5.11 parece seguir este patrón. En cuanto a la pendiente antes de este punto crítico, esta coincide con el comportamiento general de ecuaciones constitutivas viscoelásticas [22, 23]. Es interesante notar que después del máximo local, la pendiente de la curva se pueda modificar vía la fracción de disolvente,  $\beta$ . Cuando  $\beta \rightarrow 0$ ,  $Q_0 \propto De^{-1}$ . En el caso contrario (que corresponde a un sistema diluido),  $Q_0 \propto De^{-2}$ , respuesta que indica que la contribución de los armónicos superiores al comportamiento global del fluido es mucho menor respecto a la de una solución concentrada. Se puede concluir que, según el modelo  $BMP + \tau_p$ , la desviación del comportamiento lineal es cualitativamente similar a la de un fluido viscoelástico, sin embargo, la sensibilidad que muestra a los parámetros  $\lambda_s$  y  $k_0$  puede permitir una interpretación física fácilmente asequible de datos experimentales, en caso de que la ecuación constitutiva en cuestión describa correctamente la respuesta de un fluido real.

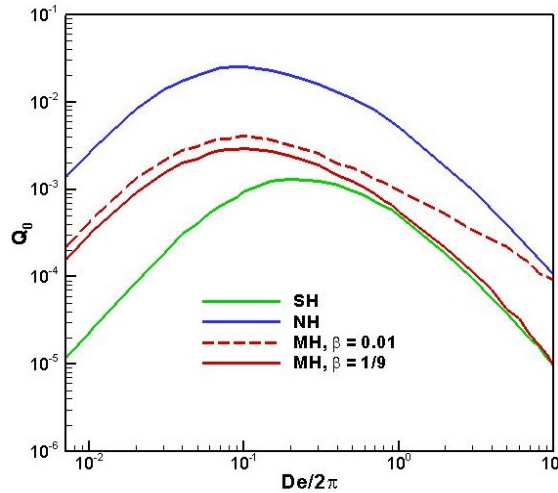


Figura 5.11: Valores de  $Q_0(\omega)$  para los diferentes casos base, modelo  $BMP + \tau_p$  ( $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$ ).

### 5.1.3. Respuesta tixotrópica

La respuesta tixotrópica del modelo  $BMP + \tau_p$  se ve fuertemente influenciada por el valor de  $De$ . Incluso, no hace falta cambiar el orden de magnitud de  $De$  para obtener un impacto notable en las predicciones, aún sí  $Wi < \omega_s$ , como se ilustra en la Fig. 5.12. La respuesta del modelo  $BMP + \tau_p$  coincide con lo planteado en por Ewoldt et al. [20]: si el tiempo característico de la deformación es lo suficientemente largo para permitir la reconstrucción de la estructura de un fluido, ese proceso se refleja en flujo oscilatorio por la manifestación de curvas secundarias. De esta aseveración se deduce que una deformación muy rápida (altos  $De$ , altas frecuencias), no propiciaría tal manifestación. Justamente, esto es lo que ocurre con las predicciones del modelo  $BMP + \tau_p$ .

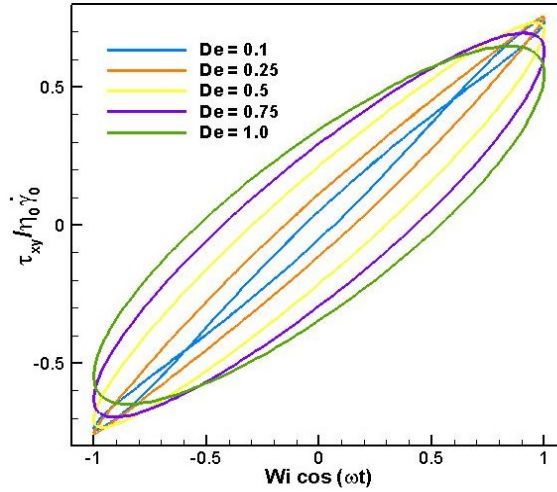


Figura 5.12: Efecto de la variación de  $De$  en la manifestación de tixotropía.

$$\{k_0, \omega_s, Wi, \beta\} = \{2.531 \times 10^{-7} Pa^{-1}, 10, 1, 1/9\}$$

Por otro lado, las curvas secundarias, que son las intersecciones en las curvas de Lissajous, están relacionadas con un máximo local en el esfuerzo cortante, similar al que se presenta en la respuesta transitoria inicial en flujo cortante simple [20]. Esto hace de su aparición un fenómeno que no es exclusivo de materiales tixotrópicos. Desde un punto de vista teórico, los modelos formulados para predecir viscoelasticidad no lineal también anticipan la formación de curvas secundarias. Tal es el caso de la ecuación EPTT (ver Fig. 5.13).

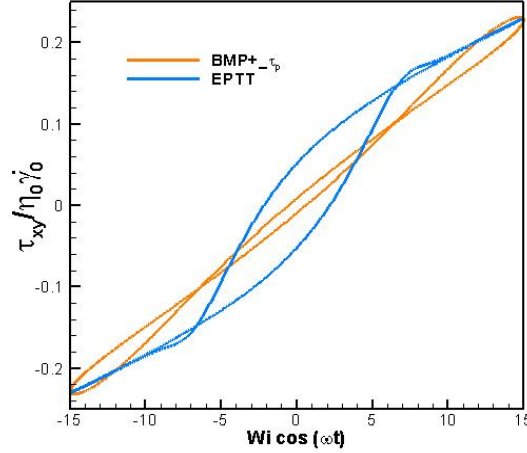


Figura 5.13: Diagrama de Pipkin de esfuerzo cortante contra rapidez de deformación (adimensionales). Modelos  $BMP + \tau_p$  y EPTT. Parámetros: MH ( $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1) y  $\epsilon = 0.25$  respectivamente.  $De = 0.5, Wi = 15$ .

Un análisis sobre la función material  $G'_M$  para ambos modelos revela que sí existe una diferencia entre lo que se puede anticipar de un material puramente viscoelástico y de uno que, bajo las circunstancias propicias, también manifieste tixotropía. El requisito para que las curvas secundarias se formen es que  $G'_M < 0$  [20]. En la Fig. 5.14 se observa que para  $BMP + \tau_p$  los valores negativos de esta función material son favorecidos por  $De$  bajos; ocurre justo lo contrario con el modelo EPTT, donde esta manifestación particular de comportamiento no lineal, requiere que las características elásticas del material sean favorecidas por valores altos de  $De$  y  $Wi$ . Entonces, tentativamente y de manera teórica, se puede diferenciar si las curvas secundarias corresponden a una respuesta viscoelástica no lineal o una manifestación de tixoviscoelasticidad, según las condiciones de deformación en las que ocurren ( $Wi$  y  $De$ ).

Ya que la tixotropía es una cualidad que implica cambios dependientes del tiempo en la respuesta de un material, es conveniente analizar las predicciones del modelo  $BMP + \tau_p$  en el contexto de funciones materiales dependientes del tiempo. Dicho esto, se procede a hacer un análisis de secuencia de procesos físicos o SPP, para examinar con mayor detalle lo que ocurre durante un

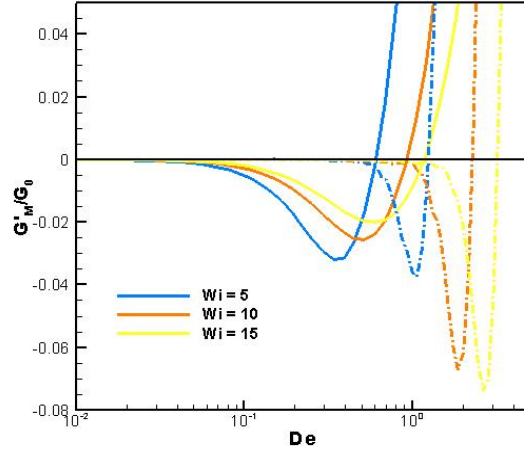


Figura 5.14:  $G'_M$  en función de  $De$ . Las líneas continuas corresponden al modelo  $BMP + \tau_p$  y las punteadas al EPTT. Parámetros: MH ( $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1) y  $\epsilon = 0.25$ , respectivamente.

periodo de oscilación [43]. Los resultados se muestran en la Fig. 5.15. Cada uno de los procesos físicos (adelgazamiento o engrosamiento, endurecimiento o reblandecimiento) que ocurren durante un periodo de oscilación se marcan con diferentes símbolos en 5.15. Su inicio coincide con los puntos más relevantes de las curvas de Lissajous. Se observa que estos son cercanos al punto de intersección (círculo), al de máxima (cuadro) y al de mínima (triángulo) rapidez de deformación. Como se puede anticipar de resultados anteriores (Fig. 5.5), el cuadrante donde se ubica  $G'_t$  y  $G''_t$  indican que, con  $De = 1$ , predomina una respuesta viscosa. La derivada con respecto al tiempo de estas funciones materiales ( $\dot{G}'_t, \dot{G}''_t$ ) indica al menos tres procesos diferentes que, conforme  $\gamma_0$  crece, la rapidez con la que ocurre cada uno de éstos comienza a aumentar de manera asimétrica. Del punto de máxima rapidez de deformación al de mínima (cuadro a triángulo), tiene lugar un engrosamiento y endurecimiento, siendo este el proceso más lento de los tres. Conforme incrementa la rapidez de deformación hasta el punto donde ocurre la intersección (triángulo a círculo), continúa el engrosamiento (se mantienen las propiedades viscosas), esta vez, a la par de reblandecimiento. Finalmente, el paso a la máxima rapidez de deformación (círculo a cuadro), produce adelgazamiento y endurecimiento. A partir de aquí, el ciclo se repite. En contraste,

con  $De = 1$  se observa que, contra-intuitivamente, la rapidez con la que ocurren los procesos decrece conforme  $\gamma_0$  aumenta. Mediante la manipulación de la amplitud de deformación, ocurre una rotación de las curvas de  $\dot{G}_t$  y  $\dot{G}_t''$  en contra de las manecillas del reloj. El orden de los procesos se modifica: primero ocurre engrosamiento y endurecimiento (cuadro a triángulo), después engrosamiento y reblandecimiento (triángulo a círculo), por último adelgazamiento y reblandecimiento (círculo a cuadro).

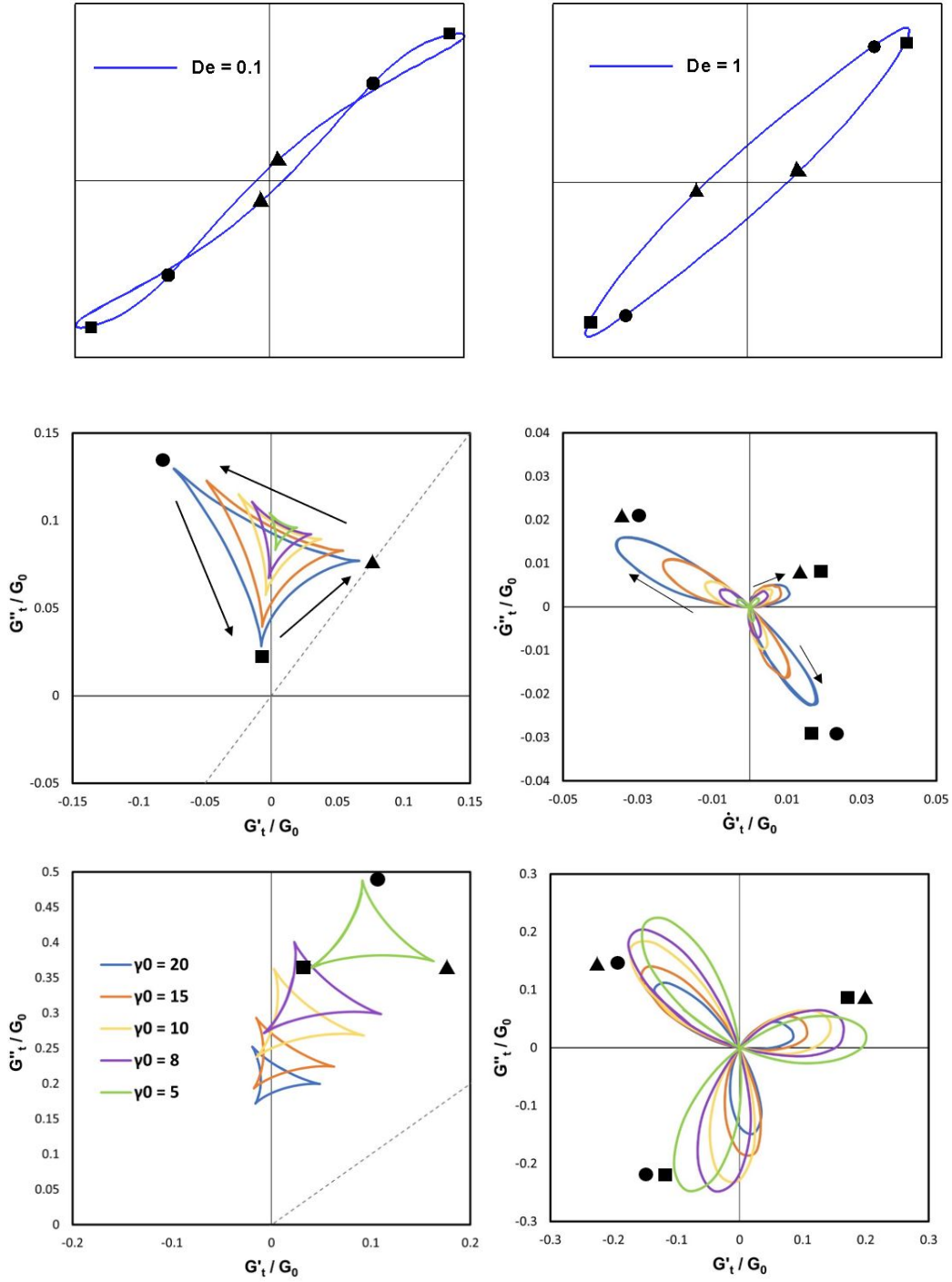


Figura 5.15: Análisis SPP, modelo  $BMP + \tau_p$  (parámetros MH y  $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1). Arriba  $De = 0.1$ , abajo  $De = 1$ .



#### 5.1.4. Respuesta viscoplástica

Para explorar la respuesta plástica se toman los conjuntos de parámetros MH, SH y se considera  $\beta = 1 \times 10^{-7}$ , característica esencial que nos habla de una solución extremadamente concentrada. El tipo de comportamiento que se busca estudiar con el conjunto de parámetros SH corresponde a un respuesta principalmente viscoplástica, puesto que se verifica  $\omega_s < Wi$ ; con MH se busca una respuesta tixoviscoelastoplástica, pues  $\omega_s \approx Wi$ .

El efecto de modificar  $\beta$  sólo se manifiesta a través de la segunda meseta de  $\eta'$ , que aparece a rapidezces de deformación mucho más altas y su nivel corresponde al orden de  $\beta$  misma, además de esfuerzos cortantes y normales relativamente mayores. No modifica de manera significativa la secuencia de procesos físicos ni la rapidez con la que estos ocurren. De tal manera, con el caso MH se obtiene prácticamente la misma respuesta reportada en la Fig. 5.15. Por este motivo, sólo se muestran los resultados para el caso SH (ver Fig. 5.16). En contraste con lo observado en la Fig. 5.15, al aumentar el número de  $De$ , no se observa un cambio entre el tipo de procesos físicos que se manifiestan, pero sí que dominan las propiedades elásticas sobre las viscosas junto con el incremento en  $Wi$ . Con  $De = 0.1$ , la rapidez de los procesos aumenta de forma simétrica conforme  $\gamma_0$  crece, pero con  $De = 1$  esta tendencia cambia y se ven favorecidos el engrosamiento y reblandecimiento. Además se da más lento el engrosamiento mas endurecimiento. El orden de la secuencia de los procesos es equivalente al del conjunto MH con  $De = 0.1$ .

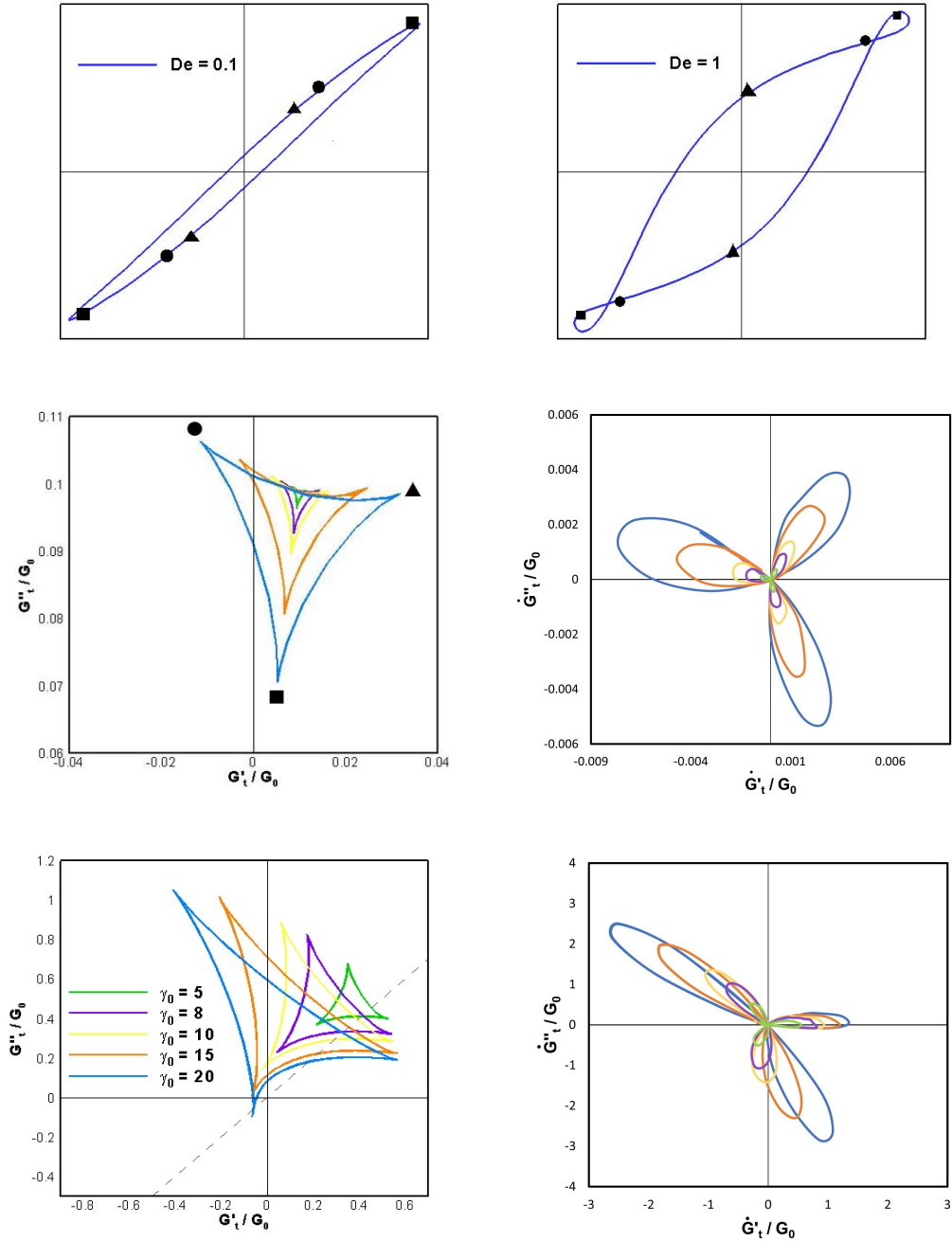


Figura 5.16: Análisis SPP, modelo  $BMP + \tau_p$  (parámetros SH y  $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1),  $\beta = 1 \times 10^{-7}$ . Arriba  $De = 0.1$ , abajo  $De = 1$ .

## 5.2. Comparación entre ecuaciones constitutivas

Para hacer la comparación entre las predicciones de los modelos  $BMP + \tau_p$ ,  $dSM$  y  $VMC$ , se selecciona el conjunto de parámetros MH. Se realizó un análisis de sensibilidad paramétrica con el resto de los modelos en flujo extensional, para obtener las constantes que permiten generar una respuesta similar a la observada con  $BMP + \tau_p$ , en términos del máximo en viscosidad extensional y las mesetas asociadas con altas y bajas rapidezces de deformación. Para  $dSM$  los parámetros correspondientes son  $\{K, m, a, b, n, \tau_0, \tau_{0d}\} = \{0.115 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{1/2}, 1, 1, 1, 0.5, 0.6 \text{ Pa}, 0.6 \text{ Pa}\}$ , y para el modelo  $VMC$  se eligen  $\{C_{Aeq}, C_{Beq}, \xi, \mu, \epsilon, \} = \{1, 1.5, 0.45, 2.5, 9 \times 10^{-5}\}$ . Para la fracción de disolvente se opta nuevamente por valores correspondientes a una solución extremadamente concentrada,  $\beta = 1 \times 10^{-7}$ , y semi-concentrada,  $\beta = 1/9$  (ver Fig 5.17).

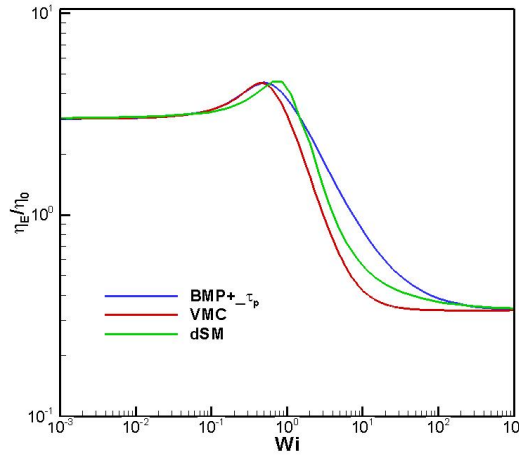


Figura 5.17: Viscosidad extensional. Modelo  $BMP + \tau_p$  (azul),  $VMC$  (rojo) y  $dSM$  (verde). Parámetros:  $\{K, m, a, b, n, \tau_0, \tau_{0d}\} = \{0.115 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{1/2}, 1, 1, 1, 0.5, 0.6 \text{ Pa}, 0.6 \text{ Pa}\}$  ( $dSM$ ),  $\{C_{Aeq}, C_{Beq}, \xi, \mu, \epsilon, \} = \{1, 1.5, 0.45, 2.5, 9 \times 10^{-5}\}$  ( $VMC$ ) y MH ( $BMP + \tau_p$ ).

En el diagrama de Pipkin (Fig. 5.18), se observa que los tres modelos hacen predicciones similares en el régimen viscoelástico lineal, y en general, para altos  $De$ . Las mayores diferencias se observan el régimen no lineal y a bajos  $De$ , que es donde, según el análisis de sensibilidad paramétrica precedente, deben imperar los efectos de la tixotropía.

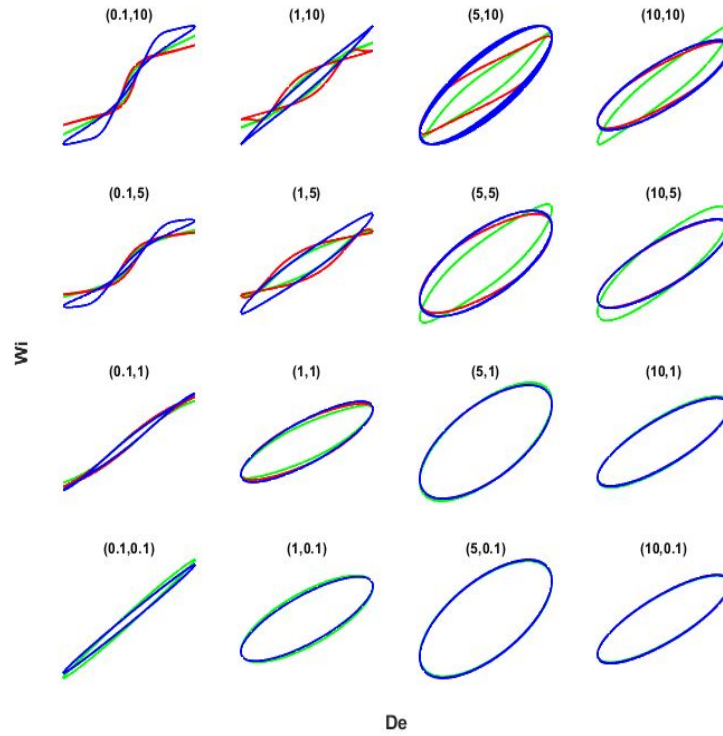


Figura 5.18: Diagrama de Pipkin para el esfuerzo cortante. Modelo  $BMP + -\tau_p$  (azul),  $VMC$  (rojo) y  $dSM$  (verde). Parámetros:  $\{K, m, a, b, n, \tau_0, \tau_{0d}\} = \{0.115 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{1/2}, 1, 1, 1, 0.5, 0.6 \text{ Pa}, 0.6 \text{ Pa}\}$  (dSM),  $\{C_{Aeq}, C_{Beq}, \xi, \mu, \epsilon, \} = \{1, 1.5, 0.45, 2.5, 9 \times 10^{-5}\}$  (VMC) y MH ( $BMP + -\tau_p$ ).

Al igual que  $BMP + \tau_p$ , dSM y VMC predicen los mismos tipos de comportamiento viscoelástico no lineal promedio (Fig. 5.19), pero el nivel de engrosamiento bajo las mismas condiciones de deformación es diferente: los valores máximos de  $\eta'$  se dan a distintos  $\gamma_0$  y el modelo dSM se muestra más susceptible al aumento súbito de sus valores. Las pendientes en la zona de adelgazamiento también son diferentes según cada ecuación y todas sin excepción muestran inestabilidad a altos  $Wi$  y  $De$  para el cálculo de  $\eta''$ . De los tres modelos comparados, la ecuación VMC produjo valores positivos de  $\eta''$  hasta  $Wi \propto 10^2 - 10^3$ . Le sigue dSM en cuestión de estabilidad en esta función material.

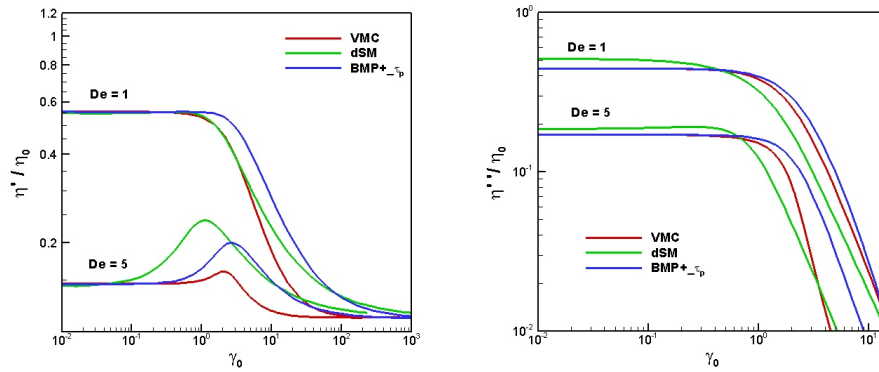


Figura 5.19: Módulos en función de  $\gamma_0$ . Parámetros y modelos:  $\{K, m, a, b, n, \tau_0, \tau_{0d}\} = \{0.115 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{1/2}, 1, 1, 1, 0.5, 0.6 \text{ Pa}, 0.6 \text{ Pa}\}$  (dSM),  $\{C_{Aeq}, C_{Beq}, \xi, \mu, \epsilon, \} = \{1, 1.5, 0.45, 2.5, 9 \times 10^{-5}\}$  (VMC) y MH ( $BMP + \tau_p$ ).

Cabe la posibilidad de relacionar la estabilidad de los modelos con la forma en la que evoluciona  $G'_M$  con respecto a  $De$ . Al retomar los resultados de la comparación entre el modelo EPTT y  $BMP + \tau_p$  (Fig. 5.14), se observa que la tendencia del modelo viscoelástico es cualitativamente similar a la que manifiestan dSM y VMC (5.20): la disminución pronunciada de  $G'_M$  a altos  $Wi$ . Esto es opuesto a lo que sucede con  $BMP + \tau_p$ . Esto afecta directamente las predicciones sobre cómo se manifiesta la tixotropía por parte de cada ecuación. Es interesante notar que la evolución de  $f$  en dSM está determinada por una función de tipo exponencial (igual que en EPTT).

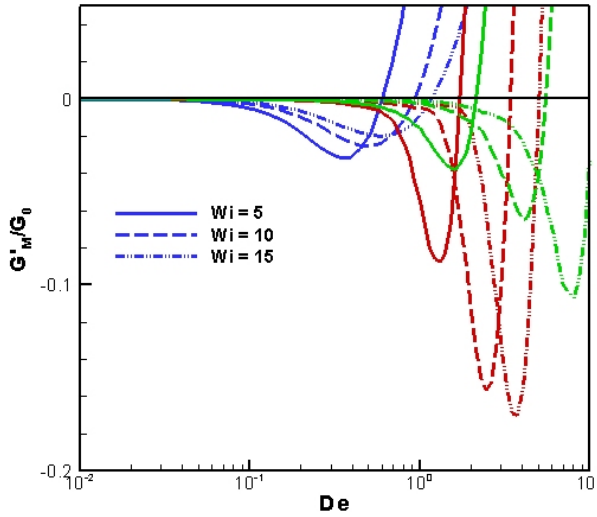


Figura 5.20:  $G'_M(\omega)$ . Modelo  $BMP + \tau_p$  (azul),  $VMC$  (rojo) y  $dSM$  (verde). Parámetros:

$$\{K, m, a, b, n, \tau_0, \tau_{0d}\} = \{0.115 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{1/2}, 1, 1, 1, 0.5, 0.6 \text{ Pa}, 0.6 \text{ Pa}\}$$

(dSM),  $\{C_{Aeq}, C_{Beq}, \xi, \mu, \epsilon, \} = \{1, 1.5, 0.45, 2.5, 9 \times 10^{-5}\}$  (VMC) y MH  
( $BMP + \tau_p$ ).

Al analizar la intensidad relativa del tercer armónico con respecto al primero a través de  $Q_0$ , se encuentra que todos los modelos responden de manera muy distinta (Fig. 5.21). VMC predice casi el mismo valor máximo con cada  $\beta$  propuesta, pero la pendiente de la curva después de  $Q_{0,max}$  pasa de ser  $\propto De^{-1}$  a cero. Este tipo de respuesta es como aquella que predice la ecuación constitutiva de Maxwell corrotacional o el modelo de *mancuernas* (rigid dumbbell) [23]. Un análisis de sensibilidad sobre el modelo VMC revelaría si es capaz de predecir pendientes entre  $\propto De^{-1}$  y  $\propto De^0$ , lo que le conferiría una característica sobresaliente sobre otros modelos. Por otro lado, dSM predice un comportamiento poco típico, probablemente producto de inestabilidades numéricas derivadas del algoritmo de cálculo o de la naturaleza no lineal del modelo. Una expresión matemática aproximada de esta función material es requerida para descartar que se trate de una falla en el algoritmo. Como comentario final sobre la Fig. 5.21, el modelo  $BMP + \tau_p$ , con cualquier fracción de disolvente, muestra una respuesta viscoelástica donde

la relevancia del tercer armónico disminuye conforme  $De$  aumenta, indicando que, con la manipulación de la frecuencia de oscilación, se puede alcanzar nuevo régimen lineal, mientras que VMC predice que la respuesta no lineal de una material dado puede nunca atenuarse con el aumento de  $De$ .

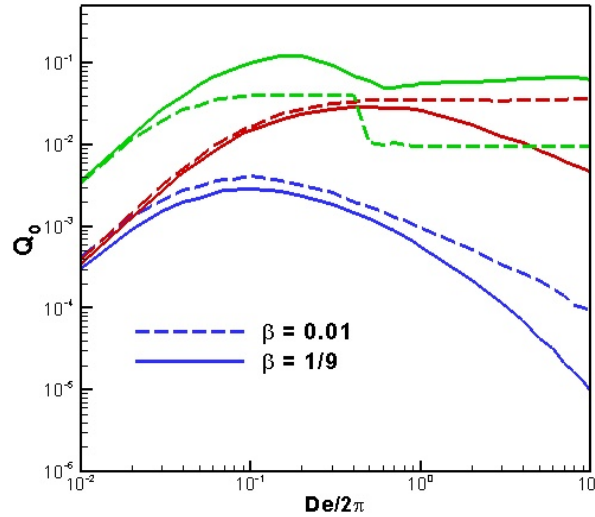


Figura 5.21:  $Q_0(\omega)$ . Modelo  $BMP + \tau_p$  (azul), VMC (rojo) y  $dSM$  (verde). Parámetros:  $\{K, m, a, b, n, \tau_0, \tau_{0d}\} = \{0.115 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{1/2}, 1, 1, 1, 0.5, 0.6 \text{ Pa}, 0.6 \text{ Pa}\}$  ( $dSM$ ),  $\{C_{Aeq}, C_{Beq}, \xi, \mu, \epsilon, \gamma\} = \{1, 1.5, 0.45, 2.5, 9 \times 10^{-5}\}$  (VMC) y MH ( $BMP + \tau_p$ ).

Con el análisis SPP (Fig. 5.22 y 5.23), se encuentra que las tres ecuaciones constitutivas predicen la misma secuencia de procesos con  $De = 0.1$  y  $\beta = 1/9$ ; la diferencia consiste en la rapidez con la que ocurren, siendo ( $dSM > VMC > BMP + \tau_p$ ) y la predicción de cierta porción de la respuesta donde domina la contribución elástica (solo VMC y  $dSM$ ). Cuando la fracción de disolvente disminuye para dar lugar a un esfuerzo de cedencia aparente, la respuesta de  $dSM$  es equiparable a la que se obtiene con el conjunto de parámetros SH ( $BMP + \tau_p$ ), al menos en los procesos físicos que se presentan, con la excepción de manifestar un incremento en la rapidez de los procesos a mayores  $\gamma_0$ . En el caso de VMC, la presencia de disolvente no altera significativamente ni la rapidez ni la secuencia de los procesos.

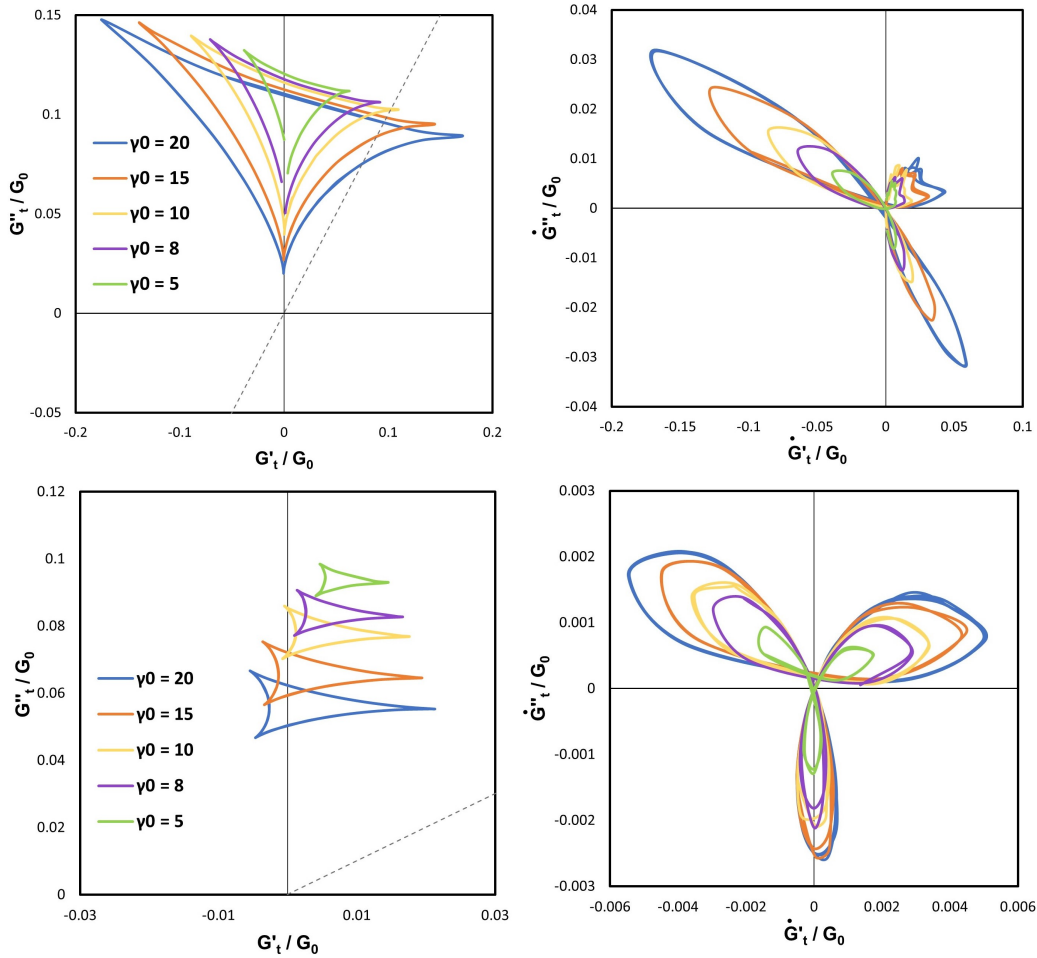


Figura 5.22: Análisis SPP para modelo dSM,  $De = 0.1$ . Arriba  $\beta = 1/9$ ,  
 abajo  $\beta = 1 \times 10^{-7}$ . Parámetros:  
 $\{K, m, a, b, n, \tau_0, \tau_{0d}\} = \{0.115 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{1/2}, 1, 1, 1, 0.5, 0.6 \text{ Pa}, 0.6 \text{ Pa}\}$ .

Esto se debe a que las predicciones de viscosidad a altas y bajas rapidezces de deformación del modelo están ligadas a las constantes  $\mu$ ,  $C_{Aeq}$  y  $C_{Beq}$  [55], provocando que  $\beta$  no tenga un impacto notable en la evolución de los esfuerzos ni la concentración de las especies dentro del sistema correspondiente de ecuaciones diferenciales acopladas. En contraste con dSM y  $BMP + \tau_p$ , la fracción se disolvente tiene un reflejo notable en los resultados de procesamiento con cada técnica de análisis empleada, porque la evolución de los



esfuerzos está ligada forzosamente a la fracción de disolvente a través de  $f$ , según su respectiva definición.

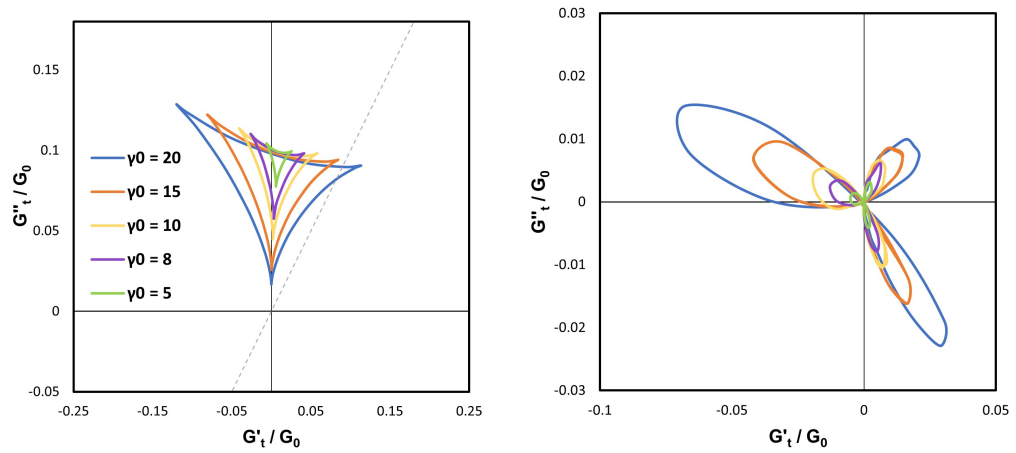


Figura 5.23: Análisis SPP para modelo VMC,  $De = 0.1$ . Arriba  $\beta = 1/9$ ,  
 abajo  $\beta = 1 \times 10^{-7}$ . Parámetros:  
 $\{C_{Aeq}, C_{Beq}, \xi, \mu, \epsilon, \} = \{1, 1.5, 0.45, 2.5, 9 \times 10^{-5}\}$ .

### 5.3. Comentarios finales

Una vez analizados estos resultados, se hacen los siguientes comentarios finales acerca de la capacidad descriptiva del modelo  $BMP + \tau_p$ .

- Sobre el análisis teórico del desempeño de la ecuación  $BMP + \tau_p$ :  
 Las predicciones del modelo parecen mostrar una tendencia diferente a la de otras ecuaciones constitutivas tixoviscoelásticas y viscoplásticas en condiciones de deformación extremas, especialmente cuando se trata de predecir propiedades elásticas ( $De$  altos). La posible causa de este resultado se encuentra en la ecuación de evolución de  $f$ : desde el aspecto de su formulación, la función de disipación de energía que utiliza para moderar el proceso de ruptura de la microestructura es adecuada para fluidos puramente viscosos [9], pero existe la posibilidad de mejorar la capacidad descriptiva del modelo a través de la inclusión de una función que tome en cuenta la energía almacenada o disipada gracias a la naturaleza parcialmente elástica del sistema. Nuevas formas de la disipación viscosa se analizarán en trabajos futuros para versatilizar la formulación de estos modelos.
- Sobre el desempeño cualitativo de la ecuación  $BMP + \tau_p$ :  
 Uno de los objetivos principales de este trabajo es evaluar las predicciones del modelo en cuestión para conocer si estas reflejan la fenomenología observada en fluidos tixoviscoelastoplásticos. A pesar de que esto se llevó a cabo mediante modelado matemático, se plantea como trabajo a futuro el ajuste de datos experimentales de fluidos tixoviscoelastoplásticos, dentro del intervalo de validez de las predicciones, que como se mencionó durante el análisis del régimen viscoelástico, está limitado a valores de  $\gamma_0 < 10^2$ . Una vez realizada esta tarea, se tendría una perspectiva completa sobre las ventajas y limitantes del modelo, sobre todo porque de manera teórica y como se mostró en este trabajo, dependiendo la complejidad de las ecuaciones constitutivas y su naturaleza matemática, se obtiene una gran variedad de respuestas, que sólo la comparación cualitativa o cuantitativa contra la respuesta de algún fluido de interés podría determinar su utilidad.

Entre la información disponible sobre caracterización reológica de materiales tixotrópicos con flujos oscilatorios, los más abundantes versan sobre la sangre [2, 54], biopolímeros [49, 57] y disoluciones micelares

[42, 12, 37, 38, 14]. Hasta el momento, la mayoría se enfocan en análisis con transformada de Fourier, la inspección de curvas de Lissajous en LAOS y el estudio de  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  en SAOS. Pero, como se mostró en el presente trabajo de tesis, es posible extraer aún más información de la respuestas periódicas, en términos de procesos intracíclicos y transitorios. Es así como de la información disponible se puede profundizar aún más en su análisis y realizar un ajuste tomando como referencia técnicas de carácter cuantitativo.

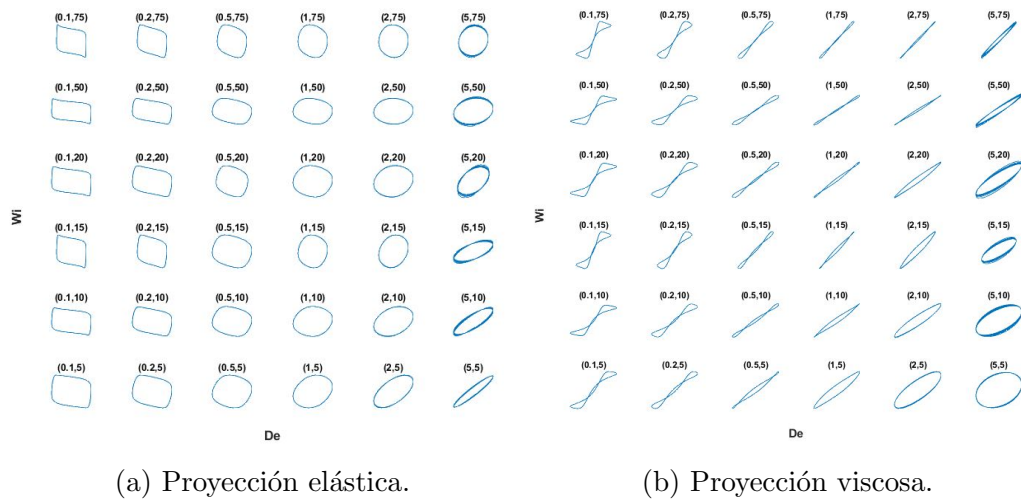


Figura 5.24: Diagramas de Pipkin para el esfuerzo cortante con  $\gamma_0 > 10^2$ , modelo  $BMP + \tau_p$  (parámetros MH y  $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1).

Retomando la breve comparación cualitativa, aún a simple vista, resalta la necesidad de mejorar las predicciones relacionadas con propiedades elásticas en la ec.  $BMP + \tau_p$ . Los diagramas de Pipkin que se muestran en la Fig. 5.24 corresponden a proyecciones elásticas y viscosas del esfuerzo cortante. Las desviaciones de la respuesta lineal según el modelo  $BMP + \tau_p$  ocurren a números de  $De$  más bajos comparados con lo que se reporta usualmente (e.g. [12, 37, 38]). Aún extralimitando los valores de  $\gamma_0$  empleados, no se consigue la formación de curvas secundarias en las proyecciones elásticas, y tampoco la manifestación de un esfuerzo de cedencia aparente (secciones con pendiente distinta de cero en las proyecciones elásticas). No obstante, las predicciones

en el régimen lineal (SAOS) y cuasi-lineal (MAOS) coinciden con el comportamiento de materiales reales. Por ejemplo, el análisis SPP llevado a cabo con una solución micelar tipo gusano por Rogers et al. [43] revela una tendencia parecida a la que siguen los datos obtenidos con  $BMP + \tau_p$  con el conjunto de parámetros MH, con  $De < 1$ . Otro ejemplo es la dependencia entre  $G'$ ,  $G''$  y  $\omega$  en SAOS, ilustrada en la Fig. 5.25, con funciones materiales que se comportan de manera similar a lo reportado experimentalmente [2, 54, 49, 57].

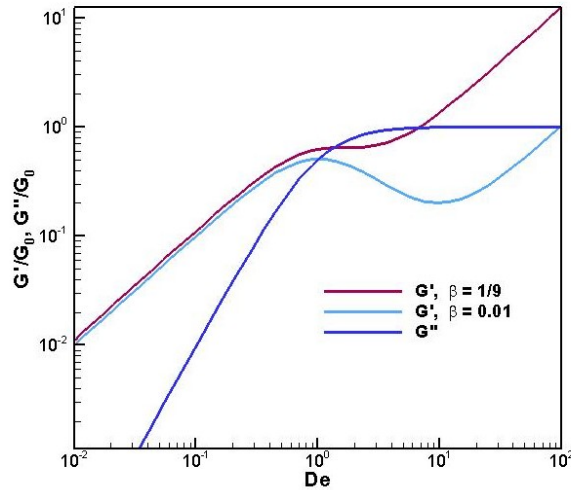


Figura 5.25:  $G'$  y  $G''$  en función de  $De$  SAOS, modelo  $BMP + \tau_p$  (parámetros MH y  $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1).

## 5.4. Conclusiones

Se logró explorar y clasificar las predicciones de la ecuación constitutiva  $BMP + \tau_p$ , mediante un análisis de sensibilidad paramétrica y su contraste con otros modelos en flujo cortante oscilatorio. En ausencia de consenso sobre la existencia de un protocolo pragmático y definitivo para el tratamiento e interpretación de datos en deformaciones cortantes oscilatorias [42, 45], el uso conjunto de las técnicas de análisis basadas en el cálculo de funciones materiales promedio ( $\eta', \eta''$ ), puntuales ( $G'_M$ ) y en función del tiempo ( $G'_t, G''_t$ ), apoyadas del análisis cualitativo con curvas de Lissajous, mostró ser una me-

metodología que permite interpretar y clasificar la naturaleza física de las predicciones de ecuaciones constitutivas que, evaluadas en otros flujos simples, podrían ser cualitativamente similares. Fue posible hallar concordancia entre la interpretación de las funciones materiales, con lo que se obtuvo una idea general de las ventajas y desventajas de cada modelo examinado. Además, se probó que la evolución de las funciones materiales correspondientes, según las condiciones de deformación (expresadas a través de  $Wi$  y  $De$ ), es un indicador de deficiencias en los modelos. En el caso del modelo  $BMP + \tau_p$ , se encontró que la inestabilidad de sus predicciones probablemente no solo tiene que ver con su naturaleza altamente no lineal, que sobresale a altos  $Wi$ , sino que puede adjudicarse a una descripción inadecuada de la contribución elástica en la respuesta global.

En cuanto al algoritmo computacional desarrollado, este ofrece soluciones numéricas confiables y resultó ser flexible, en tanto se utilice para la exploración de ecuaciones constitutivas. Sus resultados pueden ser empleados en el ajuste de datos experimentales, con lo cual se puede comparar el desempeño de diferentes ecuaciones constitutivas para reproducir los fenómenos reológicos que acontecen con fluidos reales. Esto se plantea como trabajo a futuro.

Dada la gran variedad de respuestas identificadas con la ecuación  $BMP + \tau_p$  y los modelos contra los que fue comparada, cuando las predicciones son consistentes con la física (e.g. coeficientes viscosos o elásticos positivos), la única forma de confirmar cuáles de estas representan una aproximación teórica consistente con la fenomenología que se observa en caracterización experimental, es haciendo un contraste de datos. Por lo tanto, uno de los puntos que queda como trabajo a futuro es el ajuste entre datos experimentales con la ecuación constitutiva  $BMP + \tau_p$ , bajo la metodología propuesta; con esto culminaría el estudio de su capacidad descriptiva y limitaciones de modelo.

# Apéndice A

## Validación del algoritmo

### A.1. Algoritmo de solución

La ecuación constitutiva de Oldroyd-B [9] en flujo cortante oscilatorio tiene solución exacta. Para el esfuerzo cortante a cualquier frecuencia y rapidez de deformación tiene la forma:

$$\tau_{xy} = \eta_0 \dot{\gamma}_0 \left[ \frac{1 + \beta De^2}{1 + De^2} \cos(\omega t) + \frac{(1 - \beta)De}{1 + De^2} \sin(\omega t) \right]. \quad (\text{A.1})$$

A partir de la evaluación de esta expresión, se comparan los resultados del algoritmo de solución y los de procesamiento para evaluar su precisión.

Para validar el algoritmo de Runge-Kutta, que se utiliza para resolver los modelos propuestos y obtener  $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}(t)$ , se evalúa la Ec. A.1 con  $\{De, \beta, \eta_0\} = \{1, 1/9, 1\}$ . Los resultados se muestran en la Fig. A.1. Los errores de truncamiento se presentan en función del tiempo y tienen un orden de magnitud de  $1 \times 10^{-5} \%$ .

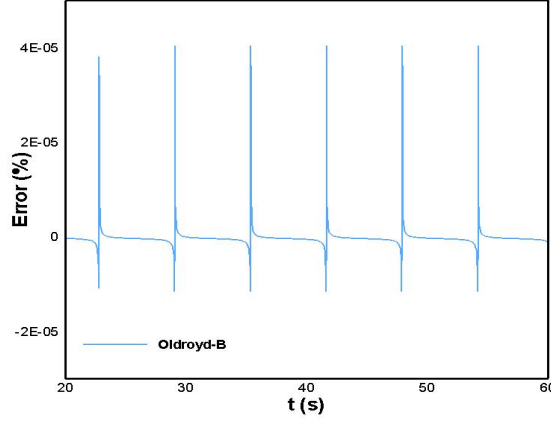


Figura A.1: Comparación entre los cálculos realizados con el algoritmo de Runge-Kutta y la solución exacta para esfuerzos cortantes, modelo de Oldroyd-B. Parámetros:  $\{\eta_0, \lambda_1, \beta\} = \{1Pa, 1s, 1/9\}$ .

En cuanto a las predicciones con los modelos  $BMP + \tau_p$  y  $dSM$ , para verificar que el sistema de ecuaciones diferenciales se encuentre correctamente introducido en el algoritmo de cálculo, se comparan los resultados contra soluciones en estado estacionario, en flujo cortante simple; en el caso del modelo  $BMP + \tau_p$  y  $dSM$ , se cuenta con la deducción de la ecuación algebraica para  $f$  y  $\tau_{xy}$  respectivamente, y para  $VMC$  con datos de  $\eta/eta_0$  vs  $\dot{\gamma}$  (Fig. 2 en el trabajo de Sasmal [48]).

La ecuación para  $f$ , del modelo  $BMP + \tau_p$  en corte simple estacionario, es:

$$f = \frac{\frac{1}{\lambda} + k_0 \frac{\eta_{p0}}{\eta_{\infty} + \delta} \phi_v}{\frac{1}{\lambda} + k_0 \phi_v}, \quad \phi_v = 2\tau_{xy}D. \quad (A.2)$$

A partir de  $f$  se puede calcular el valor de la viscosidad de corte. En la Fig. A.2 se compara la solución obtenida con el algoritmo y aquella de la evaluación de la Ec. A.2. Se obtienen errores porcentuales del orden  $1 \times 10^{-2}$ .

La ecuación para  $\tau_{p_{xy}}$  en corte simple y estado estacionario para el modelo

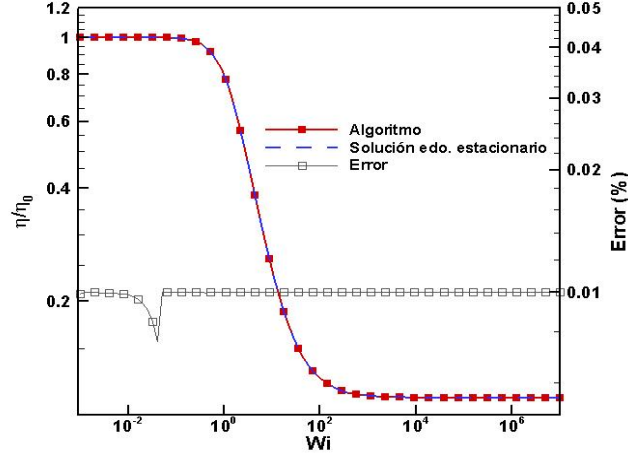


Figura A.2: Comparación entre los cálculos realizados con el algoritmo y la solución exacta para la viscosidad de corte, modelo  $BMP + \tau_p$  (parámetros MH y  $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1).

$dSM$  es:

$$\begin{aligned}
 \tau_{p_{xy}} &= \frac{\eta_0}{f} \left( \frac{1 - \beta}{\lambda^m} \right) \dot{\gamma}, \\
 \frac{1}{\lambda^m} &= \exp \left[ m \left( \frac{1}{\lambda_{ss}} - \frac{1}{\lambda_0} \right) \right], \\
 \eta_p(\lambda_{ss}) &= \eta_s (e^{\lambda_{ss}} - 1), \\
 f &= \frac{1}{\lambda^m} \left( \frac{\eta_{p0}}{\eta_p(\lambda_{ss})} \right).
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

Al comparar los resultados de evaluar la ecuación anterior con los obtenidos con el algoritmo, se obtiene un error máximo alrededor de 5% a altas rapidezces de deformación (ver Fig. A.3). De manera similar, el error máximo asociado a los datos calculados con el algoritmo para el modelo  $VMC$  se encuentran al rededor del 5% (ver Fig. A.4).



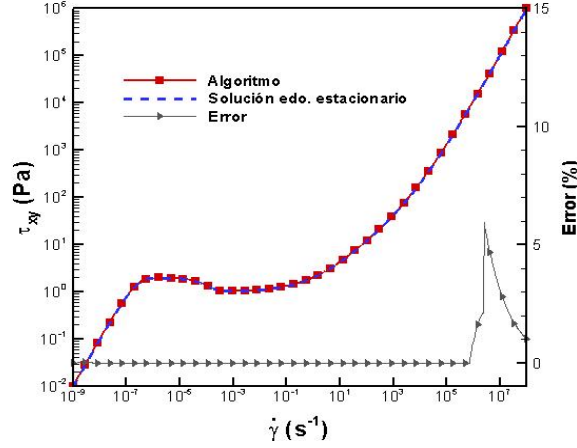


Figura A.3: Comparación entre los cálculos realizados con el algoritmo y la solución exacta para el esfuerzo cortante, modelo  $dSM$ , parámetros  $\{\lambda_1, \eta_{P_0}, \eta_S, K, m, n, a, b, \tau_0, \tau_{0d}, \dot{\gamma}_{0d}, t_{eq}\} = \{1s, 1x10^7 Pa.s, 0.01 Pa.s, 1 Pa.s, 1, 0.5, 1, 1, 2 Pa, 1 Pa, 1x10^{-4} s^{-1}, 1s\}$ .

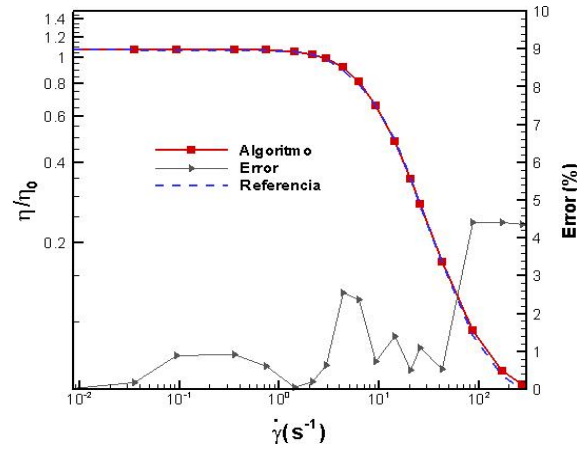


Figura A.4: Comparación entre los cálculos realizados con el algoritmo y la solución de referencia de viscosidad de corte adimensional [48], modelo  $VMC$ , parámetros  $\{c_{A_{eq}}, c_{B_{eq}}, \beta, \xi, \mu, \epsilon\} = \{1.6, 0.8607, 10^{-4}, 0.01, 2.6, 0.005\}$ .

## A.2. Algoritmos de post-procesamiento

### Transformada de Fourier - MAOS

El algoritmo de la transformada de Fourier está basado en el esquema numérico de la transformada rápida de Fourier (FFT). Se empleó la función *fft* del software Matlab. La forma de verificar sus resultados contra soluciones exactas es comparado la intensidad del primer y tercer armónico. Para ello, se emplean datos de  $G'_1$  y  $G''_1$  en SAOS y de  $Q_0$  en MAOS.

En SAOS, para el modelo de Oldroyd-B,  $G'_1$  y  $G''_1$  son [47]:

$$\begin{aligned} G'_1(De) &= \omega \eta''_1(De) = \eta_0 \omega \frac{(1 - \beta)De}{1 + De^2}, \\ G''_1(De) &= \omega \eta'_1(De) = \eta_0 \omega \frac{1 + \beta De^2}{1 + De^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

En MAOS, para el modelo de Giesekus,  $Q_0$  es [52]:

$$Q_0(De) = \frac{\alpha(9De^2 + 4\alpha^2 - 12\alpha + 9)^{1/2}}{4(1 + De^2)(1 + 4De^2)^{1/2}(1 + 9De^2)^{1/2}}. \quad (\text{A.5})$$

Estas expresiones se evalúan con los parámetros  $\{\beta, \alpha\} = \{1/9, 1\}$  respectivamente. Los resultados se muestran en las Fig. A.5 y A.6. El error asociado al primer armónico es menor al 1 % y el error correspondiente al tercero alcanza hasta 5 %.

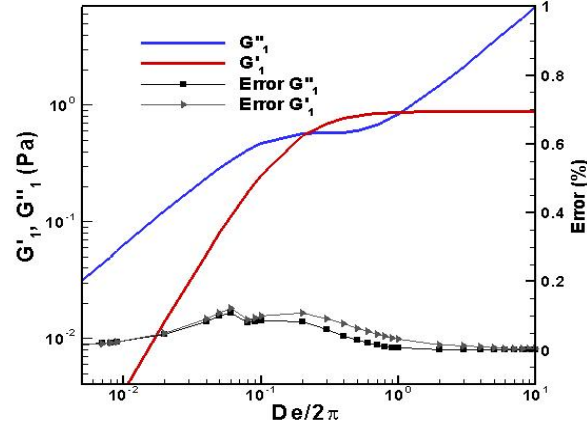


Figura A.5: Comparación entre los cálculos realizados con el algoritmo de transformada de Fourier discreta y la solución exacta para la magnitud de la intensidad del primer armónico, modelo de Oldroyd-B. Parámetros:

$$\{\eta_0, \lambda_1, \beta\} = \{1Pa, 1s, 1/9\}.$$

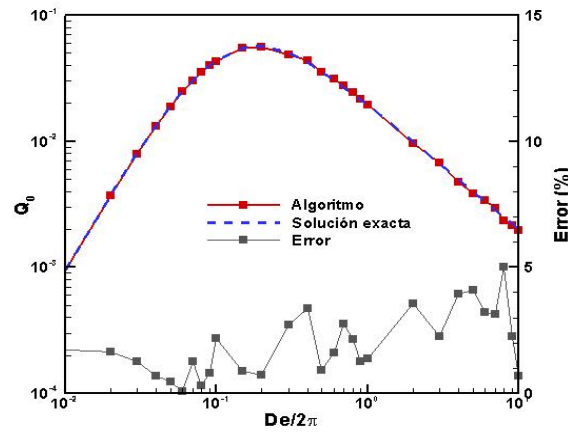


Figura A.6: Comparación entre los cálculos realizados con el algoritmo de transformada de Fourier discreta y la solución exacta para  $Q_0$ , modelo de Giesekus. Parámetros:  $\{\eta_0, \lambda_1, \beta, \alpha\} = \{1Pa, 1s, 1/9, 1\}$ .

### Secuencia de procesos físicos (SPP)

Según las definiciones de  $G'_t$  y  $G''_t$  proporcionadas en las Ec. 3.30 y 3.30, la expresiones que corresponden a estas funciones materiales para el modelo

Oldroyd-B son:

$$G'_t = \frac{-\dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) \ddot{\tau}_{xy} + \dot{\gamma}_0 \omega \cos(\omega t) \dot{\tau}_{xy}}{\dot{\gamma}_0^2 \omega} = G', \quad (\text{A.6})$$

$$G''_t = \frac{-\dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \ddot{\tau}_{xy} - \dot{\gamma}_0 \omega \sin(\omega t) \dot{\tau}_{xy}}{\dot{\gamma}_0^2 \omega} = G''. \quad (\text{A.7})$$

Estas expresiones se evalúan con los parámetros  $\{De, \beta\} = \{1, 1/9\}$ . Los resultados de la comparación se encuentran en la Fig. A.7.

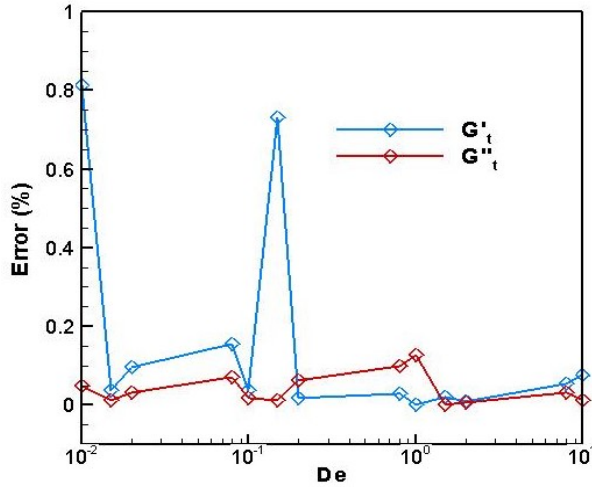


Figura A.7: Comparación entre los cálculos realizados con el algoritmo para SPP y la solución exacta para  $G'_t$  y  $G''_t$ , modelo de Oldroyd-B. Parámetros:  $\{\eta_0, \lambda_1, \beta\} = \{1Pa, 1s, 1/9\}$ .

## Módulos

Los cálculos para las funciones materiales  $\eta'_1, \eta''_1, \eta'_M, \eta'_L$ , y sus correspondientes elásticas, se pueden validar contra los valores que éstas adquieren en SAOS, donde se conoce que  $\eta'_1 = \eta'_M = \eta'_L$  [45]. Para ello se emplean las predicciones del modelo  $BMP + \tau_p$ , con el conjunto de parámetros MH (ver

la sección 5.1.1).  $\eta'_1$  y  $\eta''_1$  tienen la forma:

$$\begin{aligned}\eta'_1(De) &= \eta_0 \frac{(1 - \beta)De}{1 + De^2}, \\ \eta''_1(De) &= \eta_0 \frac{1 + \beta De^2}{1 + De^2}.\end{aligned}\tag{A.8}$$

Los resultados se muestran en la Fig. A.8

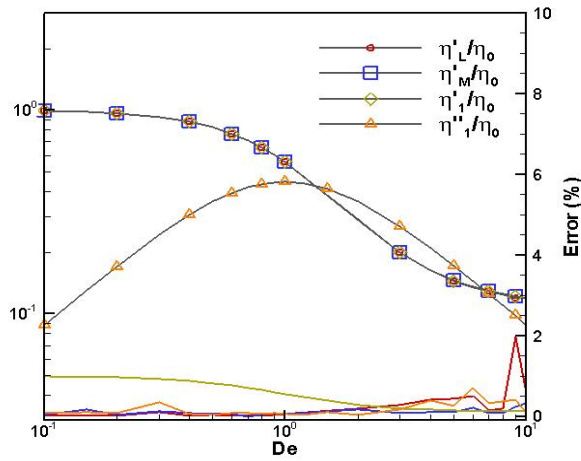


Figura A.8: Comparación entre los cálculos realizados con el algoritmo para y la solución exacta para los módulos viscosos en SAOS, modelo  $BMP + \tau_p$  (parámetros MH y  $\{\beta, \lambda_1\} = \{1/9, 1s\}$  ver sección 5.1.1).

# Apéndice B

## Evaluación adicional de parámetros en el modelo $BMP + \tau_p$

En artículo de Manero et al. [7] se plantea el modelo que da origen a la familia ecuaciones constitutivas BMP. En la Fig. 3 de dicho trabajo, se reporta un conjunto representativo de parámetros, el cual se utiliza para conocer la naturaleza física de las predicciones del modelo BMP.

Tabla B.1: Parámetros reportados en el trabajo de Manero et al. [7] para el modelo BMP.

Parámetro	Valor	Unidades
$\lambda_s$	0.14	s
$G_0$	185	Pa
$k$	$3.9 \times 10^{-5}$	$Pa^{-1}$
$\phi_\infty$	10.5	$(Pa.s)^{-1}$
$\phi_0$	0.0053	$(Pa.s)^{-1}$

Este conjunto de parámetros, mediante las adaptaciones pertinentes (ver Tabla B.2), se introduce en el modelo  $BMP + \tau_p$ , con lo que se obtienen las siguientes predicciones en deformaciones oscilatorias.

Tabla B.2: Parámetros de Manero et al. [7] adaptados al modelo  $BMP + \tau_p$ .

Parámetro	Valor	Unidades
$\lambda_s$	0.14	s
$\lambda_1$	1.02	s
$k$	$3.9 \times 10^{-5}$	$Pa^{-1}$
$\eta_0$	188.7	Pa.s
$\eta_\infty$	$2 \times 10^{-6}$	Pa.s
$\beta$	$5 \times 10^{-4}$	–

La contribución mínima de la viscosidad del solvente a la viscosidad total, produce seis regímenes de flujo distintos (respuesta viscosa lineal y no lineal, viscoelástica lineal y no lineal, respuesta elástica lineal y no lineal) donde, a diferencia de cuando se tiene  $\beta = 1/9$ , sí se puede observar una respuesta elástica lineal (recuadro gris a la derecha en el diagrama de Pipkin, Fig. B.1). La formación de curvas secundarias es incipiente para bajos  $De$ , como se puede anticipar comparando la magnitud  $\lambda_s < \lambda_1$ , que proporciona una respuesta predominantemente viscoelástica. Es así como las curvas secundarias se manifiestan principalmente con valores de  $De$  intermedios, como una muestra de características no lineales viscoelásticas. Otra peculiaridad del conjunto de parámetros en cuestión es el esfuerzo de cedencia aparente que ofrecen, a través del orden de magnitud de  $\beta$ .

A pesar de que los parámetros en B.2 cumplen con la misma característica del conjunto SH (ver el Capítulo 5), en cuanto a que  $\lambda_s < \lambda_1$ , no producen respuestas similares para altos  $Wi$  y  $De$ , porque en el caso que se trata en este apéndice la contribución de  $\eta_p$  a la viscosidad total es mucho mayor.  $\eta_p$  está relacionada con la contribución del soluto no Newtoniano en el sistema, que en el límite altos  $Wi$  y  $De$  domina la respuesta. Con el conjunto SH, para altos  $Wi$  la contribución del solvente Newtoniano es mucho mayor que la del soluto no Newtoniano, por lo que el comportamiento no lineal se ve atenuado. Al comparar las Fig. B.1 y 5.6, se observan diferencias en todos los intervalos de  $Wi$  y  $De$ , excepto para  $Wi$  y  $De$  bajos. Esto no es el reflejo de una proporción distinta en cuanto a la manifestación de ambos comportamientos, pero sí es una demostración del efecto que tiene el considerar una fracción de solvente distinta o mucho mayor que cero. Es entonces que el análisis realizado con los parámetros en la Tabla B.2 es cualitativamente equivalente

al que se realizaría con el conjunto SH y una fracción de solvente que tiende a cero.

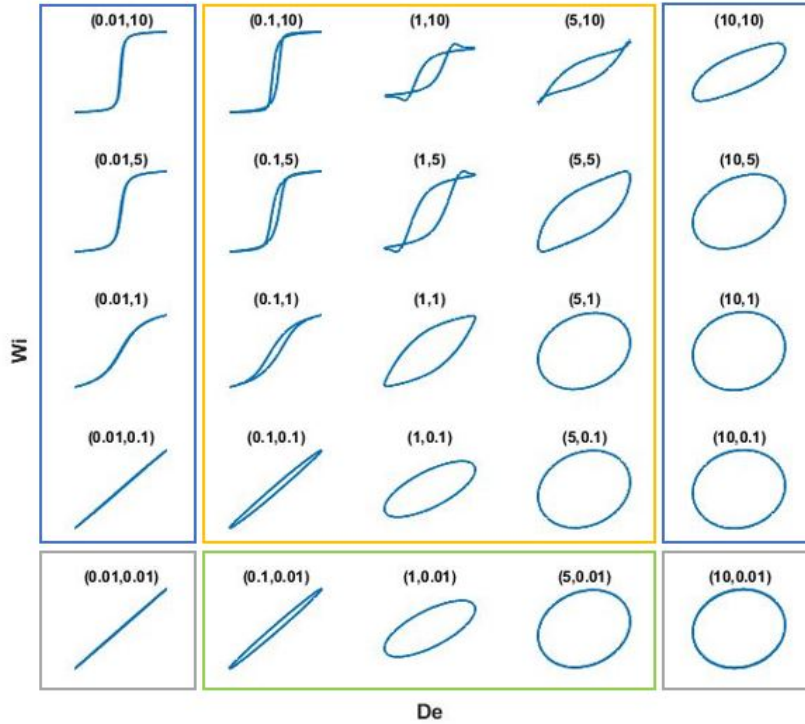


Figura B.1: Diferentes regímenes de flujo en corte oscilatorio. Modelo  $BMP + \tau_p$ , parámetros en la Tabla B.2.

Por último, para clasificar el tipo de respuesta viscoelástica que ofrece el modelo  $BMP + \tau_p$  bajo los parámetros en la Tabla B.2, se analiza la dependencia de los módulos de disipación  $\eta'$  y almacenamiento  $\eta''$  con  $\gamma_0$  (Fig. B.2). Nuevamente, se observa que es de tipo adelgazante al corte para bajos  $De$  y de engrosamiento débil al corte para altos  $De$ . Como la contribución del solvente a la respuesta general es relativamente muy baja para cualquier  $Wi$ , la dependencia entre  $\eta''$  y  $De$  se modifica: con el aumento de  $De$  crece hasta alcanzar un máximo para después disminuir. Esto también se puede anticipar desde la Ec. A.4.



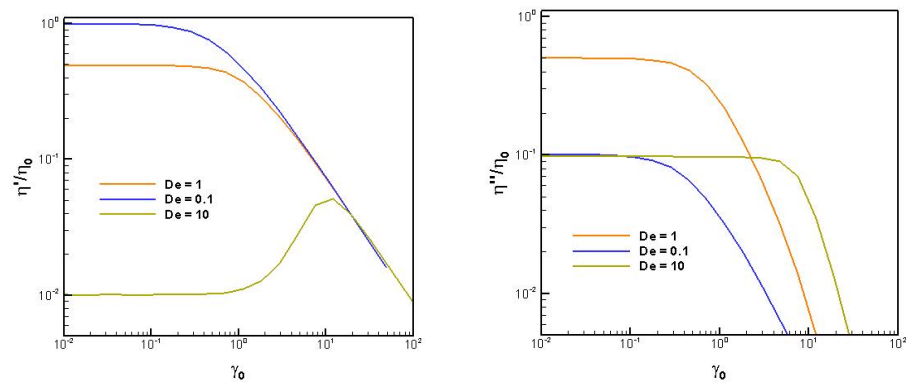


Figura B.2: Módulos viscosos para los diferentes caso base(NH, MH, SH), modelo  $BMP + \tau_p$ .  $De = 1$ .

# Bibliografía

- [1] M. Armstrong, E. Milner, C. Nguyen, T. Corrigan, and Y.-F. Lee. Visualizing and exploring nonlinear behavior, timescales, and mechanical signatures of human blood. *Biorheology*, 58(1-2):1–26, 2021.
- [2] M. Armstrong, A. Pincot, S. Rogers, T. Knight, and D. Bailey. Recent advances in biofluid mechanics and bio-and hemorheology collating recent advances in predicting complex behavior of human blood with thixo-elasto-visco-plastic models and sequence of physical process. *Frontiers in Physics*, page 398, 2022.
- [3] M. J. Armstrong, A. N. Beris, S. A. Rogers, and N. J. Wagner. Dynamic shear rheology of a thixotropic suspension: Comparison of an improved structure-based model with large amplitude oscillatory shear experiments. *Journal of Rheology*, 60(3):433–450, 2016.
- [4] H. A. Barnes. Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian fluid mechanics*, 70(1-2):1–33, 1997.
- [5] H. A. Barnes. The yield stress—a review or ‘ $\pi\alpha\nu\tau\alpha\ \rho\epsilon\iota$ ’—everything flows? *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 81(1-2):133–178, 1999.
- [6] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters. *An introduction to rheology*, volume 3. Elsevier, 1989.
- [7] F. Bautista, J. De Santos, J. Puig, and O. Manero. 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, 1999.

- 
- [8] R. J. Beerends, H. G. ter Morsche, J. Van den Berg, and E. Van de Vrie. *Fourier and Laplace transforms*. 2003.
- [9] S. W. E. L. E. N. Bird, R. B. *Fenómenos de Transporte*. Limusa, 2016.
- [10] E. Boek, J. Padding, V. Anderson, P. Tardy, J. Crawshaw, and J. Pearson. Constitutive equations for extensional flow of wormlike micelles: stability analysis of the bautista–manero model. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 126(1):39–46, 2005.
- [11] H. F. Brinson, L. C. Brinson, et al. *Polymer engineering science and viscoelasticity. An introduction*. Springer, 2008.
- [12] M. A. Calabrese, S. A. Rogers, L. Porcar, and N. J. Wagner. Understanding steady and dynamic shear banding in a model wormlike micellar solution. *Journal of Rheology*, 60(5):1001–1017, 2016.
- [13] B. Carnahan and H. A. Luther. Applied numerical methods. Technical report, 1969.
- [14] K. A. Carter, J. M. Girkin, and S. M. Fielding. Shear banding in large amplitude oscillatory shear (laostrain and laostress) of polymers and wormlike micelles. *Journal of Rheology*, 60(5):883–904, 2016.
- [15] S. C. Chapra, R. P. Canale, et al. *Numerical methods for engineers*, volume 1221. Mcgraw-hill New York, 2011.
- [16] A. A. Collyer. *Techniques in rheological measurement*. Springer, 1993.
- [17] P. R. de Souza Mendes and R. L. Thompson. A unified approach to model elasto-viscoplastic thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids. *Rheologica Acta*, 52:673–694, 2013.
- [18] R. H. Ewoldt. Defining nonlinear rheological material functions for oscillatory shear. *Journal of Rheology*, 57(1):177–195, 2013.
- [19] R. H. Ewoldt, A. Hosoi, and G. H. McKinley. New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear. *Journal of Rheology*, 52(6):1427–1458, 2008.

- [20] R. H. Ewoldt and G. H. McKinley. On secondary loops in laos via self-intersection of lissajous–bowditch curves. *Rheologica Acta*, 49:213–219, 2010.
- [21] R. H. Ewoldt and G. H. McKinley. Mapping thixo-elasto-visco-plastic behavior. *Rheologica Acta*, 56:195–210, 2017.
- [22] K. Hyun, M. Wilhelm, C. O. Klein, K. S. Cho, J. G. Nam, K. H. Ahn, S. J. Lee, R. H. Ewoldt, and G. H. McKinley. A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (laos). *Progress in Polymer Science*, 36(12):1697–1753, 2011.
- [23] M. Kamkar, R. Salehyian, T. B. Goudoulas, M. Abbasi, C. Saengow, E. Erfanian, S. Sadeghi, G. Natale, S. A. Rogers, A. J. Giacomin, et al. Large amplitude oscillatory shear flow: Microstructural assessment of polymeric systems. *Progress in Polymer Science*, page 101580, 2022.
- [24] M. B. Khan and C. Sasmal. Elastic instabilities and bifurcations in flows of wormlike micellar solutions past single and two vertically aligned microcylinders: Effect of blockage and gap ratios. *Physics of Fluids*, 33(3):033109, 2021.
- [25] J. M. Krishnan, A. P. Deshpande, and P. S. Kumar. *Rheology of complex fluids*. Springer, 2010.
- [26] R. G. Larson and Y. Wei. A review of thixotropy and its rheological modeling. *Journal of Rheology*, 63(3):477–501, 2019.
- [27] K. R. Lennon, G. H. McKinley, and J. W. Swan. Medium amplitude parallel superposition (maps) rheology. part 1: Mathematical framework and theoretical examples. *Journal of Rheology*, 64(3):551–579, 2020.
- [28] X. Liang, H. Chen, Z. Lin, S. Shi, M. Wang, and G. Jin. Distortion in fourier transform rheology due to frequency error. *Rheologica Acta*, 59:123–131, 2020.
- [29] J. López-Aguilar, M. Webster, H. Tamaddon-Jahromi, and O. Manero. Predictions for circular contraction-expansion flows with viscoelastoplastic & thixotropic fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 261:188–210, 2018.

- 
- [30] J. E. Lopez-Aguilar, O. Resendiz-Tolentino, H. R. Tamaddon-Jahromi, M. Ellero, and O. Manero. Flow past a sphere: Numerical predictions of thixo-viscoelastoplastic wormlike micellar solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 309:104902, 2022.
- [31] J. E. López-Aguilar, M. F. Webster, H. R. Tamaddon-Jahromi, and O. Manero. Numerical modelling of thixotropic and viscoelastoplastic materials in complex flows. *Rheologica Acta*, 54:307–325, 2015.
- [32] J. E. López-Aguilar. *Modelado de flujos confinados transitorios de fluidos complejos*. UNAM, 2014.
- [33] O. Manero, F. Bautista, J. Soltero, and J. Puig. Dynamics of worm-like micelles: the cox–merz rule. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 106(1):1–15, 2002.
- [34] J. Mewis and N. J. Wagner. Thixotropy. *Advances in colloid and interface science*, 147:214–227, 2009.
- [35] F. A. Morrison. *Understanding rheology*. Oxford University Press, USA, 2001.
- [36] A. Nieves Hurtado and F. C. Domínguez Sánchez. *Métodos numéricos: aplicados a la ingeniería*. Grupo Editorial Patria, 2002.
- [37] C. Oelschlaeger and N. Willenbacher. Rheological properties of aqueous solutions of cetylpyridinium chloride in the presence of sodium chlorate. *Rheologica acta*, 50:655–660, 2011.
- [38] S. Ozkan, C. Alonso, and R. McMullen. Rheological fingerprinting as an effective tool to guide development of personal care formulations. *International Journal of Cosmetic Science*, 42(6):536–547, 2020.
- [39] N. Phan-Thien and N. Mai-Duy. *Understanding viscoelasticity: an introduction to rheology*. Springer, 2017.
- [40] C. Pipe, N. Kim, P. Vasquez, L. Cook, and G. McKinley. Wormlike micellar solutions: Ii. comparison between experimental data and scission model predictions. *Journal of Rheology*, 54(4):881–913, 2010.

- 
- [41] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*. Cambridge university press, 2007.
- [42] S. Rogers. Large amplitude oscillatory shear: Simple to describe, hard to interpret. *Physics Today*, 71(7):34–40, 2018.
- [43] S. A. Rogers. In search of physical meaning: Defining transient parameters for nonlinear viscoelasticity. *Rheologica Acta*, 56:501–525, 2017.
- [44] S. A. Rogers and M. P. Lettinga. A sequence of physical processes determined and quantified in large-amplitude oscillatory shear (laos): Application to theoretical nonlinear models. *Journal of rheology*, 56(1):1–25, 2012.
- [45] C. Saengow and A. J. Giacomin. Review of nonlinear oscillatory shear flow notations and presentations: polymeric liquids. *Current opinion in colloid & interface science*, 43:26–38, 2019.
- [46] C. Saengow, A. J. Giacomin, and C. Kolutawong. Exact analytical solution for large-amplitude oscillatory shear flow. *Macromolecular Theory and Simulations*, 24(4):352–392, 2015.
- [47] C. Saengow, A. J. Giacomin, and C. Kolutawong. Exact analytical solution for large-amplitude oscillatory shear flow from oldroyd 8-constant framework: Shear stress. *Physics of Fluids*, 29(4):043101, 2017.
- [48] C. Sasmal. Flow of wormlike micellar solutions through a long micropore with step expansion and contraction. *Physics of Fluids*, 32(1):013103, 2020.
- [49] M. Shahbazi, H. Jäger, and R. Ettelaie. Application of pickering emulsions in 3d printing of personalized nutrition. part i: Development of reduced-fat printable casein-based ink. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 622:126641, 2021.
- [50] D. Shogin. Start-up and cessation of steady shear and extensional flows: Exact analytical solutions for the affine linear phan-thien–tanner fluid model. *Physics of Fluids*, 32(8):083105, 2020.

- 
- [51] I. Siqueira, M. Pasquali, and P. de Souza Mendes. Couette flows of a thixotropic yield-stress material: Performance of a novel fluidity-based constitutive model. *Journal of Rheology*, 64(4):889–898, 2020.
- [52] H. Y. Song and K. Hyun. Nonlinear material functions under medium amplitude oscillatory shear (maos) flow. *Korea-Australia Rheology Journal*, 31:267–284, 2019.
- [53] H. Y. Song, H. J. Kong, S. Y. Kim, and K. Hyun. Evaluating predictability of various constitutive equations for maos behavior of entangled polymer solutions. *Journal of Rheology*, 64(3):673–707, 2020.
- [54] P. C. Sousa, J. Carneiro, R. Vaz, A. Cerejo, F. T. Pinho, M. A. Alves, and M. S. Oliveira. Shear viscosity and nonlinear behavior of whole blood under large amplitude oscillatory shear. *Biorheology*, 50(5-6):269–282, 2013.
- [55] P. A. Vasquez, G. H. McKinley, and L. P. Cook. A network scission model for wormlike micellar solutions: I. model formulation and viscometric flow predictions. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 144(2-3):122–139, 2007.
- [56] M. Wilhelm. Fourier-transform rheology. *Macromolecular materials and engineering*, 287(2):83–105, 2002.
- [57] P. Wittek, N. Zeiler, H. P. Karbstein, and M. A. Emin. Analysis of the complex rheological properties of highly concentrated proteins with a closed cavity rheometer. *Applied Rheology*, 30(1):64–76, 2020.