



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

FORMACIÓN DE BANDAS EN DIRECCIÓN DEL GRADIENTE EN SISTEMAS CON MICELAS
TUBULARES GIGANTES E INESTABILIDADES ELÁSTICO – INERCIALES

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA EN MATERIALES

PRESENTA:

RICKY FRANK LÓPEZ SANTIAGO

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ROLANDO CRISÓSTOMO CASTILLO CABALLERO
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

COMITÉ TUTOR:

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES, UNAM
DRA. ANNA KÓZINA
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERISTARIA, CD. MX. FEBRERO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE:

VOCAL:

SECRETARIO:

1ER SUPLENTE:

2DO SUPLENTE:

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIOS DE FLUIDOS COMPLEJOS. INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Rolando Crisóstomo Castillo Caballero

SUSTENTA:

Ricky Frank López Santiago

Agradecimientos

A mi tutor el Dr. Rolando Castillo por haberme guiado a lo largo de mis estudios de maestría y sus consejos que me fueron, y serán, de mucha ayuda.

A los miembros del comité tutor, el Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila y la Dra. Anna Kozina por el seguimiento que hicieron de este trabajo.

Al M. en C. Salvador Ramos, M. en C. Cristina Garza y Erick Guzmán por la asistencia técnica durante mis experimentos.

A mis compañer@s del grupo de trabajo Antonio Tavera, Natalia Rincón, Virginia Carrasco y Zenaida Briseño por su ayuda durante mi estancia en el Instituto de Física. Y a todos mis compañeros que conocí a lo largo de mis estudios de maestría

A mis padres y mi hermana que siempre me han apoyado. Y a Fernanda por los buenos y malos momentos.

Y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico.

Tabla de contenido

Agradecimientos	3
Tabla de contenido	4
Abstract	6
Resumen.....	7
Introducción	8
Objetivos.....	11
Objetivo principal	11
Objetivos particulares	11
Capítulo 1. Fluidos complejos.....	12
1.1 Micelas tubulares gigantes	12
1.1.1 Surfactantes y auto organización	12
1.1.2 Estructura de micelas tubulares.....	14
1.1.3 Viscoelasticidad de micelas tubulares	16
1.1.4 Dinámica de micelas tubulares	16
1.1.5 Formación de bandas	18
1.2 Inestabilidades en el flujo.....	22
1.2.1 Inestabilidades en fluidos Newtonianos	22
1.2.2 Inestabilidades elástico-inerciales	26
Capítulo 2. Técnicas experimentales	28
2.1 Reología	28
2.1.1 Reometría	28
2.1.2 Líquidos viscosos	34
2.1.3 Viscoelasticidad lineal	35
2.1.4 Viscoelasticidad no lineal.....	39
2.2 Reometría óptica	43
2.2.1 Polarimetría	44
Capítulo 3. Desarrollo experimental	47
3.1 Materiales.....	47
3.2 Descripción de los sistemas y preparación de muestras	47
3.2 Experimentos de reología mecánica	49

3.2.1 Curvas de flujo	50
3.2.2 Espectro viscoelástico en el régimen lineal (SAOS)	51
3.2.3 Espectro viscoelástico en el régimen no lineal (LAOS)	52
3.3 Experimentos de reometría óptica	52
3.3.1 Visualización de bandas e inestabilidades	53
.....	54
3.2.2 Birrefringencia.....	55
Capítulo 4. Resultados y discusión	56
4.1 Verificación experimental de la formación de bandas	56
4.2 Sistema NaSal/CTAB con $R = 4$	59
4.2.1 Viscoelasticidad lineal y no lineal	59
4.2.2 Comportamiento al flujo	66
4.3 Sistema NaSal/CTAB con $R = 2$	68
4.3.2 Viscoelasticidad lineal y no lineal	69
4.3.3 Comportamiento al flujo	77
4.4 Sistema NaNO_3 /CTAB.....	93
4.4.1 Viscoelasticidad lineal y no lineal	93
4.4.2 Comportamiento al flujo	99
Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas.....	109
5.1. Conclusiones	109
5.2. Perspectivas	111
Bibliografía.....	113

Abstract

In this work is shows rheological behavior, in the linear regime and no – linear regime, in wormlike micelles (WMs) in semi – dilute solutions. The flow was measured in Cone – Plate and Concentric Cylinders (or Taylor – Couette "TC"). With rheo – optics we show the isotropic - nematic transition in TC with outer rotation and the elastic - inertial instabilities with outer and inner rotation. The systems under study are:

- i) WMs solution made of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), sodium salicylate (NaSal), and water, at $R (= [NaSal]/[CTAB]) = 2, 4$ with $[CTAB] = 0.1$ M.
- ii) WMs solution made CTAB, sodium nitrate ($NaNO_3$), and water, with $[NaNO_3] = 0.3$ M and $[CTAB] = 0.1, 0.2$ y 0.3 M. In addition, solution made of $[NaNO_3] = 0.405$ M, $[CTAB] = 0.3$ M and water.

In small amplitude oscillatory shear tests (SAOS), the all systems have shown a Maxwell behavior with a single relaxation time τ_R at low and intermediate frequencies. For the NaSal/CTAB, the decrease of τ_R is observed with the increase in temperature of 20° to 40 °C, and for $NaNO_3/CTAB$ the relaxation time decreases with the concentration of surfactant. In both systems, the decrease in τ_R is associated with a decrease in the micelle length. The large amplitude oscillatory shear tests (LAOS) show that for NaSal / CTAB with $R = 2$ there is a weak on the impulse of the viscoelastic modules due to the alignment of the chain with a high deformation.

For NaSal/CTAB with $R = 2$, the instabilities are observed at the end of the shear stress plateau. In a thixotropic cycle, and with a short measurement time, they present a high hysteresis and wave instabilities in the shear stress when the ramp goes down in shear rate and a dependence on the amplitude with $k_B T$. These instabilities do not occur with long times.

In rheo-optic experiments the shear banding is contrary to the velocity gradient for NaSal/CTAB with $R = 2$ and $NaNO_3/CTAB$ with $[NaNO_3] = 0.3$ M and $[CTAB] = 0.2, 0.3$ M. For NaSal/CTAB with $R = 2$ was observed the formation of multiple shear banding, and a cell instabilities in the vertical direction with 35 °C, effect of the competition of elasticity, diffusion and slipping of the bands between them and with the wall. The shear banding in $NaNO_3/CTAB$ consists of the formation of a single nematic band, contrary to the work of Perge et al. [3], instabilities in the interface are not observed given the stability in the flow by rotation of outer cylinder.

Resumen

Se presenta el estudio reológico, en el régimen lineal y no lineal, de micelas tubulares gigantes en el régimen semidiluido en una geometría de Cono – Plato y Cilindros Concéntricos (o Taylor – Couette “TC”). Con reo-óptica se muestra la formación de bandas isotrópica – paranemática en una geometría de TC girando el cilindro externo e inestabilidades elásticos-inerciales cuando se giran ambos cilindros. Los sistemas son:

- i) Disolución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), salicilato de sodio (NaSal) y agua en una relación de $R (= [\text{NaSal}]/[\text{CTAB}]) = 2$ y $R = 4$ con $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$.
- ii) Disolución de CTAB, nitrato de sodio (NaNO_3) y agua con $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$ y $[\text{CTAB}] = 0.1, 0.2$ y 0.3 M y además, una disolución de $[\text{NaNO}_3] = 0.405 \text{ M}$ y $[\text{CTAB}] = 0.3 \text{ M}$.

En pruebas de corte oscilatorio de baja amplitud (SAOS) los tres sistemas presentan un comportamiento tipo Maxwell con un solo tiempo de relajación τ_R a frecuencias bajas e intermedias. Para el sistema NaSal/CTAB se observa el decremento de τ_R con el incremento de la temperatura en un intervalo de 20 a 40 °C, y para $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ el tiempo de relajación decrece con la concentración de surfactante. En ambos sistemas el decremento de τ_R se asocia con la disminución de la longitud de las micelas. Los experimentos de corte oscilatorio de alta amplitud (LAOS) muestran que para NaSal/CTAB con $R = 2$ hay un *débil sobre impulso* de los módulos viscoelásticos debido a la alineación de las cadenas que se mantiene a deformaciones altas.

Para NaSal/CTAB con $R = 2$ se observan inestabilidades al final de la meseta del esfuerzo. En un ciclo tixotrópico, y con un tiempo pequeño de medición, presentan un alta histéresis e inestabilidades sinusoidales en el esfuerzo en la baja de la rampa de $\dot{\gamma}$ con una dependencia de la amplitud con $k_B T$. Dichas inestabilidades no se presentan con tiempos grandes.

En experimentos de reo-óptica la formación de bandas isotrópica – paranemática es contraria al gradiente de velocidades, para NaSal/CTAB con $R = 2$ y $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$ y $[\text{CTAB}] = 0.2$ y 0.3 M . Para NaSal/CTAB con $R = 2$ se observó la formación de múltiples bandas y a 35 °C inestabilidades celulares en dirección vertical, efecto de la competición de la elasticidad, la difusión y resbalamiento de las bandas entre ellas y con la pared. El bandeo en $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ consiste en la formación de una única banda paranemática y, contrario a los trabajos de Perge y colaboradores [3], no se observan inestabilidades en la interface dada la estabilidad en el flujo por rotación del cilindro externo.

Introducción

El término materia blanda (o fluidos complejos) fue popularizado en 1991 por el Premio Nobel Pierre Gilles de Gennes para referirse a materiales que exhiben largas deformaciones en respuesta a fuerzas moderadas. En materia blanda la energía de activación característica por partícula es del orden de la energía térmica del medio. Bajo esta definición, el intervalo de materiales es ilimitado. Ejemplos de estos materiales son: polímeros, cristales líquidos, coloides, emulsiones, espumas, pastas y fluidos complejos formados por mezclas de agua con surfactantes; además, se incluye fluidos ferromagnéticos, materiales granulares, materiales biológicos, fluidos activos y muchos más [1].

Un fluido complejo también se caracteriza por su microestructura, i.e., una organización supramolecular que involucra en una o varias veces la escala de la longitud molecular y el tamaño del contenedor. El intervalo de la escala mesoscópica puede ser de unas decenas de nanómetros, e.g., el diámetro de partículas coloidales en disolución o el radio de giro de moléculas poliméricas, hasta unos pocos milímetros como pastas granulares o el diámetro de burbuja de una espuma líquida. Para determinar la estructura de estos sistemas generalmente se utilizan técnicas de dispersión de luz a ángulo pequeño, dispersión de neutrones o de rayos X [2].

Cuando la estructura microscópica de un fluido complejo es perturbada de su estado de equilibrio, su comportamiento puede ser viscoelástico. La respuesta mecánica involucra un comportamiento de sólido como resultado de la recuperación de los elementos mesoscópicos a su condición inicial y un comportamiento de líquido cuando los elementos mesoscópicos fluyen después de la recuperación. Las propiedades viscoelásticas pueden medirse fácilmente, especialmente después de una pequeña deformación. La microestructura relaja con tiempos típicos de $\tau \approx 10^{-2} - 10^2$ s, módulos elásticos y viscosidades a razón de corte cero de $G_0 \approx 1 - 10^4$ Pa y $\eta_0 \approx 1 - 10^4$ Pa·s, respectivamente [3].

Las micelas tubulares gigantes son un ejemplo de fluido complejo. Estos sistemas son agregados cilíndricos alargados y semiflexibles en solución acuosa y usualmente compuestos de surfactantes catiónicos y aniónicos. Estas formas micelares tienen longitudes de contorno de unos pocos micrómetros (1 a 20 μm) y una sección transversal de algunos nanómetros (1 a 12 nm) [4]. Contrariamente a los polímeros, las micelas tubulares tienen la capacidad de romperse y recombinarse constantemente bajo agitación térmica [3] y en un régimen

semidiluido el comportamiento mecánico puede aproximar al de un fluido tipo Maxwell para frecuencias pequeñas dentro del régimen de viscoelasticidad lineal [5].

Cuando una solución micelar es sometida a un flujo estacionario se puede dar la formación de bandas, i.e., la transición entre un estado de flujo homogéneo a uno no homogéneo. De manera macroscópica, las bandas con diferentes velocidades de corte coexisten en el fluido y su formación se da en la dirección del gradiente de velocidades. El fenómeno del bandeo es muy interesante, desde un punto de vista de ciencia básica, y por ello se presenta como principal objetivo el estudiar la formación de bandas en una geometría Taylor – Couette (TC) girando el cilindro externo con reología óptica para este trabajo.

Uno de los primeros antecedentes de la formación de bandas, dentro del grupo de Fluidos Complejos del Instituto de Física UNAM, es el trabajo de López-Díaz y colaboradores [41]. Ellos reportan que para el sistema de N-tetradecil-N,N-dimetil-3-amonio-1-propanosulfato (TDS) y dodecilsulfato de sodio (SDS) la formación de bandas se da en la dirección contrario al gradiente de velocidades en una geometría de TC. Sin embargo, algunos experimentos realizados dentro del grupo crearon la duda de que la formación de bandas se da en dirección del gradiente de velocidades cuando se mueve el cilindro externo, respondiendo este cuestionamiento en la sección 4.1.

Al inicio de este trabajo se estudió el sistema bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y salicilato de sodio (NaSal) en el régimen semidiluido a fin de esclarecer algunos resultados reportados por Delgado y colaboradores [5]. Por ejemplo, para una disolución de CTAB:NaSal en una relación de 2:1 la curva de flujo que caracteriza al material es diferente cuando se gira el cilindro interno y el cilindro externo en una geometría de TC, sin embargo, el experimento se realizó con dos diferentes reómetros y es de interés corroborar este fenómeno con un mismo reómetro y en las mismas condiciones. Además, para el mismo sistema se sugiere la existencia de un bloque de bandas y su observación por reología óptica ayudaría a comprender su origen.

Al observar el bandeo por reometría óptica se encontró que el bloque de bandas está formado por múltiples bandas paranemáticas llamándolo *multibandeo*, y que la curva de flujo es no lineal. Para comprender la no linealidad se realizaron pruebas de corte oscilatorio de larga amplitud ya que es alternativa para estudiar y cuantificar el comportamiento de fluidos complejos [6].

Para comparar el multibandeo con el *escenario simple* (que consiste en solo dos bandas) se estudiaron disoluciones de CTAB con nitrato de sodio (NaNO_3) como sistema modelo. Lerouge y colaboradores [49] mostraron que para micelas tubulares de CTAB/ NaNO_3 , en una geometría de TC y girando el cilindro interno el bandeo se da en el escenario simple con la presencia de inestabilidades undulatorias en las bandas. Estas ondulaciones no se observaron en NaSal/CTAB y se planteó la posibilidad de que fuese efecto de la rotación del cilindro externo confiriendo una mayor estabilidad.

Perge, Fardin & Manneville [31] reportaron inestabilidades elástico – inerciales en disoluciones de CTAB/ NaNO_3 que no presenta bandeo para una geometría de TC y girando el cilindro interno, sin embargo, no mencionan el efecto por rotación del cilindro externo. Mohammadigoushki & Muller [52] realizaron algunos experimentos de rotación contraria y conjunta en disoluciones con CTAB/NaSal y CTAB/ NaNO_3 en una geometría de TC donde muestran una posible histéresis en las transiciones de inestabilidades del flujo, pero las conclusiones no son del todo claras. Por ello, se decidió observar las inestabilidades para CTAB/ NaNO_3 (sin la presencia de bandas) y agua girando el cilindro interno ó externo y observar la dependencia del flujo con esta variable.

Objetivos

Objetivo principal

Estudiar la formación de bandas en la dirección del gradiente de velocidades y las inestabilidades elástico-inerciales en el flujo para una geometría de Taylor – Couette.

Objetivos particulares

- i) Caracterizar la reología de distintos sistemas que forman micelas tubulares. La caracterización reológica consiste en obtener la curva de flujo y el espectro viscoelástico dentro de la Zona de Viscoelasticidad Lineal (ZVL) en una geometría de Cono – Plato y de Taylor – Couette. Además, se verificará el comportamiento tipo Maxwell de los sistemas estudiados obteniendo el módulo elástico G_0 y el tiempo de relajación τ_R asociados a un modelo de Maxwell simple.
- ii) Observar por reología óptica la formación de bandas en la dirección contraria al gradiente. Además, se verificará la posición relativa de las bandas observando la birrefringencia del material cuando se somete al flujo.
- iii) Estudiar las inestabilidades elástico-inerciales en $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ en una geometría de Taylor – Couette rotando el cilindro interno y el cilindro externo.
- iv) Realizar experimentos para obtener el espectro viscoelástico de larga amplitud para obtener información del comportamiento no lineal de disoluciones de NaSal/CTAB y $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$.

Capítulo 1. Fluidos complejos

En este primer capítulo se presenta la auto organización y la dinámica de disoluciones de micelas tubulares gigantes. La justificación de este capítulo se menciona en los siguientes párrafos, presentando brevemente la directriz de este trabajo.

Como se mencionó en la introducción, un fluido complejo se caracteriza por su microestructura. Cuando a estos sistemas se les deforma a una razón de corte $\dot{\gamma}$, la microestructura puede reorganizarse produciendo un gran efecto en su viscosidad. En general, la viscosidad disminuye con el incremento $\dot{\gamma}$ como en el caso de disoluciones poliméricas donde las cadenas se estiran y alinean [3]

Cuando la microestructura está fuertemente enredada, la alineación de las cadenas con la aplicación de una razón de corte desemboca en la formación de bandas. Este fenómeno se ha observado muchas veces en disoluciones poliméricas y en micelas tubulares gigantes [19]. Además, en estos sistemas se han observado inestabilidades hidrodinámicas, como se discutirá en la sección 1.2, cuando el número de Reynolds es pequeño refiriéndose a inestabilidades elástico – inerciales conducidas por la elasticidad del fluido.

1.1 Micelas tubulares gigantes

1.1.1 Surfactantes y auto organización

Los surfactantes son moléculas anfifílicas que constan de una porción hidrofóbica no polar, usualmente una cadena (lineal o ramificada) hidrocarbonada de 8-18 átomos de carbono y que está unida a una porción polar o iónica (parte hidrofílica). La porción hidrofílica puede ser no iónica, iónica o zwitterión, y en los últimos dos casos acompañada por el contraión. En medio acuoso el número de conformaciones posibles que adoptan las moléculas de agua alrededor de la cadena hidrocarbonada es mucho menor respecto al número de conformaciones de las moléculas de agua alrededor de la cabeza polar, siendo esta última entrópicamente favorable. El balance entre la parte hidrofóbica e hidrofílica en el anfifilo le confiere propiedades interesantes, e.g., acumulación en la intercara (disminuyendo la energía libre) o su asociación en disolución formando agregados llamados micelas [7]

A bajas concentraciones de surfactante muchas propiedades de la disolución son similares a la de electrolitos simples a excepción de la tensión superficial la cual decrece con el incremento de la concentración. Sin embargo, conforme se aumenta la concentración las

propiedades de la disolución muestran un cambio para una concentración particular llamada concentración micelar crítica (CMC). Por encima de la CMC las moléculas anfifílicas se asocian en micelas siendo los primeros agregados generalmente esféricos y la tensión superficial se mantiene constante con el incremento en la concentración [7].

En la micela los grupos hidrofóbicos están direccionados hacia al interior del agregado y los grupos polares hacia el disolvente, de esta forma hay reducción del contacto entre la cadena del hidrocarburo y el agua disminuyendo la energía libre del sistema. La morfología de estos agregados puede variar en forma y tamaño y su estructura final depende de distintos parámetros como constricciones geométricas impuestas por el surfactante, concentración, fuerza iónica de la disolución, temperatura, etc. [4].

Las fuerzas que determinan la asociación de los surfactantes en estructuras definidas, y por ende su curvatura, son los efectos hidrofóbicos (cuando se juntan las cadenas) y la repulsión entre los grupos polares (de origen electrostáticos para grupos iónicos y de estérico para los grupos no iónicos) que resulta en parámetros geométricos. Estas consideraciones se representan por el parámetro de empaque p definido por:

$$p = \frac{V}{a_0 l_c} , \quad (1.1)$$

donde V es el volumen de la cadena hidrofóbica, l_c la *longitud efectiva* de la cadena y a_0 el área superficial de la cabeza polar de la molécula. En la Figura 1.1 se muestra las longitudes características y las interacciones entre moléculas de surfactante.

En la micela el factor más significativo es a_0 y está determinado por la competencia entre la interacción de las dos partes (hidrofílica e hidrofóbica) del surfactante. Israelachvili [54] mostro que para parámetros de empaque $p < 1/3$ se obtienen micelas esféricas, para valores de $1/3 < p < 1/2$ se tendrán micelas no esféricas (e.g., micelas cilíndricas), para $1/2 < p < 1$ se logran sistemas micelares planos y con $p > 1$ micelas inversas (e.g. agua en aceite).

Una forma de cambiar la curvatura de las micelas es variar a_0 modificando así la estructura molecular. Por ejemplo, incrementando la concentración iónica se reduce la repulsión electrostática entre los grupos cargados por apantallamiento y de esta forma a_0 decrece promoviendo la transición de micelas esféricas a cilíndricas [8].

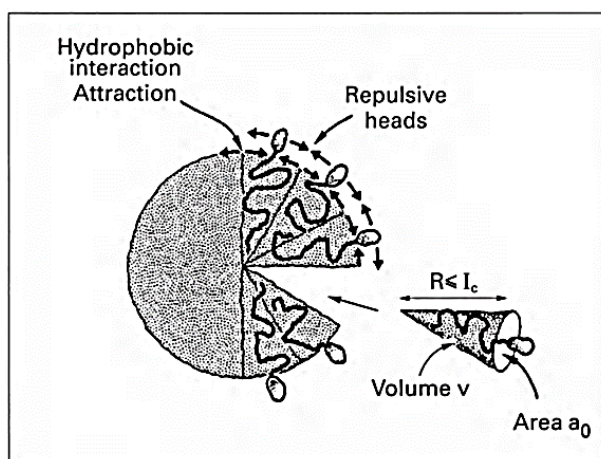


Figura 1.1. Longitudes características de una molécula de surfactante e interacciones dentro de la estructura micelar esférica [8].

1.1.2 Estructura de micelas tubulares

La formación de micelas tubulares (o MT) se da cuando las micelas esféricas se transforman para formar un agregado cilíndrico, alargado y uniforme confiriendo así dos características muy importantes: i) una forma cilíndrica alargada y ii) flexibilidad [4]

Una forma de inducir la transición a MT es incrementando la concentración de surfactante, por arriba de a CMC, promoviendo el crecimiento uniaxial de las micelas a cilindro [9]. El empaquetamiento de anfifilos en micelas cilíndricas alargadas está determinado por el balance de entropía/energía. La energía se minimiza cuando la curvatura es uniforme en todas partes mediante la formación de estructuras lineales infinitamente largas. Sin embargo, la entropía del sistema introduce un grado de aleatoriedad a través de la flexión de los cilindros y por defectos topológicos en forma de tapas terminales o puntos de unión de la cadena. Como resultado, aunque la aparición de defectos topológicos se debe a la entropía, la curvatura espontánea del anfifilo establece el tipo de defecto que determina la estructura del sistema. Para una curvatura interfacial relativamente alta se favorece la formación de tapas terminales desembocando en la formación micelas tubulares, y si la curvatura es relativamente baja se favorece la ramificación y con ello una estructura de red [10].

Una característica que distingue las MT de barras rígidas es la flexibilidad y, al igual que en polímeros, hay tres escalas de longitud importantes que se relacionan con la flexibilidad y movilidad de estos sistemas; el radio de la sección transversal r_{cs} , la longitud de contorno L y

longitud de persistencia l_p las cuales se muestran en la Figura 1.2. Cuando se incrementa la concentración de surfactante se forma una red en donde se distingue dos nuevas longitudes; el tamaño de la malla ξ y la longitud de enrollado l_e .

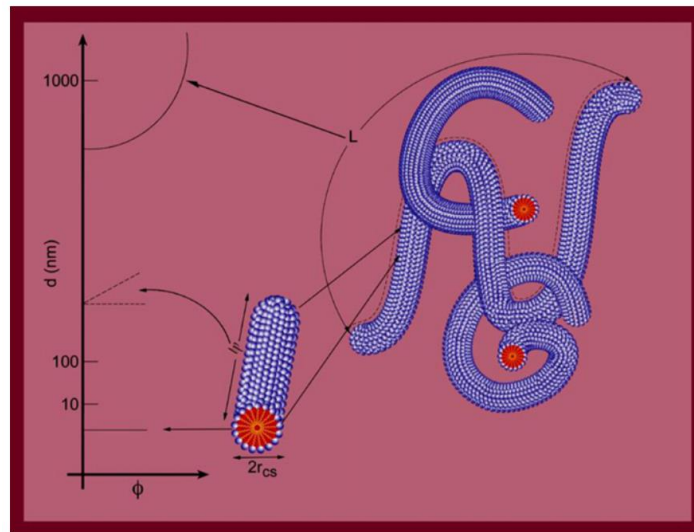


Figura 1.2. Longitudes características de MT [4].

El radio de la sección transversal está asociado con la longitud de la cadena del surfactante, es independiente de la concentración y del orden de unos pocos nanómetros [11]. La longitud de contorno está determinada por la estructura del surfactante y con valores de cientos de nanómetros a micrómetros [11] que, contrario a la sección transversal, L depende de la fracción volumen del surfactante ϕ . Cuando las micelas están fuertemente apantalladas o son neutras se puede mostrar, con un enfoque de campo medio, que la variación de L con ϕ obedece a una ley de potencia $L \approx \phi^{1/2} \exp[E_c/2k_B T]$ siendo E_c la energía de fisión de la cadena. Para micelas iónicas no apantalladas, la repulsión entre las cargas a lo largo de la micela favorece el rompimiento en cilindros cortos reduciendo la E_c modificando así la dependencia de L como $L \approx \phi^{1/2} \exp[(E_c - E_e)/2k_B T]$ donde E_e representa la contribución electrostática [12].

La longitud de persistencia l_p (entendiéndose como la sección rígida del cuerpo cilíndrico) está relacionada con el módulo elástico de curvatura K como $l_p \approx K/k_B T$ y con valores de algunas decenas de nanómetros [11]. Además, los valores l_p dependen del entorno local de los grupos cargados del surfactante, la cadena hidrocarbonada y contraiones, siendo clara la dependencia con los parámetros de control, e.g., fuerza iónica, temperatura, etc. [4].

La relación entre L y l_p determinan la flexibilidad de elongación de las micelas. Cuando $l_p > L$ la micela tiene una estructura de barra rígida, si $l_p \approx L$ las micelas son semiflexibles y cuando $l_p < L$ la estructura se considera flexible [11].

1.1.3 Viscoelasticidad de micelas tubulares

Cuando se somete a una pequeña deformación una disolución de MT se presenta un comportamiento viscoelástico con la peculiaridad de que fluye lentamente [4]. Una disolución de MT presenta tres requerimientos (a una escala molecular) que le permiten exhibir dicho comportamiento viscoelástico, los cuales son: i) Cadenas largas, las cuales permiten una respuesta dramática ante la aplicación de un esfuerzo debido al cambio de conformación [13]. ii) Alta flexibilidad, donde la movilidad interna con rotaciones libres alrededor del esqueleto habilita el reordenamiento molecular [13]. iii) Una estructura coherente, multiconectada, estable y capaz de resistir perturbaciones mecánicas [14]. Esta estructura enredada asegura la recuperación del sistema ya que los entrecruzamientos evitan el deslizamiento mutuo de las cadenas estiradas [13].

La creación de redes en una disolución de MT ocurre después de la formación de agregados cilíndricos a una concentración tal que los cilindros se vuelven más grandes que la distancia entre micelas. La concentración a la cual ocurre esto se conoce como concentración de traslape c^* . Incrementando la concentración las cadenas se superponen enredándose entre sí y gradualmente se forma una red densa en tres dimensiones disminuyendo el número de tapas terminales [4].

1.1.4 Dinámica de micelas tubulares

Tras aplicar una deformación a una disolución de MT el esfuerzo acumulado en las redes necesita liberarse mediante un mecanismo de relajación. Existen dos mecanismos para liberar dicho esfuerzo; el rompimiento - recombinación y la reptación en MT.

El modelo de reptación para polímeros propuesto por Doi y Edwards [58], sin la capacidad de romperse ni recombinarse, se muestra en la Figura 1.3. La relajación consiste en el *desenganche* gradual de alguna cadena la cual se difunde a lo largo de su propio contorno el cual simula un tubo. El tubo se forma con las cadenas vecinas que representan un conjunto de obstáculos normales al contorno de la cadena. Finalmente, cada cadena reptó fuera de su tubo original y un nuevo tubo es creado en el equilibrio en donde ya no hay esfuerzo [15].

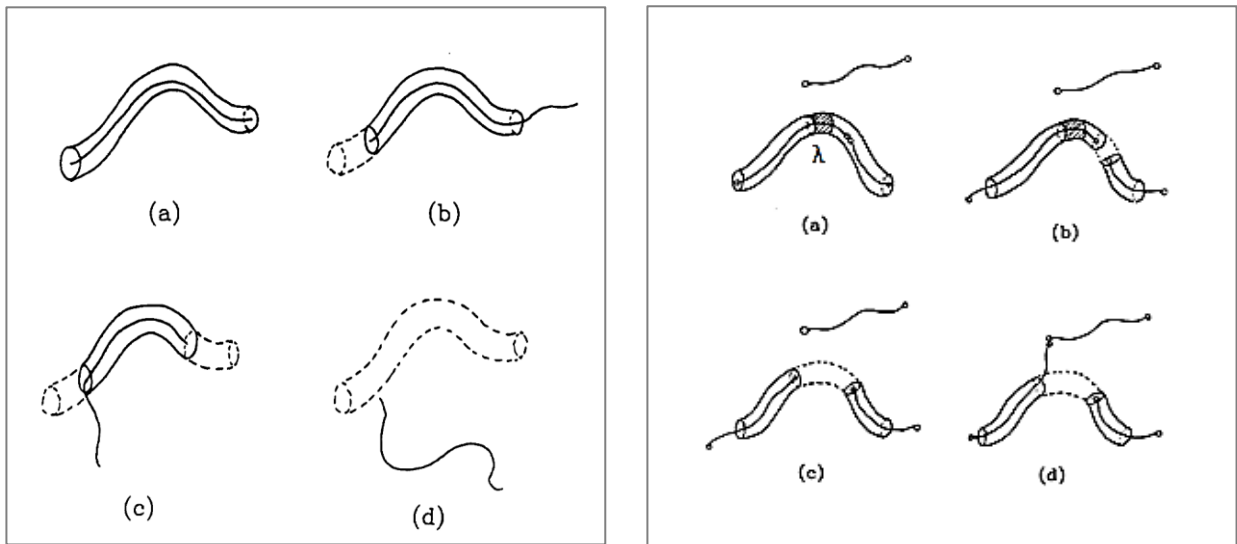


Figura 1.3. A la izquierda el modelo de reptación de Doi y Edwards y a la derecha el modelo de reptación de Cates. En el modelo de Doi y Edwards: a) La cadena se encuentra dentro su tubo, b) y c) la cadena se difunde y d) la cadena queda totalmente desenganchada de su tubo. En el modelo de Cates: a) La cadena ha reptado una longitud λ , b) ocurre el rompimiento de la cadena, c) la cadena se difunde a través del tubo y d) la cadena se recombina [16].

En adición al mecanismo de reptación en polímeros las MT pueden relajar el esfuerzo a través de la ruptura y recombinación de enlaces dentro de las redes, siendo más rápido que la relajación por reptación. Cates [16] proponen un modelo de reptación para *polímeros vivientes* (Figura 1.3) que describe el comportamiento viscoelástico (en un régimen lineal) incluyendo en el modelo de reptación el mecanismo de rompimiento - recombinación distinguiéndose dos tiempos, el tiempo de reptación τ_{rep} y el tiempo de rompimiento – recombinación τ_b . Cuando $\tau_b \ll \tau_{rep}$ las cadenas se rompen y recombinan con frecuencia antes de que la cadena se *desenganche* de su tubo por mera reptación. Inicialmente se considera un tubo de longitud “x” y, estando alejado de las fronteras del tubo, la cadena se rompe dentro de una distancia, recorrida por reptación, de λ a lo largo de x. Este nuevo segmento se difunde y combina con una nueva cadena recombinándose, creando un nuevo tubo que en el equilibrio ya no hay esfuerzo [16].

Considerando el modelo de relajación de Cates se obtiene que el esfuerzo decae exponencialmente y puede ser descrito por una función exponencial simple:

$$\sigma(t, \dot{\gamma}) = \sigma_0(\dot{\gamma}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right), \quad (1.2)$$

donde τ_R representa el tiempo de relajación y es igual a la media geométrica de los tiempos τ_{rep} y τ_b , i.e., $\tau = (\tau_b \cdot \tau_{rep})^{1/2}$. El tiempo de relajación depende de la fracción volumen del surfactante y de la longitud de la cadena, entonces $\tau_R \approx L\phi^{3/4} \approx \phi^{5/4}$ utilizando que $L \approx \phi^{1/2}$ [4].

El decaimiento monoexponencial del esfuerzo motiva a describir la viscoelasticidad lineal de disoluciones de MT por dos parámetros; el módulo viscoelástico G_0 y el tiempo de relajación definido por $\tau_R = \eta_0/G_0$, los cuales están asociados a un modelo de Maxwell con un solo tiempo de relajación [11].

Al igual que con las longitudes características, G_0 depende de la concentración del surfactante como $G_0 \approx \varphi^{9/4}$ [17] y de la definición del tiempo de relajación y su dependencia con la concentración se encuentra que $\eta_0 \approx \phi^{7/2}$. Además, cuando se presenta un alto enredamiento, i.e., se cumple que $l_e/L \ll 1$ con l_e la longitud de red (la distancia promedio entre puntos de la red a lo largo de la micela) se muestra una dependencia de G_0 con el tamaño de la malla $\xi \approx (Ak_B T/G_0)^{1/3}$ con $A = 9.75$ y con su longitud de persistencia como $l_e \approx \xi^{5/3}/l_p^{2/3}$ [18].

1.1.5 Formación de bandas

Conforme se aumenta la concentración de surfactante en una disolución de MT, y por arriba de c^* , ocurre una transición similar a la de primer orden. La transición ocurre de una fase desordenada isotrópica a una fase paranemática orientada la cual es típica de cristales líquidos [19]. En general, el diagrama de fases depende del surfactante, concentración de sal y temperatura. En la Figura 1.4 se muestra el diagrama de fases mostrando la transición isotrópica y paranemática.

Cuando se aplica una deformación de corte a una disolución de MT se puede potenciar la tendencia intrínseca de alinear las cadenas unas con otras perturbando el equilibrio entre la transición de fase isotrópico – paranemática de las micelas [20]. Por arriba de una deformación de corte (ó esfuerzo de corte) el flujo homogéneo se transforma en inestable, por la alineación de las cadenas, y entonces la muestra se separa en bandas macroscópicas que coexisten con diferentes viscosidades y estructura [21]. Este fenómeno es llamado *formación de bandas* (o *shear banding* en inglés) y es un fenómeno ampliamente estudiado.

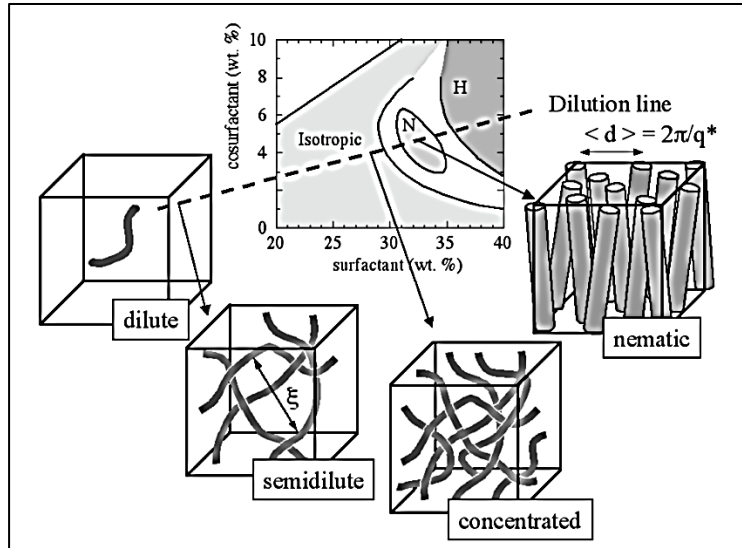


Figura 1.4. Diagrama de fase correspondiente a una disolución de MT de CPCI-Hex. La cantidad $\langle d \rangle$ hace referencia a la distancia promedio entre micelas colineales y q^* el vector de onda en un experimento de dispersión de luz [19].

Cuando se induce la formación de bandas por imposición de una deformación de corte la separación ocurre a largo del gradiente de velocidades llamándose así *shear banding*. Alternativamente, cuando se impone un esfuerzo de corte el sistema puede separarse, en principio, a lo largo de la dirección de la vorticidad llamándose *vorticity banding* [22].

La curva de flujo típica de un sistema que muestra *shear banding* se muestra en la Figura 1.5.c. En el régimen donde $d\sigma/d\dot{\gamma} < 0$ el flujo deja de ser homogéneo y es inestable [23], esto desencadena la formación de bandas las cuales coexisten entre dos velocidades de corte $\dot{\gamma}_1$ y $\dot{\gamma}_2$ con un esfuerzo τ_c constante. La transición isotrópica - paranemática obedece a la regla de la palanca (cumpliéndose que $\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_2$):

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1(1-\alpha) + \dot{\gamma}_2\alpha, \quad (1.3)$$

donde α es la fracción volumen correspondiente a la fase inducida por una deformación de corte. La ecuación 1.3 es válida en el escenario simple donde solo coexiste dos únicas bandas; la banda isotrópica y la banda paranemática.

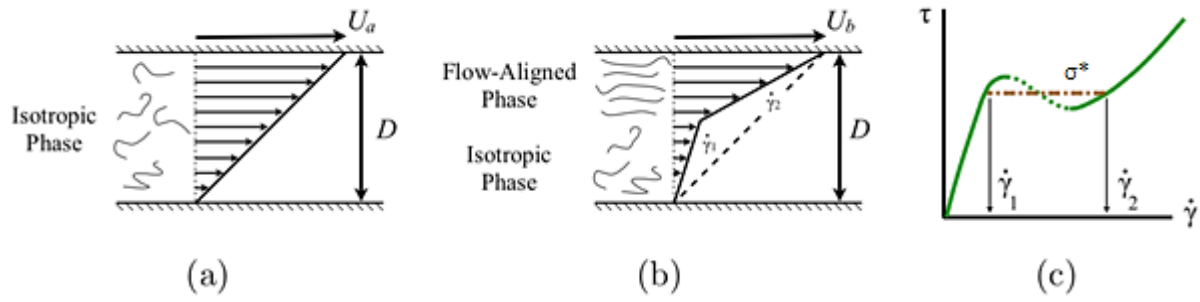


Figura 1.5. Formación de bandas isotrópico – paranématica en una geometría de Taylor Couette. a) Flujo homogéneo b) flujo no homogéneo en donde coexisten las fases isotrópico y paranématica y c) curva de flujo típica [24].

La formación de bandas puede explicarse a partir de una ecuación constitutiva que contemple el acoplamiento del flujo y la estructura mesoscópica [21]. Para ello, se parte de la premisa de que el esfuerzo de cualquier elemento de fluido es igual a la contribución Newtoniana del disolvente y la contribución $\sigma^{(p)}$ de la estructura mesoscópica:

$$\mathbf{T} = \sigma^{(p)} + \eta \left[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \right], \quad (1.4)$$

donde \mathbf{v} es la velocidad del fluido y η la viscosidad del solvente. El balance de fuerzas nos permite escribir una ecuación que relacione el esfuerzo como:

$$\nabla \cdot \mathbf{T} - \nabla p = \nabla \cdot \sigma^{(p)} + \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p = 0. \quad (1.5)$$

La expresión anterior considera que la presión p es isotrópica, incompresibilidad ($\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$) y un número de Reynolds $Re \ll 1$ (sin efectos inerciales). Además, el esfuerzo $\sigma^{(p)}$ puede escribir como función de cantidades meso estructurales (cantidades físicas cuyos tiempos y longitudes son de un orden mesoscópico), e.g., la deformación micelar \mathbf{w} , el tensor de orientación paranématica \mathbf{Q} , la concentración de la componente viscoelástica ϕ , la longitud media micelar η , etc. [21].

El modelo de Johnson – Segalman no local [25] consiste en expresar la dependencia del esfuerzo $\sigma^{(p)}$ de forma lineal con el tensor de deformación micelar y como pre-factor el módulo elástico G_0 , i.e., $\sigma^{(p)} = G_0 \bar{w}$ donde se supone que G_0 es constante. El modelo difusivo de Johnson – Segalman (DJS) no local expresa la dinámica de deformación como:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \right) \mathcal{W} = a(\mathcal{D}\mathcal{W} + \mathcal{W}\mathcal{D}) + (\mathcal{W}\mathcal{W} - \mathcal{W}\mathcal{W}) + 2\mathcal{D} - \frac{1}{\tau_R} \mathcal{W} + \mathcal{D}\nabla^2 \mathcal{W} \quad (1.6)$$

Con \mathcal{D} y \mathcal{W} la parte simétrica y antisimétrica del tensor gradiente de velocidades y \mathcal{D} el coeficiente difusivo. Para explicar la formación de bandas el modelo DJS involucra un parámetro de deslizamiento a con $|a| \leq 1$. Para $|a| < 1$, las cadenas se deslizan en relación con el campo de velocidades resultando en un fuerte adelgazamiento al corte. La ecuación constitutiva que resulta para un flujo homogéneo toma la forma:

$$\sigma_{xy}(\dot{\gamma}) = \frac{G_0 \dot{\gamma} \tau_R}{1 + (1 - a^2) \dot{\gamma}^2 \tau_R^2} + \eta \dot{\gamma}, \quad (1.7)$$

donde $\dot{\gamma} = \partial v_x / \partial y$. La contribución viscoelástica está contenida en el primer término y la contribución Newtoniana en el segundo término. Para valores pequeños de η la pendiente negativa $d\sigma/d\dot{\gamma} < 0$ sobrevive en un intervalo de $\dot{\gamma}$ como se observa en la Figura 1.6.a. El modelo DJS es capaz de predecir, en una dimensión, la coexistencia de dos bandas en dirección del gradiente entre dos valores de razón de corte $\dot{\gamma}_1$ y $\dot{\gamma}_2$ separadas por una interfaz cuasi plana.

Un modelo más realista considera el acoplamiento en $\sigma^{(p)}$ de otra variable meso estructural la cual es el tiempo de relajación con una dependencia de la longitud media micelar como

$$\tau_R(n) = \tau_0 \left(\frac{n}{n_0} \right)^\alpha. \quad \text{Este nuevo modelo recupera la pendiente negativa de la curva constitutiva}$$

e inestabilidades a una alta razón de corte como se muestra en la Figura 1.6.b. De esta forma, se explican las inestabilidades observadas en el esfuerzo durante la formación de bandas cuyo origen, de acuerdo con este último modelo, reside en las fuertes inestabilidades en las bandas acopladas al flujo y variables meso - estructurales auxiliares [21], en este caso la deformación micelar y la longitud media.

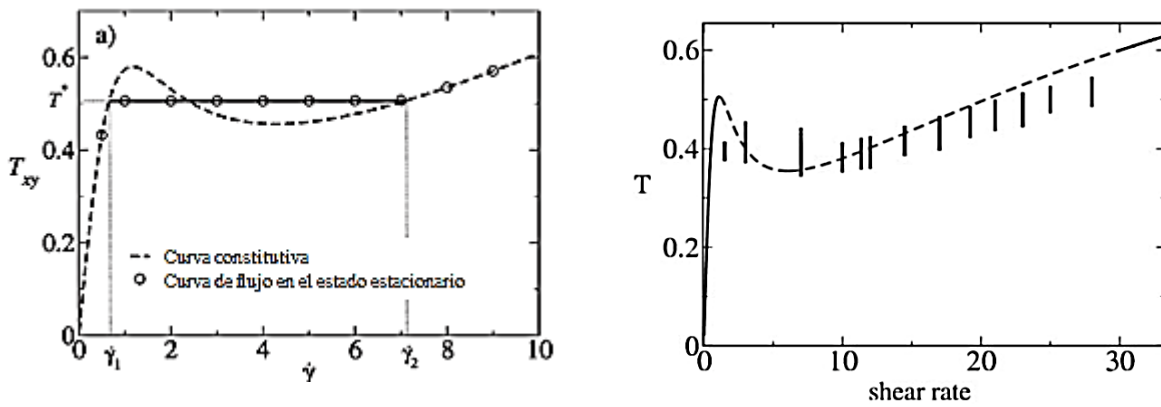


Figura 1.6. Curva constitutiva predicha por el modelo DJS. a) Considerando la deformación micelar como variable meso estructural y b) considerando la deformación micelar y el tiempo de relajación como variable meso estructural [21].

1.2 Inestabilidades en el flujo

1.2.1 Inestabilidades en fluidos Newtonianos

Para un flujo débil la simetría del contenedor define el perfil de velocidades del flujo. Sin embargo, esta simetría tiende a romperse tan pronto como el flujo es lo suficientemente fuerte para eventualmente convertirse en turbulento. Actualmente, el entendimiento de inestabilidades se debe mucho a la compresión del sistema de Cilindros Concéntricos o frecuentemente llamado Taylor Couette (TC) [26].

Para fluidos Newtonianos, e.g. el agua, el estudio original de Reynolds en 1883 tomando a la inercia como parámetro que determina las inestabilidades, y está controlado por el número de Reynolds definido por:

$$Re \equiv \frac{dU}{\nu}, \quad (1.8)$$

donde d es una longitud característica a lo largo del gradiente de velocidades, U es una velocidad característica y ν la viscosidad cinemática definida por $\nu = \eta/\rho$ con ρ denotando la densidad. Frecuentemente, el número de Reynolds se interpreta como la relación entre las fuerzas de desestabilización inercial y las fuerzas de estabilización viscosas.

1.2.1.1 Descripción cualitativa de la inestabilidad lineal de Taylor

El estudio de inestabilidades se ha estudiado ampliamente para un flujo de Couette, ie., el flujo dentro de una geometría de TC, siendo así necesaria una descripción de este sistema. La geometría de TC consiste en dos cilindros concéntricos con altura H , radio interno R_i y radio externo R_o , definiendo el espacio entre cilindros o brecha como $d = R_o - R_i$. Cuando la relación $\Gamma = H/d$ es grande no ocurre deslizamiento en las paredes y existe solución analítica cuando el flujo es puramente azimutal en el estado estacionario.

En la geometría de TC, y suponiendo una relación $d/R_i \ll 1$, la razón de corte y el número de Reynolds es constante a través del espacio entre los cilindros $\bar{\gamma} = |\Omega_i - \Omega_o| R_i / d$ con las líneas de flujo curvas, donde $\Omega_{i,o}$ denota la velocidad angular con el subíndice “i” para cuando gira el cilindro interno y el subíndice “o” cuando se gira el cilindro externo. Taylor muestra, de manera teórica y experimental, que el flujo de Couette es linealmente inestable en el límite de brecha pequeña y para cualquier tipo de rotación de los cilindros (contraria o conjunta). El flujo de Couette es reemplazado por patrones circulares en donde el fluido viaja en caminos elípticos alrededor de los cilindros en capas de vórtices. Este fenómeno se conoce como vórtices de Taylor (ó TVF por sus siglas en inglés *Taylor Vortex Flow*) como puede apreciarse en la Figura 1.7.

Wendt [62] obtuvo una condición para las inestabilidades de Taylor cuando solo hay rotación del cilindro interno, esta es:

$$Ta = \left(\sqrt{\frac{d}{R_i}} \cdot \frac{\Omega_i R_i d}{\nu} \right) = \sqrt{\Lambda} \cdot \overline{Re} \approx 41.2 \quad (1.9)$$

Donde Λ está definida por $\Lambda = d/R_i$, y \overline{Re} es el número de Reynolds obtenido a partir de una razón de corte promedio $\bar{\gamma}$. Un criterio para la inestabilidad es: “Si $Ta > m$ el flujo es inestable” con $m \approx \mathcal{O}(1)$ un número puro y Λ, Re construidos con el ancho de la capa límite δ . En particular, en el estado estacionario para el sistema TC, y girando solamente el cilindro interno, la capa limite ha alcanzado el tamaño de la brecha, ie., $\delta = d$ [26].

1.2.1.2 Patrones de flujo no lineales

Al análisis de Taylor proporciona una predicción de las longitudes de onda del patrón de inestabilidad, pero esta predicción solo es válida en el inicio de la inestabilidad ($Ta = m$) y no

necesariamente sí $Ta > m$. El análisis lineal de inestabilidades no da ninguna información acerca de magnitudes asintóticas y longitudes de las componentes de flujo radial y vertical, y como este flujo secundario modifica el flujo azimutal por la aparición de ondulaciones en un estado de WVF (por sus siglas en ingles *Wave Vortex Flow*).

Con un enfoque de campo medio, las consideraciones simétricas que hizo Landau [63] sugieren que $v_r/U \approx v_z/U \approx \varepsilon^{1/2}$ si $\varepsilon = (Ta-m)/m \ll 1$ donde $U = \bar{\gamma} d$. Las predicciones hechas por Landau son similares a una transición de segundo orden en donde se habla de una bifurcación supercrítica [27]. Si se lleva a cabo un desarrollo en serie del parámetro ε suficientemente alto se cree que los campos de velocidades resultantes describen el flujo incluso relativamente lejos del punto crítico de inicio de las inestabilidades [26].

Un mecanismo para explicar la formación de ondulaciones es vía las inestabilidades de Kelvin-Helmholtz (KH). Las inestabilidades KH pueden generar ondulaciones en las intercaras caracterizadas por un salto en una cantidad relevante, e.g., la viscosidad, velocidad o densidad. En fluidos Newtonianos el mecanismo KH se relaciona con saltos en el campo de velocidades o equivalentemente en picos en el gradiente de velocidades. Experimentos y cálculos muestran que a medida que Ta aumenta más allá del primer valor de m crítico. El perfil rayado que caracteriza al estado TVF se hace suficientemente delgado hasta desencadenar ondulaciones azimutales [28].

A medida que aumenta Ta , aparece una segunda componente de frecuencia aguda ($\varepsilon \approx 9$ para brecha pequeño) debido a una modulación de la ondulación de los vórtices [28]. Una vez que se pierde la ondulación ($Ta \geq 1000$) el estado de flujo se denomina TTV por sus siglas en ingles *Turbulent Taylor Vortice*. En la Figura 1.7 se muestra las transiciones de inestabilidades en el flujo de Couette.

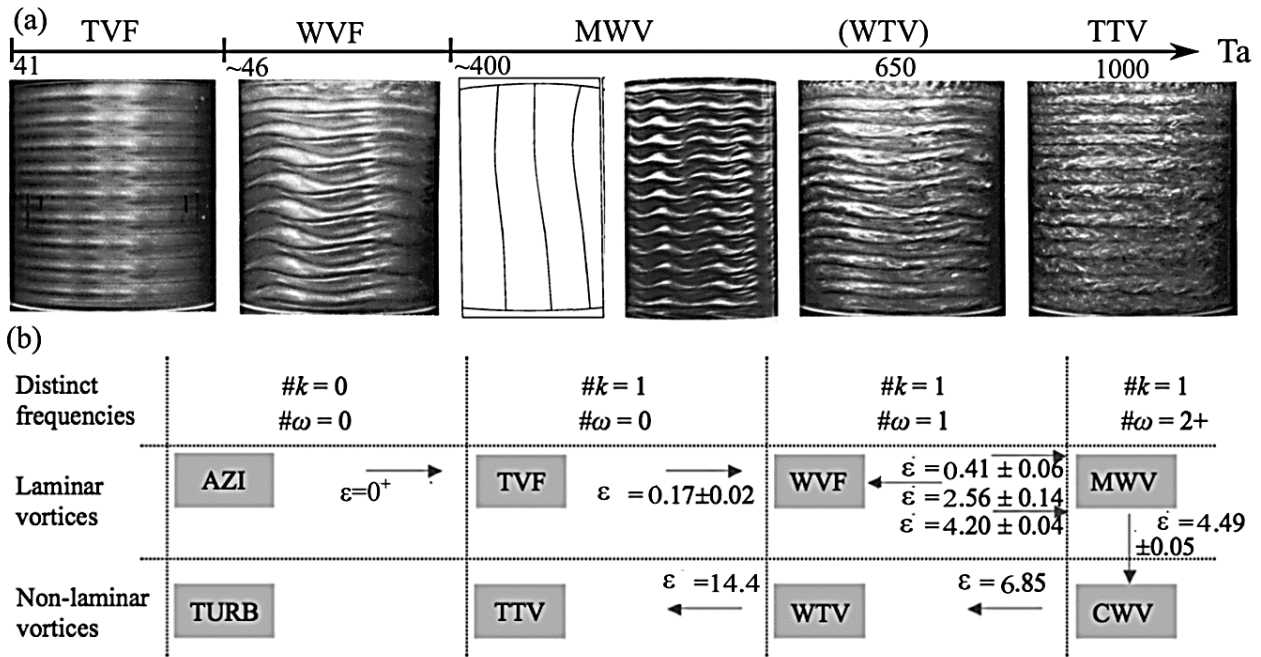


Figura 1.7. Vista frontal de los patrones de las inestabilidades en el flujo de Couette. a) Ruta a la turbulencia para una geometría de TC girando el cilindro interno en el límite de brecha pequeño sugerida por Frenstermachtet *et al.* b) Ruta a la turbulencia para una rampa cuasi-estática presentada por Dutcher & Muller. La nomenclatura es: TVF = Taylor Vortex Flow, WVF = Wave Vortex Flow, MWV = Modulete Wave Vortex, WTV = Wavy Turbulent Vortex, TTV = Turbulent Taylor Vortice, AZI = Base Couette Flow, CWV = Chaotic Wavy Vortex, TURB = Featureless Turbulence [26].

1.2.1.3 Criterio de Rayleigh y brecha efectiva

Cuando la deformación en el flujo es inducida por la rotación de ambos cilindros se hace referencia a dos números de Reynolds $Re_{i,o}$ definidos por $Re_i = \Omega_i R_i d / \nu$ y $Re_o = \Omega_o R_o d / \nu$. Sin embargo, la definición de Re se vuelve ambigua por la dependencia de Re_i y Re_o , solucionando este problema con la introducción del criterio de Rayleigh siguiendo la noción de brecha efectiva.

El criterio de Rayleigh enuncia que un flujo circular no viscoso es linealmente inestable siempre que la dirección de la rotación local (la vorticidad) sea opuesta a la dirección de la rotación promedio (la velocidad angular) [29]. El criterio predice que el semiplano de rotación contraria (escogiendo $\Omega_o < 0$ por convención) es estable mientras el otro semiplano es inestable. Para rotación conjunta el criterio establece un límite de estabilidad dado por $Ta = m$ con $m \approx 41.2$ y $Re = |\Omega_i - \Omega_o| R_i d / \nu$. Se puede obtener así una relación entre Re_i y Re_o :

$$Re_i \approx m \Lambda^{-1/2} + Re_o \quad (1.10)$$

Una consecuencia importante del criterio de Rayleigh es que no hay un sistema de referencia invariante. Esta inexistencia se debe a la presencia de fuerzas ficticias, centrífuga y efecto Coriolis, por la rotación del flujo aunado al hecho de que los marcos de referencias están anclados a los cilindros.

En rotación contraria el flujo de vórtice está principalmente confinado dentro de una brecha efectiva entre el cilindro interno y la superficie nodal. i.e., la superficie con velocidad cero. En el límite de brecha pequeña, la longitud de onda de los vórtices escala en αd entre el dominio del cilindro interno y la superficie nodal, dicho escalamiento se aproxima como $\alpha \approx Re_i / (Re_i - Re_o)$ modificando así el criterio de inestabilidad en términos de Ta . El criterio de estabilidad, y en el dominio interno, enuncia que si $Ta_\alpha > m$ el flujo es inestable con $Ta_\alpha = \Lambda_\alpha Ta_\alpha$.

1.2.2 Inestabilidades elástico-inerciales

El número de Reynolds (ecuación 1.8) debido a la inercia en un fluido Newtoniano se puede reescribir en términos de un tiempo característico τ_i como $Re = \tau_i \dot{\gamma}$ donde $\tau_i = d^2/\nu$ el cual se conoce como el *tiempo de difusión viscoso*. En fluidos viscoelásticos la relajación ante una perturbación trae consigo un tiempo característico adicional τ_R debido a la estructura interna del material [26]. Por ejemplo, en disoluciones poliméricas o micelares la estructura interna puede ser alterada por la imposición de un flujo y dicho cambio estructural a su vez puede modificar el flujo [3].

Desde 1990 se conoce que las inestabilidades en el flujo pueden ocurrir en fluidos complejos a Reynolds bajos [30]. Por ejemplo, con experimentos en soluciones poliméricas y análisis de estabilidad lineal de modelos viscoelásticos, Learson et al. mostraron la existencia de un mecanismo de inestabilidad puramente elástico para un flujo de Couette.

En el límite de brecha pequeña las inestabilidades se definen por el número de Weissenberg el cual se define como $Wi = \tau_R \dot{\gamma}$ con τ_R un tiempo de relajación viscoelástico. La cantidad que definen las inestabilidades es el número de Taylor, $Ta = \Lambda^{1/2} \cdot Wi$. En fluidos poliméricos τ_R puede ser el tiempo de relajación de Rauss, Zimm o de reptación dependiendo del entrecruzamiento de las cadenas [31]. Learson concluyó que el flujo de vórtice emerge cuando $Ta > Ta_c$, e.g., para un fluido viscoelástico descrito por el modelo de Maxwell convectivo superior se tiene un $Ta_c \approx 6$.

Cuando el número de Reynolds y Weissenberg son grandes las inestabilidades se refieren a *inestabilidades elástico-inerciales*. El análisis dimensional sugiere que el número de Taylor puede escribirse en términos del Re y Wi como $Ta = \Lambda^{1/2}f(Re, Wi)$. La función $f(Re, Wi)$ cumple que $\lim_{El \rightarrow 0} f(Re, Wi) = Re$ y $\lim_{El \rightarrow \infty} f(Re, Wi) = Wi$ donde $El = Wi/Re = \tau_e/\tau_i$ donde El es el número de elasticidad, el cual conduce las inestabilidades elástico-inerciales. En la Figura 1.8 se muestran las transiciones elástico-inerciales para un fluido viscoelástico. las cuales se modifican por la elasticidad del sistema, respecto a un fluido Newtoniano.

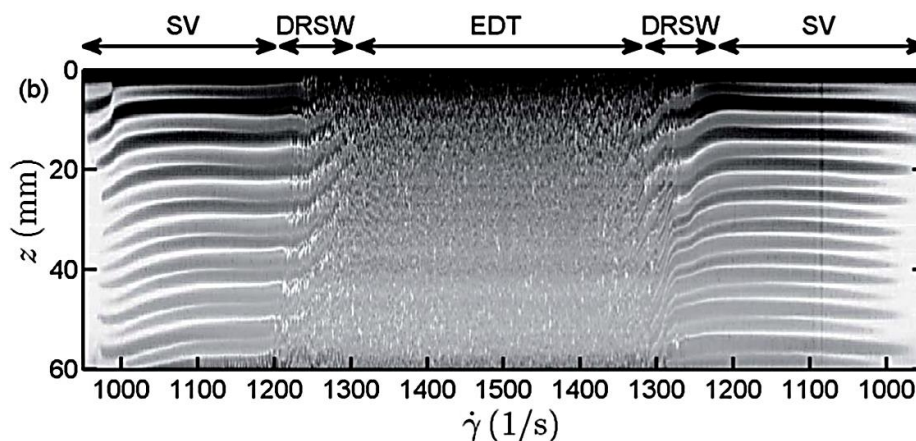


Figura 1.8. Vista frontal de las transiciones de inestabilidades elástico-inerciales en una geometría de TC de una disolución de micelas tubulares gigantes ($[CTAB] = 0.1 \text{ M}$ y $[NaNO_3] = 0.3 \text{ M}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$), la transición es SV – DRSW – EDT a $\dot{\gamma}$ entre $1200 - 1400 \text{ s}^{-1}$. La nomenclatura es: SV = Standing Vortex equivalente a TVF, DRSW = Disordered Rotating Standing Wave equivalente a WVF, EDT =Elastically Dominated Turbulence similar a oscilaciones desordenadas. La imagen se construye con la alineación de la secuencia de franjas obtenidas a una $\dot{\gamma}$ constante. La construcción puede verse graficamente en el material suplementario del trabajo de Perge, et al. (2014) disponible en línea: (<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/SM/c3sm52868e#!divAbstract>).

2.1 Reología

Los fluidos complejos poseen propiedades mecánicas intermedias entre líquidos y sólidos ordinarios, por lo que es necesario incluir la viscosidad y el módulo elástico para describir su comportamiento vía una *ecuación constitutiva*, la cual es una relación entre el esfuerzo σ y la deformación γ . Una manera de ejemplificar, y clasificar, el comportamiento mecánico de un material es con un experimento de relajación el cual se representa en la Figura 2.1.



Figura 2.1 Comportamiento mecánico de un material en un experimento de relajación [32].

En este experimento el material se somete a una deformación constante γ durante algún tiempo, y se observa la evolución temporal resultante del esfuerzo. Si el material es un sólido tipo Hooke, el esfuerzo se mantiene constante y la ecuación constitutiva es $\sigma(t) = G_0\gamma$ donde G_0 es el módulo elástico. Por el contrario, si el esfuerzo se libera instantáneamente se trata de un fluido Newtoniano cuya ecuación constitutiva es $\sigma(t) = \eta \dot{\gamma}(t)$ con η su viscosidad y $\dot{\gamma}(t)$ la razón de corte definida por $\dot{\gamma}(t) = d\gamma/dt$. En un comportamiento intermedio, el esfuerzo se libera entre un sólido de Hooke y un fluido Newtoniano y se dice entonces que es viscoelástico.

Los materiales viscoelásticos se comportan como *sólidos* a tiempos cortos y *líquidos* a tiempos largos. En esta descripción se involucra un *tiempo característico* relacionado al cambio de un comportamiento de sólido a líquido, o viceversa, variando desde fracciones de segundos, días o incluso años dependiendo del fluido [2].

2.1.1 Reometría

La determinación de las propiedades mecánicas (o propiedades reológicas) de un material cuando se le somete a un flujo involucra la medición del esfuerzo y la deformación. Estas

cantidades pueden determinarse con un reómetro a partir del torque, la velocidad angular y dimensiones características de las geometrías utilizadas. En este trabajo se utilizaron las geometrías de Cono – Plato y Taylor – Couette, y en las siguientes secciones se discutirá como se relacionan con el esfuerzo y la razón de corte.

2.1.1.1 Ecuaciones de movimiento

El movimiento de cualquier cuerpo material se describe mediante las ecuaciones de conservación de masa, momento y energía. Para su derivación se utiliza un volumen de control V . En el balance de masa se considera un flujo de materia a través del volumen de control, donde la velocidad del cambio de masa ρdV será igual al flujo de masa a través de su superficie $-\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v} dS$, matemáticamente se expresa como:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = - \int_S \hat{\mathbf{n}} \cdot (\rho \mathbf{v}) dS \quad (2.1)$$

Usando el teorema de la divergencia la integral de superficie puede escribirse como una integral de volumen. Además, la derivada temporal se puede incluir dentro de la integral y dado que se trata de un volumen arbitrario se puede obtener una expresión diferencial:

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right] dV = 0 \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \quad (2.2)$$

La ecuación 2.2 se conoce como *ecuación de continuidad* y puede reescribirse en términos de la derivada material la cual está definida como:

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \quad (2.3)$$

Combinando las ecuaciones 2.2 y 2.3 se obtiene:

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (2.4)$$

De esta forma la ecuación de continuidad se encuentra en la representación Lagrangiana, y se puede apreciar que si el fluido es incompresible ($\rho = \text{Cte}$) la divergencia de la velocidad es cero.

Realizando el balance de momento, tenemos que el cambio de la cantidad de movimiento en el volumen será igual a tres contribuciones. La primera está determinada por el flujo de momento sobre la superficie $-\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v} dS$ por unidad de volumen $\rho \mathbf{v}$, la segunda corresponde al efecto de los esfuerzos actuando en la superficie $\mathbf{t}_n dS = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{T} dS$ y la tercera corresponde al cambio de momento debido al campo gravitatorio $\rho \mathbf{g} dV$:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{v} dV = - \int_S (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{v}) \rho \mathbf{v} dS + \int_S \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{T} dS + \int_V \rho \mathbf{g} dV . \quad (2.5)$$

Usando nuevamente el teorema de la divergencia e incluyendo la derivada temporal dentro de la integral podemos encontrar la forma diferencial de la ecuación 2.5:

$$\int_V \left[\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) - \nabla \cdot \mathbf{T} - \rho \mathbf{g} \right] = 0 ; \quad \frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) + \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{g} . \quad (2.6)$$

En términos de la derivada material y por continuidad la ecuación 2.6 se transforma:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{g} , \quad (2.7)$$

estando nuevamente en la representación Lagrangiana. Las expresiones 2.4 y 2.7 son las ecuaciones de movimiento de cualquier cuerpo material y sus componentes dependen del sistema coordenado en que se trabaje.

2.1.1.2 Gradiente de velocidades

Para conocer el cambio de velocidades del flujo consideramos dos puntos inmersos en el medio P y Q separados por una distancia dx . Si la velocidad dentro del fluido depende de la posición y el tiempo podemos calcular la diferencia de velocidades entre los puntos P y Q:

$$d\mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} \cdot d\mathbf{x} = \mathbf{L} \cdot d\mathbf{x} , \quad (2.8)$$

donde \mathbf{L} es el tensor gradiente de velocidades el cual tiene dos direcciones, la de la velocidad y de su gradiente [33]. En términos de sus componentes, el tensor tiene la forma:

$$\nabla \mathbf{v} = \mathbf{L}^T = \sum_i \sum_j \hat{\mathbf{x}}_i \hat{\mathbf{x}}_j \frac{\partial v_j}{\partial x_i} . \quad (2.9)$$

La ecuación 2.9 nos permite calcular explícitamente el valor de \mathbf{L} . Por otro lado, el tensor de velocidades puede descomponerse en su parte simétrica y antisimétrica como:

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) + \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{L}^T) = \mathbf{D} + \mathbf{W}, \quad (2.10)$$

donde $2\mathbf{D}$ representa la velocidad de deformación y $2\mathbf{W}$ la vorticidad [33], de esta forma podemos conocer el perfil de velocidad cuando, por ejemplo, cuando se aplica una deformación de corte.

2.1.1.3 Geometrías Cono – Plato y Taylor – Couette.

Las dos geometrías más utilizadas en reometría son Cono – Plato y Taylor – Couette. La geometría de Cono – Plato se muestra en la Figura 2.2 y consiste en un plato de radio R y un cono truncado del mismo radio y un ángulo β respecto al plato. El cono gira con una velocidad angular Ω y el vástago que sostiene a la geometría mide el torque M . Para encontrar el esfuerzo y la razón de corte asociados es conveniente utilizar coordenadas esféricas; $\hat{\mathbf{x}}=(\hat{r}, \hat{\theta}, \hat{\phi})$, $\mathbf{v}=(v_r, v_\theta, v_\phi)$.

Es importante considerar que β sea pequeño para despreciar efectos inerciales. Por simetría $v_\theta = v_r = 0$ y solo hay dependencia de $v_\phi(\theta)$. En coordenadas esféricas, para \mathbf{L} :

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\frac{v_\phi}{r} \\ 0 & 0 & -\frac{v_\phi}{r} \cot\theta \\ 0 & \frac{1}{r} \frac{\partial v_\phi}{\partial \theta} & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.11)$$

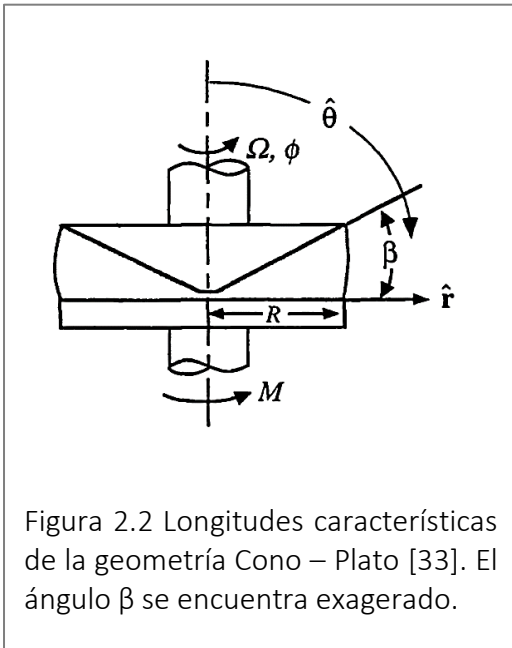
Calculando la velocidad de deformación con la definición de la ecuación 2.10, y suponiendo un ángulo pequeño ($\beta < 0.10 \text{ rad}$), se puede aproximar la relación $\cot\left(\frac{\pi}{2} - 0.1\right) < 0.1$, reduciéndose a:

$$2D_{\phi\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial v_\phi}{\partial \theta} - \frac{v_\phi}{r} \cot\theta \approx \frac{1}{r} \frac{\Delta v_\phi}{\Delta \theta} \approx \frac{1}{r} \frac{v_\phi\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) - v_\phi\left(\frac{\pi}{2}\right)}{\beta}. \quad (2.12)$$

Para que no haya deslizamiento del fluido en la geometría se debe de cumplir que $v_\phi\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0$

y $v_\phi\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) = \Omega r \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) = \Omega r$, resultando que la ecuación 2.12 se reduce a:

$$\dot{\gamma} = 2D_{\phi\theta} \approx \frac{1}{r} \frac{\Omega r - 0}{\beta} \approx \frac{\Omega}{\beta} \quad (2.13)$$



Ahora, para el cálculo del esfuerzo la ecuación de movimiento (ecuación 2.7) en coordenadas esféricas, despreciando efectos inerciales $\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = 0$ y en ausencia de un campo gravitatorio, toma la forma:

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\phi\theta}}{\partial \theta} + \frac{2}{r} \cot\theta \sigma_{\phi\theta} \quad (2.14)$$

Integrando la ecuación anterior:

$$\sigma_{\phi\theta} = \frac{Cte}{\operatorname{sen}^2\theta} \approx Cte_1 \quad (2.15)$$

Para un valor de $\beta < 0.10 \text{ rad}$, el $\operatorname{sen}^2\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right)$ está acotado entre 0.99 y 1 por lo que se puede considerar constante el valor de $\sigma_{\phi\theta}$. Del balance del torque en la geometría se tiene finalmente una expresión para el esfuerzo:

$$M = \int_0^{2\pi} \int_0^R r^2 \sigma_{\phi\theta} \Big|_{\pi/2} dr d\theta \Rightarrow \tau_{\phi\theta} = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (2.16)$$

Las ecuaciones 2.13 y 2.16 permiten calcular la razón de corte y el esfuerzo de corte con la medición del torque y la velocidad angular hechas por el reómetro. Además, se deben involucrar longitudes de la geometría como el ángulo del cono y el radio del plato.

La geometría de Taylor – Couette se muestra en la Figura 2.3. El cilindro interno tiene un radio R_i y altura H y el cilindro externo tiene un radio R_o y una altura mayor a H . El cilindro interior gira a una velocidad angular Ω_i y el vástago mide el torque M . Cuando la separación entre los

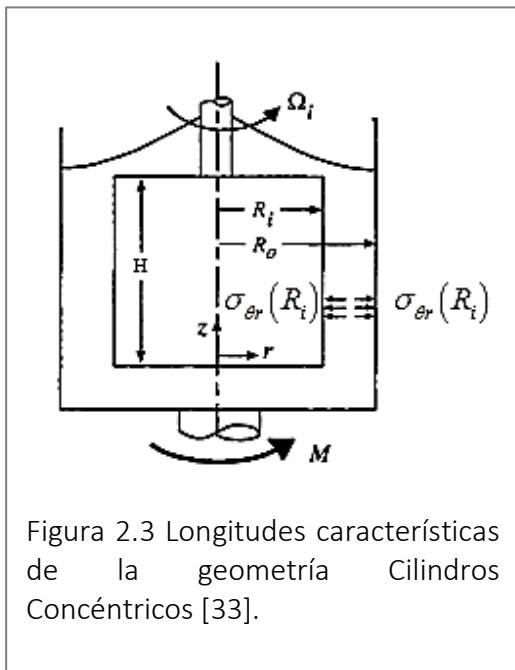
radios es pequeña y $H \gg R_o - R_i$, i.e., $R_i/R_o > 0.99$, el efecto de la curvatura puede despreciarse y la deformación de corte puede aproximarse como:

$$\gamma = \frac{\Delta x}{\Delta r} = \frac{\theta \bar{R}}{R_o - R_i}, \quad (2.17)$$

donde θ es el desplazamiento angular y \bar{R} es el punto medio entre los cilindros definido por $\bar{R} \equiv \frac{R_o + R_i}{2}$. Bajo la misma suposición de brecha pequeña el gradiente de velocidades es constante y la razón de corte promedio:

$$\dot{\gamma}(R_i) = \frac{\Delta v}{\Delta r} = \frac{\Omega_i \bar{R}}{R_o - R_i}. \quad (2.18)$$

El cálculo del esfuerzo se realiza en coordenadas cilíndricas, y suponiendo una simétrica en θ . La ecuación 2.7 tiene las siguientes componentes:



$$r: -\rho \frac{v_\theta^2}{r} = \frac{1}{r} \frac{\partial (r \sigma_{rr})}{\partial r} - \frac{\sigma_{\theta\theta}}{r} \quad (2.19)$$

$$\theta: 0 = \frac{\partial (r^2 \sigma_{r\theta})}{\partial r} \quad (2.20)$$

$$z: 0 = -\frac{\partial p}{\partial z} + \rho g. \quad (2.21)$$

La expresión para la coordenada z representa la presión hidrostática en la brecha, la componente radial determina el esfuerzo normal y la coordenada angular el esfuerzo de corte. Cuando se rota el cilindro interno las condiciones para que no haya deslizamiento es que $v_\theta = \Omega_i R_i$ cuando $r = R_i$ y que

$v_\theta = 0$ cuando $r = R_o$. Integrando la ecuación 2.20 se tiene:

$$\sigma_{\theta r} = \frac{Cte}{r^2} \quad (2.22)$$

La constante de integración puede evaluarse mediante un balance de torque. El torque medido por el cilindro interno está dado por:

$$\frac{M_i}{R_i} = \sigma_{\theta r}(R_i) 2\pi R_i H \Rightarrow \sigma_{\theta r}(R_i) = \frac{M_i}{2\pi R_i^2 H}. \quad (2.23)$$

Cuando se mide el torque con el cilindro externo:

$$\sigma_{\theta r}(R_o) = \frac{M_o}{2\pi R_o^2 H} \quad (2.24)$$

Al igual que con la geometría de Cono – Plato, las ecuaciones 2.18, 2.23 y 2.24 son relaciones que permiten calcular el esfuerzo con el torque y la velocidad angular. Las longitudes que se deben involucrar ahora son los radios de los cilindros y la altura del cilindro interno.

2.1.2 Líquidos viscosos

Bajo la premisa de que cualquier material es capaz de fluir, es necesario recurrir a la idea básica de Newton para un fluido viscoso. En un fluido, “la resistencia que surge de la falta de deslizamiento de las partes del líquido es proporcional a la velocidad con las que las partes del líquido están separadas unas de otras”. Esta falta de deslizamiento es lo que se conoce como *viscosidad* [34] y en una dimensión se puede escribir:

$$\sigma_{yx} = \eta \frac{dv_x}{dy}, \quad (2.25)$$

donde η es la viscosidad, σ_{yx} representa el esfuerzo y dv_x/dy la razón de corte. Para fluidos Newtonianos la viscosidad es constante y para fluidos no Newtonianos la viscosidad es función de la razón de corte, i.e., $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ adoptando el término *viscosidad aparente* o *función viscosidad*, y entonces el flujo no necesariamente es lineal.

Ejemplos de la no linealidad es cuando la viscosidad disminuye con el aumento de la razón de corte dando lugar a un adelgazamiento por corte o *shear-thinning*. En el caso de que la viscosidad aumenta con la razón de corte ocurre un engrosamiento por corte o *shear-thickening*. Una situación peculiar es cuando no hay un flujo hasta la aplicación de un esfuerzo inicial σ_0 , tal esfuerzo se conoce como esfuerzo de cadencia o *yield stress*. El modelo de Herschel-Bulkley permite clasificar diferentes comportamientos acordes a las magnitudes de σ_0 , K y n :

$$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (2.26)$$

Con K el coeficiente de consistencia y n el índice de comportamiento de flujo.

2.1.3 Viscoelasticidad lineal

La relajación del esfuerzo debido a una deformación $\gamma(t) = \gamma_0 \Theta(t)$ con $\Theta(t)$ la función de Heaviside (con $t \geq 0$), y puede relacionarse mediante el *módulo de relajación* el cual se define por:

$$G(t) \equiv \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (2.27)$$

Cuando hay una dependencia lineal entre el esfuerzo y la deformación, el módulo de relajación es constante y se denomina *viscoelasticidad lineal*. A mayores deformaciones, el esfuerzo ya no depende linealmente con γ , en este caso $G(t)$ no es independiente de la deformación y se denomina *viscoelasticidad no lineal* [35].

2.1.3.1 Espectro viscoelástico de baja amplitud

Para obtener información de la viscoelasticidad lineal de un material, se utilizan mediciones de esfuerzos (o deformaciones) no constantes como respuesta de una deformación aplicada (o esfuerzo aplicado) proporcionado un enfoque dinámico. Generalmente, la señal consiste en pequeñas deformaciones sinusoidales y como respuesta un esfuerzo. Este experimento se denomina SAOS por sus siglas en inglés *Small Amplitude Oscillatory Shear*.

En un experimento de SAOS ocurre un desfase δ entre la deformación aplicada y el esfuerzo medido. Un material elástico ideal responde inmediatamente a una deformación, por lo que no hay desfase entre el esfuerzo y la deformación, i.e., $\delta = 0^\circ$. Por el contrario, para un fluido ideal el esfuerzo está en un desfase de 90° con respecto a la deformación. En un material viscoelástico el ángulo de desfase está entre 0 a 90° , que corresponde con el comportamiento entre un sólido y un fluido ideal [36].

Matemáticamente, la deformación de corte y la razón de corte se expresan como:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.28)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \omega \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.29)$$

Donde γ_0 es la amplitud de la deformación y ω la frecuencia angular de deformación. Para obtener una relación entre el esfuerzo y la deformación es necesario enunciar el principio de superposición de Boltzman; *“el esfuerzo resultante de la suma de varias deformaciones, cada una en función del tiempo, es la suma de los esfuerzos producidos por las deformaciones por separado”*.

Una consecuencia importante es que la respuesta., e.g., el esfuerzo, en cualquier momento es directamente proporcional al valor inicial de la señal, e.g., la deformación. Tras una pequeña deformación $d\gamma$ en un tiempo pasado t' , la ecuación 2.27 permite relacionar $d\sigma$ y $d\gamma$ como:

$$d\sigma = G(t) d\gamma(t') = G(t) \frac{d\gamma(t')}{dt'} dt' = G(t) \dot{\gamma}(t') dt' \quad (2.30)$$

La ecuación 2.30 puede integrarse, por el principio de superposición de Boltzman, sobre todos los tiempos pasados, i.e.:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (2.31)$$

Usando un cambio de variable $s = t - t'$ y sustituyendo la ecuación 2.29 en la ecuación 2.31, el esfuerzo se reescribe como:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \int_0^{\infty} G(s) \omega \gamma_0 \cos[\omega(t-s)] ds \\ &= \gamma_0 \left[\omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen}(\omega s) ds \right] \text{sen}(\omega t) + \gamma_0 \left[\omega \int_0^{\infty} G(s) \text{cos}(\omega s) ds \right] \text{cos}(\omega t) \\ &= \gamma_0 [G' \text{sen}(\omega t) + G'' \text{cos}(\omega t)] \end{aligned} \quad (2.32)$$

Donde G' y G'' están definidas por:

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen}(\omega s) ds \\ G''(\omega) &= \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{cos}(\omega s) ds \end{aligned} \quad (2.33)$$

Con G' la componente en fase llamada módulo de almacenamiento o modulo elástico la cual está relacionado con la energía de almacenamiento del material tras deformarse. La variable G'' es la componente fuera de fase llamado módulo de pérdida o modulo viscoso y se asocia a la energía disipada por el flujo del material.

Alternativamente, en una prueba dinámica el esfuerzo y la deformación se relacionan entre sí por su desfase δ :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.34)$$

Desarrollando la relación anterior:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \delta \text{sen}(\omega t) + \sigma_0 \text{sen} \delta \cos(\omega t) = \gamma_0 [G' \text{sen}(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad (2.35)$$

Redefiniendo así G' y G'' :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \\ G''(\omega) &= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen} \delta \end{aligned} \quad (2.36)$$

Una forma de correlacionar los módulos es definiendo el módulo complejo G^* :

$$G^*(\omega) \equiv G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.37)$$

Donde la magnitud es $|G^*| = \sigma_0 / \gamma_0$ y su fase se relaciona como $\tan \delta = G''/G'$. Si sustituimos la definición de los módulos (ecuación 2.33) en la definición de G^* (ecuación 2.37) tenemos:

$$G^*(\omega) = \omega \left\{ \int_0^{\infty} G(s) [\text{sen}(\omega s) + i \cos(\omega s)] ds \right\} = \omega \int_0^{\infty} G(s) \exp(i\omega s) ds = i\omega \mathcal{J}\{G(s)\} \quad (2.38)$$

La expresión anterior muestra que el módulo complejo es igual a la transformada de Fourier del módulo de relajación y de esta forma obtener toda la información del comportamiento mecánico del sistema.

2.1.3.2 Modelo de Maxwell

El modelo de Maxwell simple describe el comportamiento viscoelástico de un material partiendo de la hipótesis de que la deformación total es igual a la suma de la contribución elástica y viscosa, y que los esfuerzos elástico y viscoso pueden considerarse como iguales. La deformación total se expresa como:

$$\gamma = \gamma_{el} + \gamma_{vis} \quad . \quad (2.39)$$

Si la contribución elástica está dada por la Ley de Hooke $\sigma = G_0\gamma_{el}$ con G_0 es el módulo elástico y la contribución viscosa por $\sigma = \eta \dot{\gamma}_{vis}$, derivando la ecuación 2.39 con respecto al tiempo y sustituyendo las ecuaciones constitutivas anteriores:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G_0} + \frac{\sigma}{\eta} \quad . \quad (2.40)$$

Se puede definir un tiempo de relajación τ_R como $\tau_R = \eta/G_0$ y la ecuación anterior se reescribe como:

$$\eta\dot{\gamma} = \sigma + \tau_R\dot{\sigma} \quad . \quad (2.41)$$

Esta última expresión corresponde al modelo de Maxwell simple el cual solo considera un solo tiempo de relajación. En un experimento de relajación, la deformación se mantiene constante por lo que $\dot{\gamma} = 0$. En su forma diferencial la ecuación 2.41 es $\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\tau_R}$, e integrándola:

$$\int \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{\tau_R} \int dt \Rightarrow \ln(\sigma) - \ln(Cte) = -\frac{t}{\tau_R} \quad . \quad (2.42)$$

Si al inicio del experimento el esfuerzo es constante, i.e., a $t = 0$ entonces $\sigma = \sigma_0$, sustituyendo en la relación anterior esta condición se concluye que la constante de integración es σ_0 y entonces:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \quad . \quad (2.43)$$

La relación 2.43 indica que para un material viscoelástico Maxwelliano el estrés relajo exponencialmente. Con la expresión 2.43 es posible obtener los módulos viscoelásticos. Para ello, sustituimos la ecuación 2.43 en 2.27 obtenido que $G(t) = G_0 \exp(-t/\tau_R)$ y sustituyendo en la definición de los módulos (ecuación 2.33) e integrando:

$$G'(\omega) = G_0 \int_0^{\infty} dt \omega \sin(\omega t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) = G_0 \frac{(\omega\tau_R)^2}{1+(\omega\tau_R)^2}$$

$$G''(\omega) = G_0 \int_0^{\infty} dt \omega \cos(\omega t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) = G_0 \frac{(\omega\tau_R)}{1+(\omega\tau_R)^2}$$
(2.44)

2.1.4 Viscoelasticidad no lineal

Como se mencionó anteriormente, si $G(t)$ es dependiente de la deformación entonces el comportamiento viscoelástico del material es no lineal. Contrario a un experimento de SAOS, si se incrementa la amplitud de deformación los módulos viscoelásticos no son independientes de γ_0 y la respuesta sinusoidal del esfuerzo se distorsiona. Cuando la deformación no es pequeña a este experimento se denomina LAOS por sus siglas en inglés *Large Amplitude Oscillatory Shear*. En la Figura 2.4 se observan dos regímenes viscoelásticos, el lineal y no lineal.

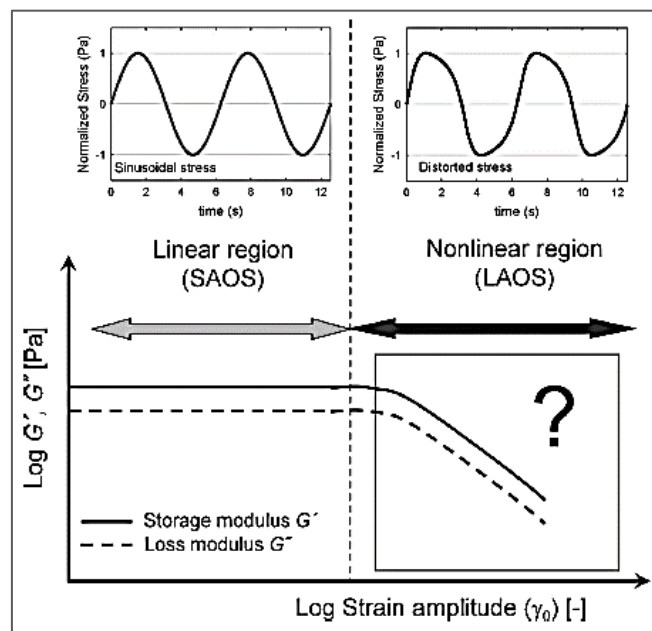


Figura 2.4. Esquema de un experimento de corte oscilatoria de baja y larga amplitud a frecuencia constante [6]. En el régimen lineal los módulos G' y G'' son independientes de la deformación y en el régimen no lineal los módulos son dependientes de la deformación, en las imágenes insertadas se muestra la señal sinusoidal del esfuerzo en ambos regímenes.

2.1.4.1 Espectro viscoelástico de larga amplitud

En un experimento de LAOS la deformación aplicada es sinusoidal y la respuesta en el esfuerzo no necesariamente es lineal. El esfuerzo típicamente es independiente de la dirección de deformación y se considera como función impar con respecto a la dirección de corte [6], cumpliéndose que $\sigma[-\gamma(t), -\dot{\gamma}(t)] = -\sigma[\gamma(t), \dot{\gamma}(t)]$. Bajo esta consideración de simetría, es posible calcular el esfuerzo no lineal como una combinación de esfuerzos lineales caracterizados por una amplitud y fase en adición a los armónicos impares superiores:

$$\sigma(t) = \sum_{n=1, \text{impar}} \sigma_n \text{sen}(n\omega t + \delta_n), \quad (2.45)$$

donde los armónicos σ_n y la fase δ_n dependen de la amplitud de deformación y la frecuencia. De la ecuación 2.45 se puede notar que el 3rd armónico es el factor predominante en la deformación de la respuesta sinusoidal en el esfuerzo y los armónicos superiores decaen rápidamente por lo que pueden despreciarse en el desarrollo. Para cuantificar la contribución del 3º armónico [37] realizaron el desarrollo de la ecuación 2.45 sustituyendo $t = t' - \delta_1/\omega$:

$$\sigma(t') = \sigma_1 \text{sen}(\omega t') + \sigma_3 \text{sen}(3\omega t' + \delta'_3) + \dots \quad (2.46)$$

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t' - \delta_1) \quad (2.47)$$

Donde $\delta'_n = \delta_n - n\delta_1$ es el n-ésimo ángulo de fase relativo y δ_1 el ángulo de fase del 1º armónico. La fase δ_1 toma valores entre $0 - 90^\circ$, si la respuesta del esfuerzo es elástica $\delta_1 = 0^\circ$ y si es viscosa $\delta_1 = 90^\circ$. Neidhöfer et al. (2002) en su trabajo supone que la contribución del 3rd armónico es del 10 % respecto al primero, reescribiéndose el esfuerzo como:

$$\frac{\sigma(t')}{\sigma_1} = \text{sen}(\omega t') + 0.1 \text{sen}(3\omega t' + \delta'_3) \quad (2.48)$$

Dado el cambio de variable en el desfase δ_3 puede tomar valores entre $0 - 360^\circ$. La distorsión en el esfuerzo se muestra en la Figura 2.5 para cuatro diferentes ángulos ($\delta_3 = 0, 90, 180$ y 270°).

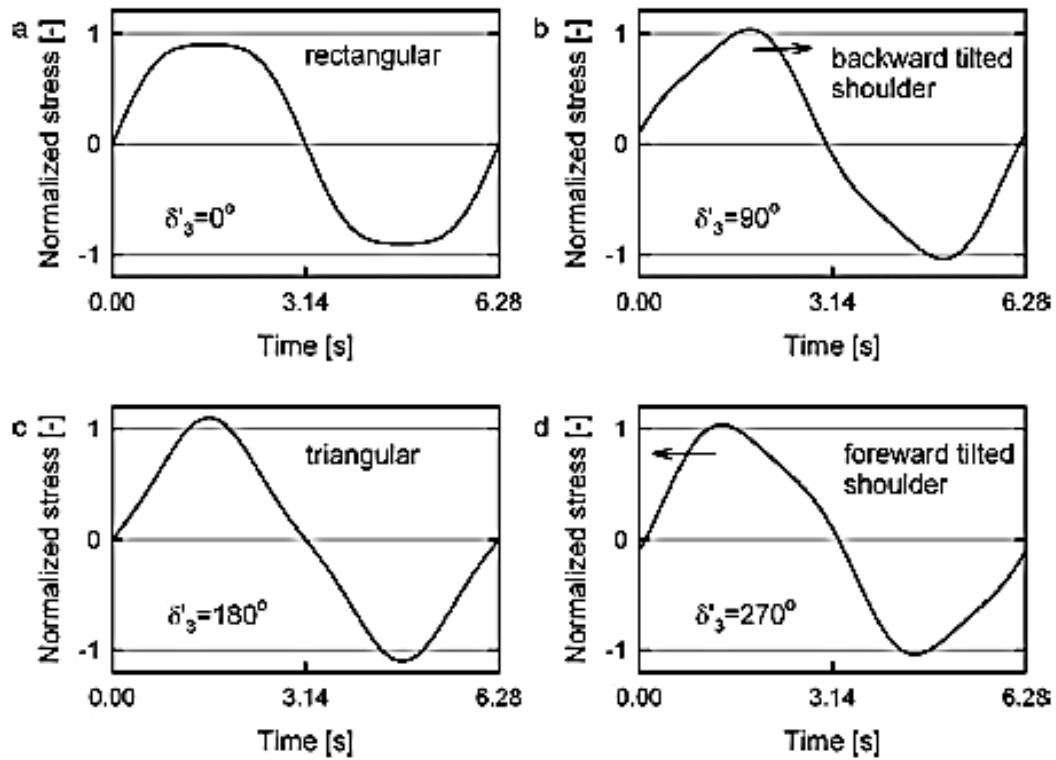


Figura 2.5. Esfuerzo normalizado para diferentes ángulos de desfase del 3rd armónico [6].

Una representación gráfica que permite una evaluación más intuitiva es con el uso de graficas cerradas de esfuerzo vs deformación y esfuerzo vs razón de corte, llamadas *curvas de Lissajous*. En la Figura 2.6 se muestra la construcción de las curvas de *Lissajous* a partir de la ecuaciones 2.28, 2.29 y 2.34 y usando 3 diferentes fases del 1º armónico, $\delta_1 = 0^\circ$ (elástico), $\delta_1 = 45^\circ$ (viscoelástico) y $\delta_1 = 90^\circ$ (viscoso). La utilidad de las curvas de *Lissajous* es que permite correlacionar la evolución en la forma en cómo se distorsiona el esfuerzo y los cambios sistemáticos en la microestructura interna del material [6].

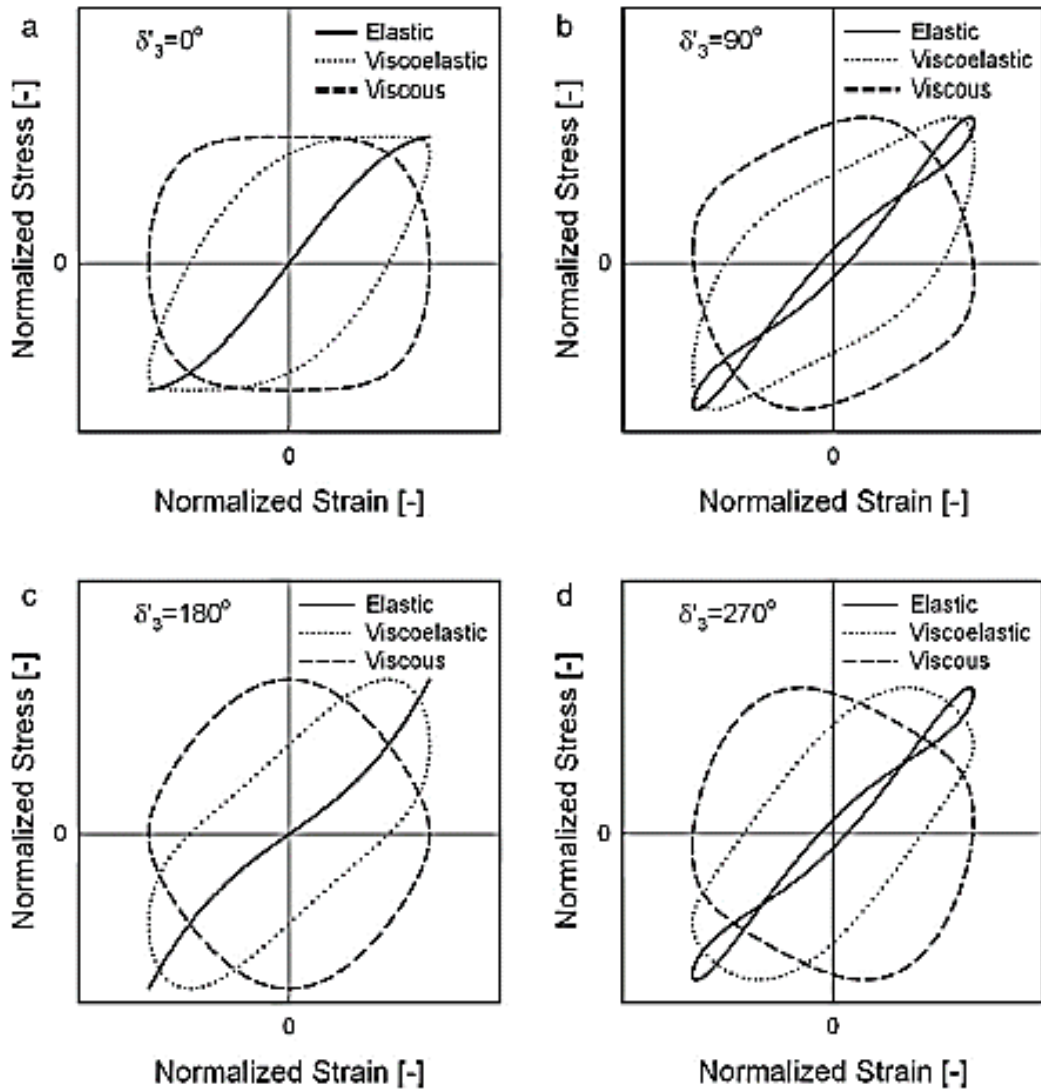


Figura 2.6. Curvas de *Lissajous* normalizadas con diferentes ángulos de desfase del 3rd armónico [6].

Sim, Ahn & Lee (2003) investigaron un posible mecanismo del comportamiento en LAOS usando un modelo de red compuesto de segmentos y uniones. Un segmento es considerado como parte de una cadena macromolecular y las uniones son los puntos donde se localizan las interacciones intermoleculares. Los segmentos se pierden y se crean durante el flujo y su dinámica se puede caracterizar por una tasa de creación $f(t)$ y una tasa de pérdida $g(t)$. Sim, Ahn & Lee (2003) usaron relaciones funcionales empíricas de modo que $f(t)$ y $g(t)$ se representan como funciones exponenciales del esfuerzo cortante $\sigma(t)$:

$$f(t) = \exp(a|\sigma(t)|), \quad (2.49)$$

$$g(t) = \exp(b|\sigma(t)|), \quad (2.50)$$

donde las constantes a y b son parámetros del modelo que define la creación y la tasa de pérdida, respectivamente. Esta aproximación es demasiado simplista, sin embargo, predice cualitativamente diversas clases de comportamientos observados en LAOS de forma experimental (Figura 2.7) y así racionalizar las respuestas de los módulos viscoelásticos en términos de los parámetros del modelo como se discutirá posteriormente.

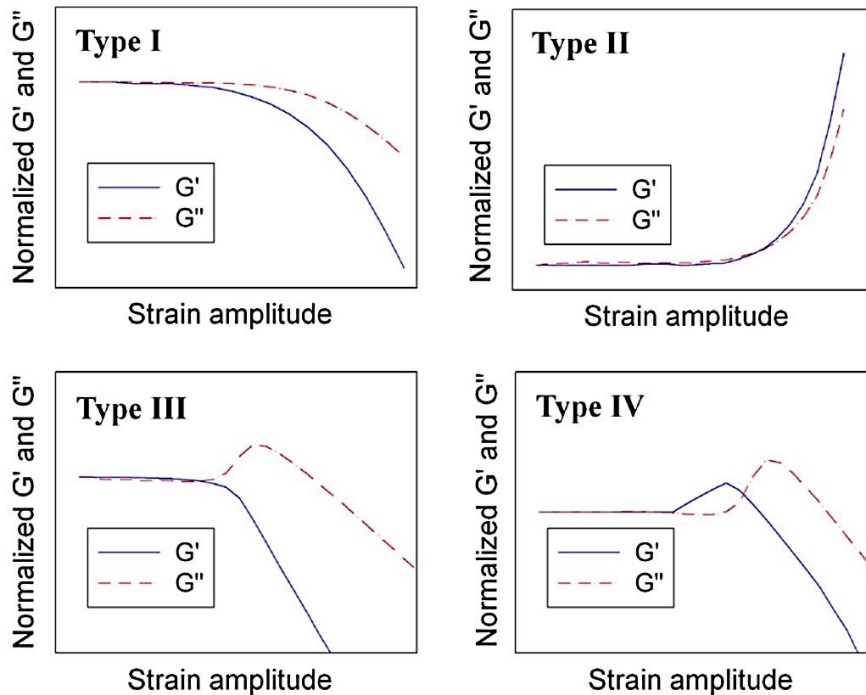


Figura 2.7. Clasificación de los distintos comportamientos en LAOS a frecuencia constante [6]. Los comportamientos Tipo I, III y IV los módulos G' y G'' disminuyen a con el aumento en la deformación y para el Tipo II los módulos aumentan con la deformación. En la sección 4 se discutirá ampliamente los distintos comportamientos.

2.2 Reometría óptica

La caracterización reológica de fluidos complejos a menudo requiere de investigación a nivel molecular y/o mesoscópica como el que se ofrece por medios ópticos, llamándose a esta ciencia reo-óptica o reometría óptica [38]. Las técnicas ópticas que involucran el uso luz se basan en el cambio de las propiedades de la luz transmitida (polarimetría) o en la dependencia espacial de la luz dispersada (dispersión de luz).

La polarimetría mide las propiedades de la luz transmitida que se ven afectadas por fenómenos que ocurren en todas las escalas de longitud presentes. Por el contrario, la dispersión de luz a ángulos pequeños se limita a fenómenos estructurales a escalas de

longitud bien definidas y típicamente del orden de magnitud de la longitud de onda de la luz utilizada [39].

2.2.1 Polarimetría

La polarimetría se refiere a las mediciones de birrefringencia y dicroísmo lineal del material como resultado de la interacción de luz polarizada con la materia. La luz es un ejemplo de radiación electromagnética y en la siguiente discusión solo consideramos la interacción del campo eléctrico \mathbf{E} con el material. El campo eléctrico asociado a una onda plana que se propaga paralelamente a un vector de onda \mathbf{k} se puede escribir como:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) - \omega t] , \quad (2.51)$$

Con \mathbf{E}_0 la amplitud de la onda y ω la frecuencia de la onda, respectivamente, y el vector de onda en una dirección $\hat{\mathbf{u}}$ definido por:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{\mathbf{u}} , \quad (2.52)$$

Siendo λ la longitud de la onda. Cuando el campo eléctrico se propaga a través del material la interacción puede conducir, por ejemplo, a una disminución de la velocidad de propagación en comparación con la velocidad en el vacío involucrándose el índice de refracción $\mathbf{n} = \mathbf{n}' + \mathbf{n}''$. La disminución de la velocidad está determinada por la parte real del índice de refracción \mathbf{n}' . Asimismo, la amplitud del campo eléctrico puede atenuarse y puede describirse mediante la parte imaginaria (o disipativa) del índice de refracción \mathbf{n}'' . Los efectos de \mathbf{n}' y \mathbf{n}'' pueden observarse en la Figura 2.8.

Cuando un material se deforma por un flujo de corte, el haz de luz incidente es refractada y el índice de refracción no necesariamente se describe por una cantidad escalar. Si las propiedades ópticas se vuelven anisotrópicas, i.e., que se vuelven diferentes a lo largo de los ejes principales del material, un tensor de índice de refracción $\mathbf{n} = \mathbf{n}' + i\mathbf{n}''$ será necesario para describir la respuesta óptica. Para un material anisotrópico, los valores principales de la parte real del tensor \mathbf{n} , diagonalizando la matriz del tensor, son $(n'_{I}, n'_{II}, n'_{III})$ para la parte real y $(n''_{I}, n''_{II}, n''_{III})$ para la parte imaginaria.

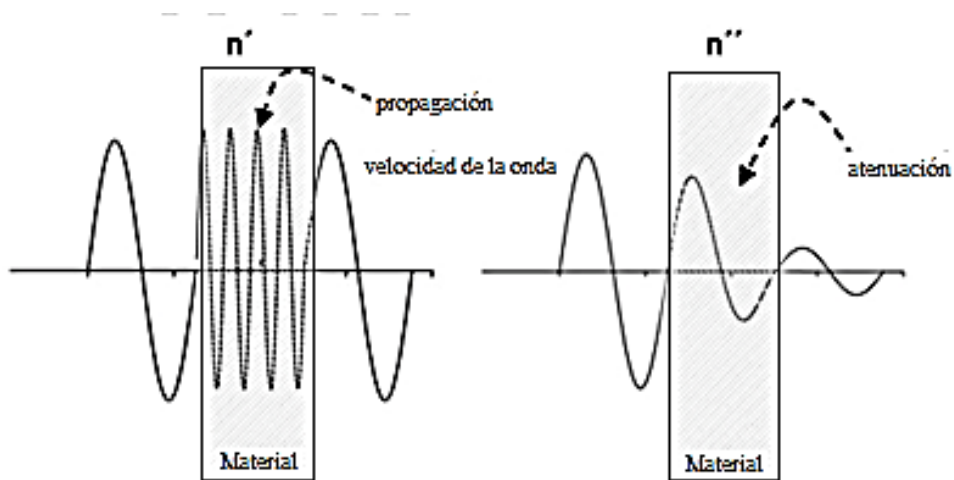


Figura 2.8. Interacción de luz polarizada con la materia. Efecto de la parte real e imaginaria del índice de refracción. Modificada de [39].

La birrefringencia lineal $\Delta n'$ está definida por la diferencia entre la parte real del índice refractado a lo largo de los ejes principales. Asimismo, el dicroísmo lineal se define como la diferencia entre las partes imaginarias $\Delta n''$. Desde el punto de vista físico, hay dos contribuciones fundamentales tanto a la birrefringencia y al dicroísmo (Peterlín 1976; Onuki & Doi, 1986; Fuller 1990). En el caso de sistemas poliméricos, la birrefringencia intrínseca está directamente relacionada a la orientación de las macromoléculas y su valor depende de la anisotropía de las polarizabilidades a lo largo de los ejes principales de las moléculas. La contribución de la forma, sin embargo, aparece cuando hay una gran diferencia en las capacidades de polarización entre los objetos orientados y los materiales de la matriz circundante.

Las técnicas para la medición de la birrefringencia y dicroísmo se basan en la caracterización del estado de polarización de la luz. En la Figura 2.9 se muestra un simple método experimental para la medición de estas cantidades.

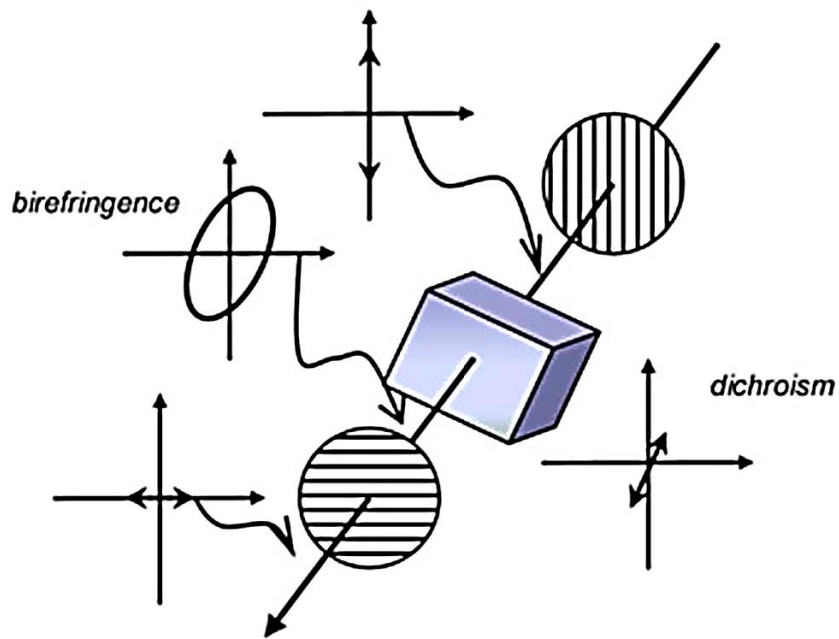


Figura 2.8. Método experimental para la determinación de la birrefringencia y dicroísmo [39]. La luz se envía a través de polarizadores orientados a cero grados respecto al sistema de referencia y posteriormente el haz pasa a través de la muestra orientada a un cierto ángulo. La birrefringencia de la muestra cambia el estado de polarización de la luz desde un estado planar a elíptico y el dicroísmo induce una atenuación de la luz dependiente de la polarización. Finalmente, se usa un segundo polarizador (como analizador) orientado a 90° observando los cambios producidos en la polarización por efecto de la muestra.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

3.1 Materiales

En este trabajo se estudiaron dos sistemas que forman micelas tubulares gigantes; CTAB/NaSal y CTAB/NaNO₃. Para su elaboración los compuestos que se utilizaron son:

- i) Bromuro de hexadeciltrimetilamonio cuya fórmula condensada es (C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br y se abrevia como CTAB (Sigma Aldrich, USA).
- ii) Salicilato de sodio cuya fórmula condensada es C₇H₅NaO₃ y se abrevia como NaSal (Sigma Aldrich, USA).
- iii) Nitrato de sodio cuya fórmula es NaNO₃ (Sigma Aldrich, USA).
- iv) Agua desionizada (Nanopure-UV, USA; resistividad de 18.3 MΩ cm).

3.2 Descripción de los sistemas y preparación de muestras

El CTAB es un surfactante catiónico que consiste en una sal de amonio cuaternaria con una cola hidrocarbonada saturada de 16 carbonos y bromo como contraión. La especie NaSal es una sal de sodio del ácido salicílico y el NaNO₃ es una sal simple.

En el sistema CTAB/NaSal, la especie Sal⁻ funge como contraión de la especie CTA⁺. Una gran porción de Sal⁻, aproximadamente el 80 % respecto a las moléculas del surfactante, se incorpora dentro de la micela intercambiándose con las cabezas polares del tensoactivo en la interface agua/micela reduciendo así la repulsión que existe entre los grupos de las cabezas polares [19]. Cuando las sales son simples éstas solamente apantallan las cargas de las micelas como lo que sucede en el sistema CTAB/NaNO₃. En la Figura 3.1 se muestra la estructura molecular de las especies involucradas y su acomodo en la estructura micelar.

Como parámetro de control se varió la temperatura de trabajo, la concentración de surfactante y de sal. Se definió una variable auxiliar que define la relación de Sal/Surfactante como:

$$R = \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Surfactante}]} \quad (3.1)$$

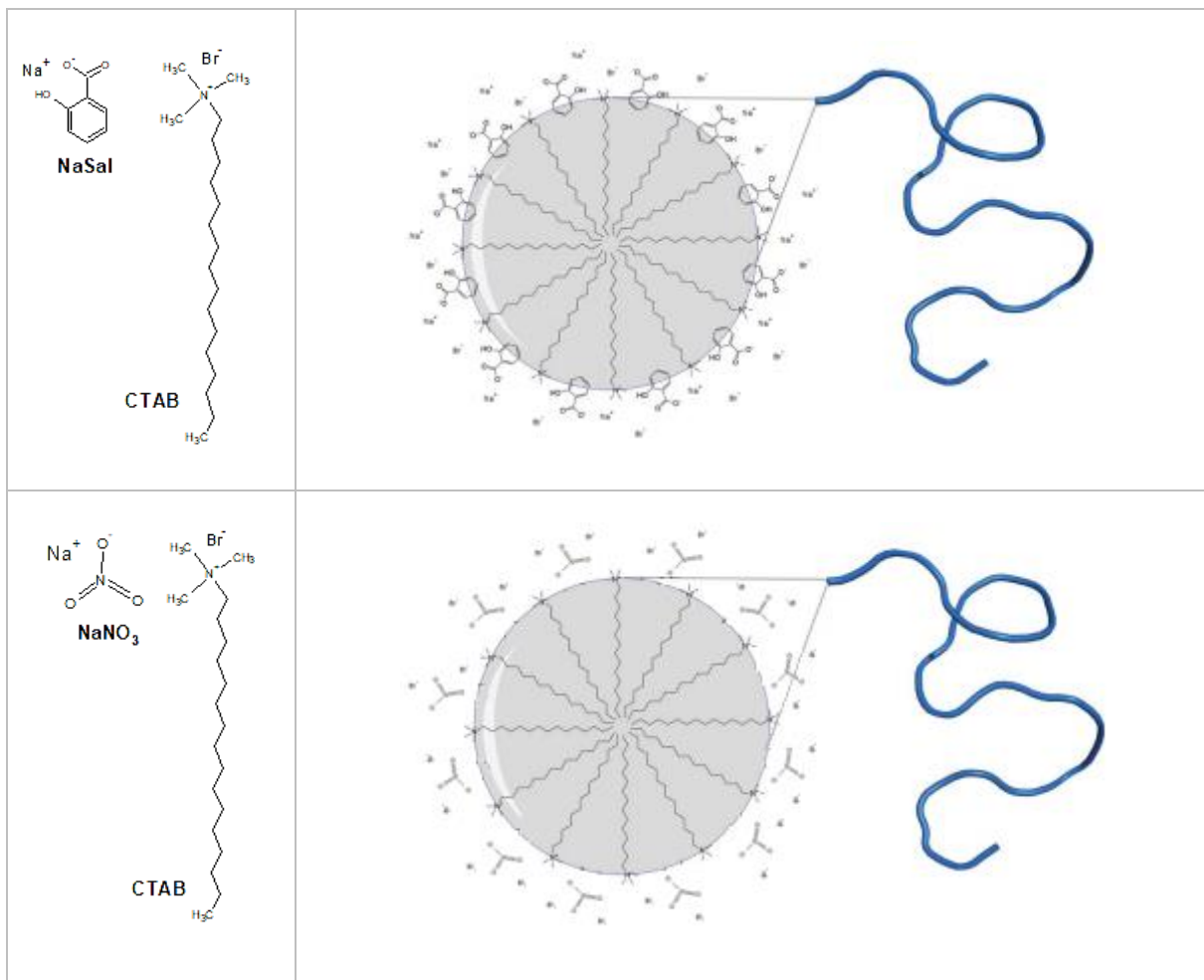


Figura 3.1. Estructura molecular del CTAB, NaSal y NaNO₃ y su ensamble en la formación de micelas tubulares. Las imágenes de la derecha fueron modificadas de [40].

Las disoluciones que se prepararon son:

- i) Disoluciones de CTAB, NaSal en agua en una relación de $R = 2$, $R = 4$ con $[CTAB] = 0.1$ M.
- ii) Disoluciones de CTAB, NaNO₃ en agua con $[NaNO_3] = 0.3$ M y $[CTAB] = 0.1, 0.2$ y 0.3 M. Además, una disolución de $[NaNO_3] = 0.405$ M y $[CTAB] = 0.3$ M.

Los sistemas bajo estudio se prepararon disolviendo los compuestos en agua con agitación magnética vigorosa por 24 h a una temperatura de 28 - 30 °C. Posteriormente se dejó relajar la disolución por un mínimo de 72 h a 28 - 30 °C hasta que desaparecieron todas las burbujas formadas durante la agitación.

3.2 Experimentos de reología mecánica

Las pruebas reológicas se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado (Anton Paar TwinDrive MCR 702, Austria) con una sensibilidad de torque mínimo de rotación y oscilación de 1 y 0.5 nNm, respectivamente. Las geometrías que se usaron son Cono–Plato y Taylor – Couette. En la Tabla 3.1 se muestran las longitudes características de las geometrías y en la Figura 3.2 el reómetro el cual tiene la capacidad de girar el motor superior y el motor inferior.

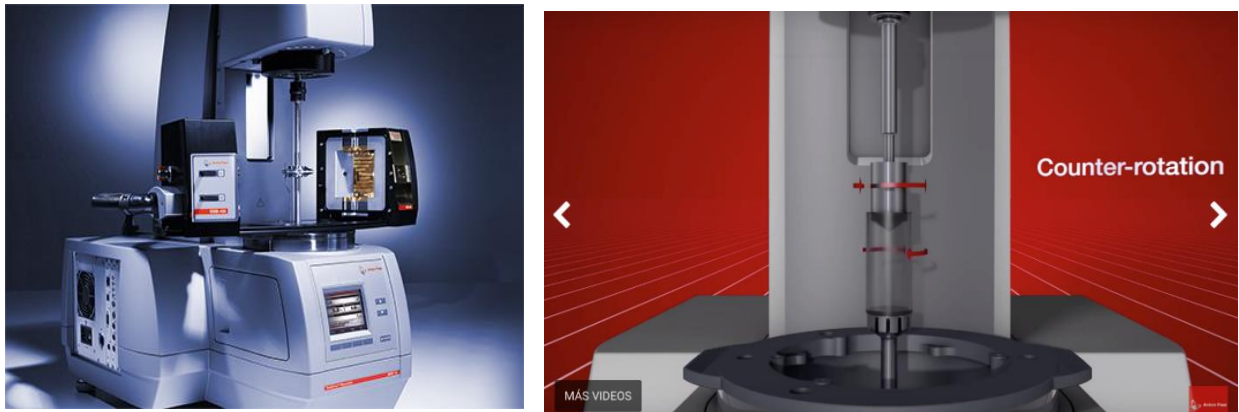


Figura 3.2. A la izquierda reómetro Anton Paar Twin Drive 702 y a la derecha mecanismo de giro del motor superior e inferior (<https://www.anton-paar.com/mx>).

Tabla 3.1 Longitudes características de las geometrías utilizadas

Geometría	Notación	Diámetro del plato (mm) para CP/ Diámetro interno del cilindro externo (mm) para TC	Diámetro del cono (mm) para CP / Diámetro del cilindro interno (mm) para TC	Ángulo (grados) para CP/ Brecha (mm) para TC
Cono – plato	CP	-----	49.948	2.007
Taylor – Couette “Pequeño”	TCp	10.840	9.998	0.421
Taylor – Couette “Grande”	TCg	22.000	19.996	1.002
Taylor – Couette “Cilindro interno opaco y cilindro externo transparente”	Tct	45.000	43.000	1.000

3.2.1 Curvas de flujo

Las curvas de flujo y los ciclos tixotrópicos se caracterizaron en distintos intervalos de razón de corte con distintas geometrías y girando ambos motores que sostienen a las geometrías (Figura 3.2). En los ciclos tixotrópicos, cuando la rampa de la razón de corte es positiva (o de subida) el esfuerzo medido se denota como σ^+ y si la rampa de velocidades es negativa (o de bajada) el esfuerzo es σ^- . Las mediciones se realizaron en dos casos: i) *a tiempos cortos de medición* del esfuerzo donde no se puede asegurar que el esfuerzo promedio no varía y ii) *a tiempos largos de medición* donde el esfuerzo promedio no varía. En las gráficas en donde se observa una barra de error, las pruebas se realizaron al menos dos veces.

Los resultados se expresan como el esfuerzo y la viscosidad en función de la razón de corte. En algunos casos se presentan las curvas de flujo normalizadas, demonizándose *Diagrama Maestro* cuyas variables se definen por:

$$\text{Esfuerzo normalizado} = \frac{\sigma}{G_0}, \quad (3.2)$$

$$\text{Razón de corte normalizada} = \dot{\gamma} \cdot \tau_R, \quad (3.3)$$

donde los coeficientes G_0 y τ_R corresponden al modelo de Maxwell y en la sección 3.2.2 se discute como obtener estos parámetros. Para realizar el análisis de inestabilidades se graficaron los números de Taylor – Reynolds $Ta(Re)$, Taylor – Weissenberg $Ta(Wi)$ y el número de elasticidad El en función de la razón de corte, los cuales son:

$$Ta(Re) = \Lambda^{1/2} Re, \quad (3.1)$$

$$Ta(Wi) = \Lambda^{1/2} Wi, \quad (3.4)$$

$$El = \frac{Wi}{Re}, \quad (3.5)$$

Donde $\Lambda = d/R_i$, con d la brecha, R_i el radio del cilindro interno, Wi y Re los números de Reynolds y Weissenberg, respectivamente. Las cantidades Wi y Re están definidas como:

$$Wi = \dot{\gamma} \cdot \tau_R \quad (3.6)$$

$$Re = \frac{\rho}{\eta} |\Omega_i - \Omega_o| dR_i \quad (3.7)$$

Cuando se rota el cilindro interno se hará referencia a Re_i (y El_i) y si se rota el cilindro externo se referenciará a un Re_o (y El_o). En todos los casos se supone una densidad $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ y la velocidad angular se obtiene a partir de la aproximación de brecha pequeño (ecuación 2.18).

3.2.2 Espectro viscoelástico en el régimen lineal (SAOS)

Para determinar la Zona de Viscoelasticidad Lineal (ZVL) se realizaron barridos de deformación controlada. La ZVL corresponde al régimen en donde los módulos viscoelásticos son independientes de la deformación tal como se muestra en la Figura 2.4. Los barridos de deformación se realizaron en un intervalo de 0.01 a 20 % y a una frecuencia de deformación constante en promedio de 3 rad/s. Los resultados se expresan como los módulos G' y G'' en función de la deformación de corte γ .

Los barridos de frecuencia se determinaron a deformación constante cuyo valor se encuentra dentro de la ZVL. Los barridos de frecuencia se realizaron en un intervalo de 0.01 a 100 rad/s. Los resultados se expresan como G' y G'' en función de la frecuencia de deformación ω . Tanto los barridos de deformación como los barridos de frecuencia se realizaron a tiempos largos de medición donde G' y G'' en promedio no varían, y quedo determinado por el software del reómetro.

Los parámetros G_0 y τ_R del modelo de Maxwell pueden encontrarse del cruce entre las curvas de G' y G'' de acuerdo con las relaciones 3.8 y la Figura 3.3:

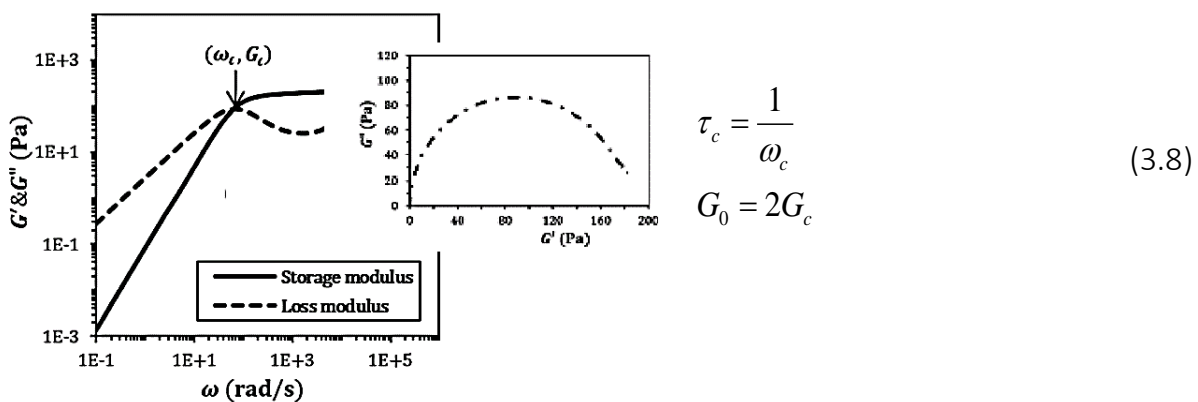


Figura 3.3. Dependencia de G' y G'' con la frecuencia para un fluido tipo Maxwell mostrando el cruce de los módulos y la construcción Cole – Cole. Imagen modificada de [18].

donde ω_c es la frecuencia en donde los módulos se cruzan (ver Figura 3.3). Una manera de confirmar un comportamiento tipo Maxwell a bajas y medianas frecuencias es vía las gráficas Cole – Cole que consiste en graficar G'/G_0 vs G''/G_0 y, en concordancia a las ecuaciones 2.44, el comportamiento se verifica si se cumple la relación para un semicírculo:

$$\left(\frac{G''}{G_0}\right)^2 + \left(\frac{G'}{G_0} - \frac{1}{2}\right)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2. \quad (3.9)$$

3.2.3 Espectro viscoelástico en el régimen no lineal (LAOS)

La Zona de Viscoelasticidad Lineal y No Lineal se obtienen representando la dependencia de los módulos viscoelásticos con la deformación de corte. Los barridos de deformación se realizaron en un intervalo de 0.01 a 1000 % de deformación y a una frecuencia constante de 3 rad/s. Además, se presenta la contribución de los armónicos impares superiores asociados a la expansión de la ecuación 2.22 como:

$$\sigma(t) = \sigma_1 \text{sen}(\omega t + \delta_1) + \sigma_3 \text{sen}(3\omega t + \delta_3) + \sigma_5 \text{sen}(5\omega t + \delta_5) + \sigma_7 \text{sen}(7\omega t + \delta_7) + \dots \quad (3.10)$$

Los tres primeros coeficientes impares de Fourier fueron calculados por el software RheoCompass (Anton Paar) que corresponden a los armónicos superiores 3º, 5º y 7º.

Para analizar la deformación de la respuesta sinusoidal del esfuerzo se presentan las Curvas de Lissajous normalizadas para una deformación y frecuencia constantes. Las dos representaciones utilizadas son: i) El esfuerzo normalizado en función de la deformación de corte normalizada y ii) el esfuerzo normalizado en función de la razón de corte normalizada. La deformación y la razón de corte son evaluadas durante la aplicación de cada ciclo sinusoidal. Todas las mediciones se realizaron a tiempos largos de medición donde en promedio los módulos no varían, y quedo determinado por el software del reómetro.

3.3 Experimentos de reometría óptica

Los experimentos de reometría óptica se llevaron a cabo en una geometría de Taylor Couette de vidrio óptico (diseñado por Arenas, B. & Castillo) con el diámetro interno del cilindro externo de 7.94 cm, el diámetro del cilindro interno de 7.54 cm con una brecha de 2 mm, y una altura del cilindro interno de 4.55 cm. El dispositivo se muestra en la Figura 3.4.



Figura 3.4. Geometría de cilindros concéntricos transparente diseñado por Arenas, B. & Castillo. El motor se encuentra anclado al cilindro externo y el baño térmico está acoplado al cilindro interno como se observa en la Figura 3.5. La relación $d/H = 0.439 \ll 1$ por lo cual el flujo puede considerarse laminar.

3.3.1 Visualización de bandas e inestabilidades

Para visualizar las bandas el experimento consiste en hacer pasar una hoja de luz a través de los cilindros (paralelo al plano π_{rz}). La hoja de luz es lograda por el enfoque de un haz de luz láser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$, Coherent, USA) a través de una lente esférica y después por una lente plano – cilíndrica. Las imágenes se obtienen colocando una cámara de video (Sony SSC-DC54A, Japan) perpendicularmente a la hoja de luz que atraviesa los cilindros. La temperatura se controló haciendo pasar una corriente de agua, suministrada por un baño de agua a temperatura constante, a través del interior del cilindro interno el cual está estático. El diseño y montaje experimental se muestra en la Figura 3.5.

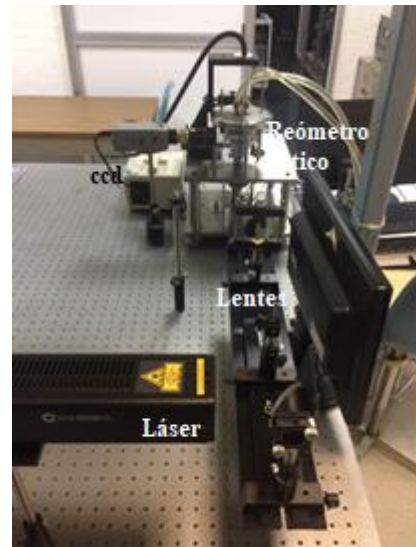
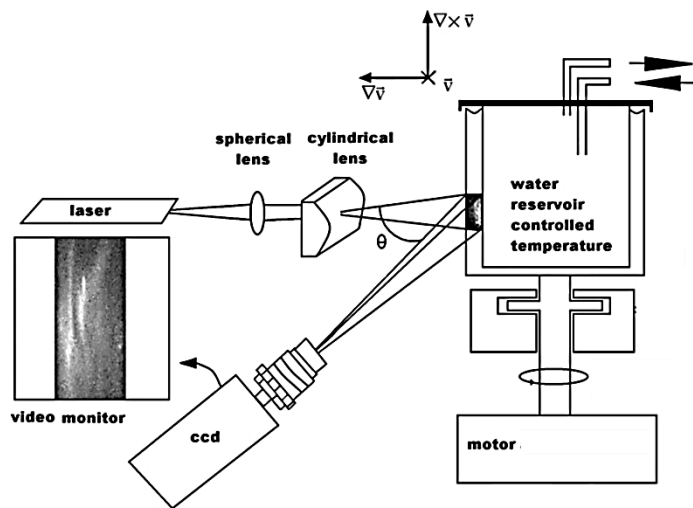


Figura 3.5. A la izquierda el diseño experimental (Delgado & Castillo 2007) y a la derecha el montaje experimental.

Las inestabilidades pueden observarse colocando una cámara (COHU 4913, USA) de frente a la geometría de Taylor – Couette (TCt) iluminándose con una fuente de luz blanca (Figura 3.6). La temperatura se controló con una cámara con corriente convectiva acoplada al reómetro Anton Paar. En este experimento se roto el cilindro externo ó el cilindro interno de la geometría TC. Para la visualización del flujo se utilizó mica – flakes (Usartequest, USA) finamente triturada en un porcentaje peso de 1 a 1.33 %.

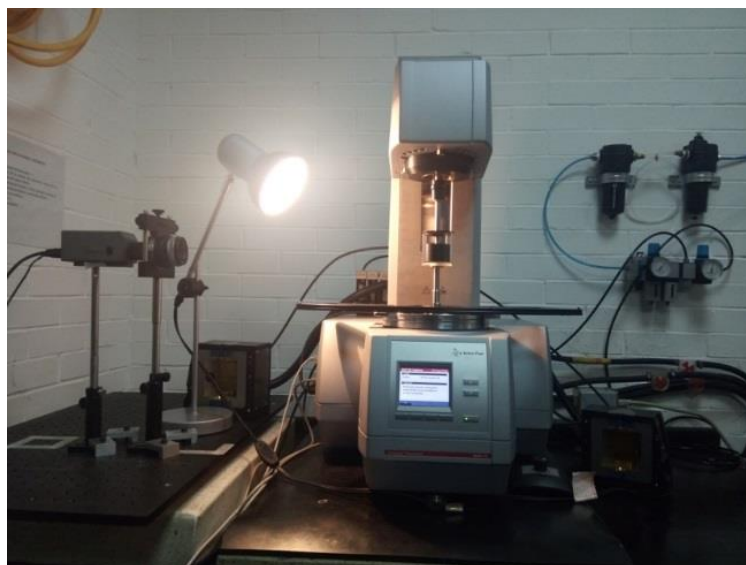


Figura 3.6. Diseño experimental para la observación de inestabilidades elástico – inerciales en una geometría de Cilindros Concéntricos. La cámara convectiva de aire caliente no se muestra.

3.2.2 Birrefringencia

Para observar la birrefringencia en la banda se hace pasar un haz de luz blanca a través de la muestra vista desde arriba respecto al plano de la mesa óptica. El haz de luz pasa a través de polarizadores cruzados, el primer polarizador se coloca antes de que el haz atraviese la muestra y el segundo polarizador después que el haz atraviesa la muestra. Con un espejo, y a un ángulo de 45° , el haz de luz es reflejado paralelamente al plano de la mesa y las imágenes se obtienen con una cámara (COHU 4913, USA) colocada de frente al espejo.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Verificación experimental de la formación de bandas

En la Figura 4.1 se muestra de forma explícita la formación de bandas en función de la razón de corte para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ a una temperatura de ~ 25 °C. Durante el experimento se observó que la banda paranemática se forma a partir del momento en que se gira el cilindro externo y está crece conforme aumenta la razón de corte. Lo anterior concuerda con los experimentos reportados por trabajos previos en el grupo de investigación [41], [5].

En la Figura 3.4 se puede notar que la pared exterior del cilindro interno corresponde al perfil izquierdo de la brecha mientras que la pared interior del cilindro externo corresponde al perfil derecho de la brecha. En el experimento de reología óptica la brecha se visualiza como una franja amarillo brillante que corresponde a la primera imagen de la Figura 4.1 con $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$.

Aparentemente, la formación y el crecimiento de la banda paranemática ocurre del cilindro interno al cilindro externo y por ende en dirección al del gradiente de velocidades lo cual no concuerda con lo reportado en la literatura. Sin embargo, lo anterior no ocurre y lo que sucede es que la banda se voltea por efecto óptico de la lente de la cámara. La afirmación anterior se puede corroborar por análisis de rayos de la imagen representado en la Figura 4.2. Del lado derecho se muestra la imagen real que representa la coexistencia de dos bandas representadas por una franja clara y una franja sombreada. Los rayos viajan de forma paralela entre sí desde la imagen real hacia la lente y cuando los rayos atraviesan la lente las líneas convergen al foco formando una imagen ficticia. La distancia a la cual cada punto que forman a la imagen ficticia respecto a la lente (s') está dada por la fórmula de Gauss:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{s} + \frac{1}{s'}, \quad (4.1)$$

Donde f es la distancia focal y s la distancia de la lente a un punto de la imagen real. En el análisis de rayos, la posición inicial y final se marcan con símbolos y colores diferentes lo que permite concluir que los puntos que forman la imagen real se voltean al atravesar la lente formando la imagen ficticia que captura la cámara.

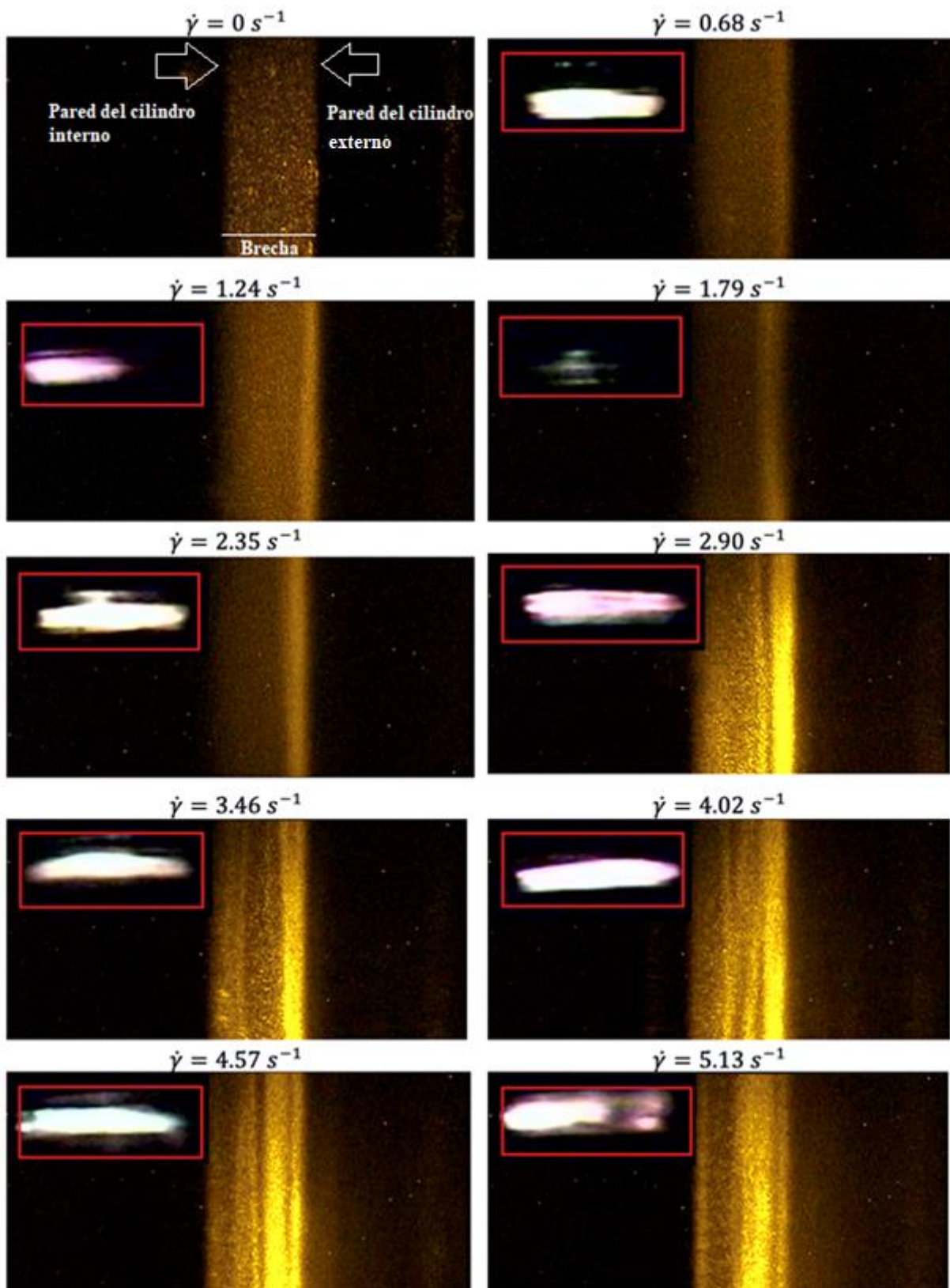


Figura 4.1. Formación de bandas en una disolución de $R = [\text{NaSal}]/[\text{CTAB}] = 2$ y $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El color amarillo *opaco* de la primera franja ($\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$) corresponde a la dispersión de luz de la fase isotrópica, y el color amarillo *brillante* iluminando parte de la brecha de la última imagen ($\dot{\gamma} = 5.13 \text{ s}^{-1}$) corresponde a la dispersión de la luz en la fase paranemática. Las imágenes insertadas muestran la birrefringencia de la banda.

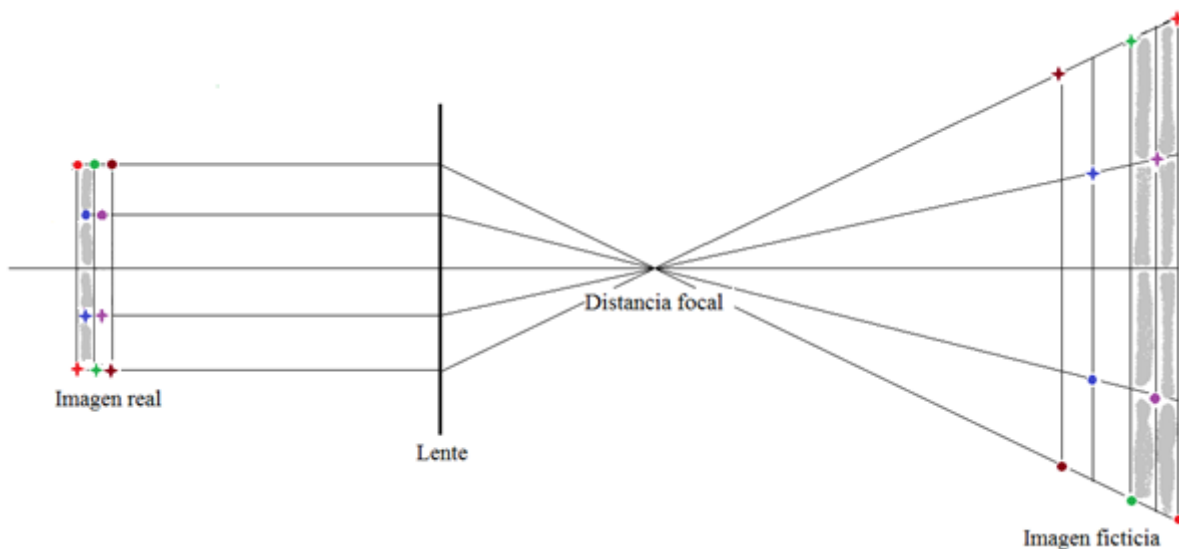


Figura 4.2. Análisis de rayos. La construcción se muestra exagerada con fines ilustrativos.

Si en el análisis de rayos la franja sombreada corresponde a la banda paranemática y la franja clara es la banda isotrópica, y comparando dicho análisis con los experimentos de reología óptica, se concluye que la formación y el crecimiento de la banda paranemática ocurre del cilindro externo al interno, i.e., en la dirección del gradiente de velocidades. Este resultado ha sido reportado en la literatura en los casos en que se gira el cilindro interno y el cilindro externo.

En las imágenes insertadas en la Figura 4.1 (enmarcadas de rojo) se muestra la birrefringencia de la banda paranemática. De las imágenes de birrefringencia se puede notar que el ancho de la banda paranemática aumenta conforme lo hace la razón de corte y este aumento ocurre de la pared superior a la pared inferior. Esto sugiere que la banda birrefringente crece en la dirección del gradiente de velocidades lo cual concuerda con los experimentos de [42]. En el trabajo presentado por Decruppe y colaboradores [42] se muestra un esquema (Figura 4.3) que representa la formación de la banda birrefringente.

En el trabajo de Decruppe y colaboradores [42] el cilindro interno es el que se gira y la dirección es contraria al gradiente de velocidades, del cilindro interno al externo, y la banda crece de la pared inferior a la pared superior. Este esquema concuerda con los resultados

obtenidos ya que, aunque se cambia el cilindro que se gira, el crecimiento de la banda ocurre en la dirección correcta.

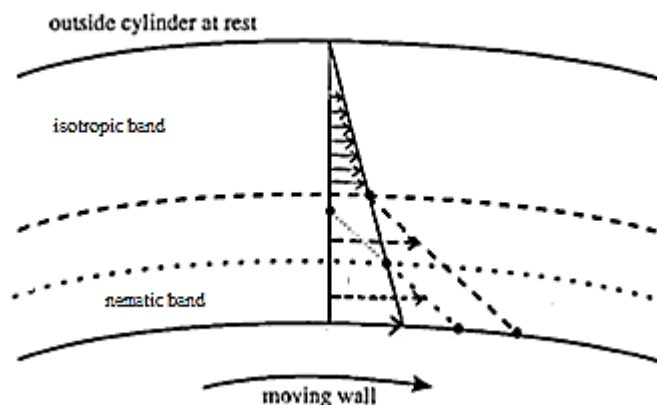


Figura 4.3. Esquema de formación de la banda birrefringente [42].

4.2 Sistema NaSal/CTAB con $R = 4$

El estudio reológico del sistema NaSal/CTAB con $R = 4$ se presenta en dos secciones. En la primera parte se muestran los resultados de SAOS y LAOS y en la segunda las curvas de flujo de los ciclos tixotrópicos. Para los experimentos de SAOS y las curvas de flujo se utilizó una geometría de TCp y para LAOS la geometría de CP dada la estabilidad a bajas deformaciones ($<0.1\%$). Todas las pruebas se realizaron a tres distintas temperaturas; 20, 25 y 30 °C en el estado estacionario.

4.2.1 Viscoelasticidad lineal y no lineal

En la Figura 4.4 se muestra la dependencia de los módulos viscoelásticos G' y G'' con la deformación en un intervalo de 0.01 a 1000 % a $\omega = 3$ rad/s. Se puede notar que para deformaciones entre 0.01 a $\sim 40\%$ los módulos G' y G'' son constantes delimitando la Zona de Viscoelasticidad Lineal. Dentro de la ZVL se determinó la dependencia de los módulos con la frecuencia en un intervalo de ~ 0.01 a 100 rad/s obteniendo el espectro viscoelástico en el régimen lineal.

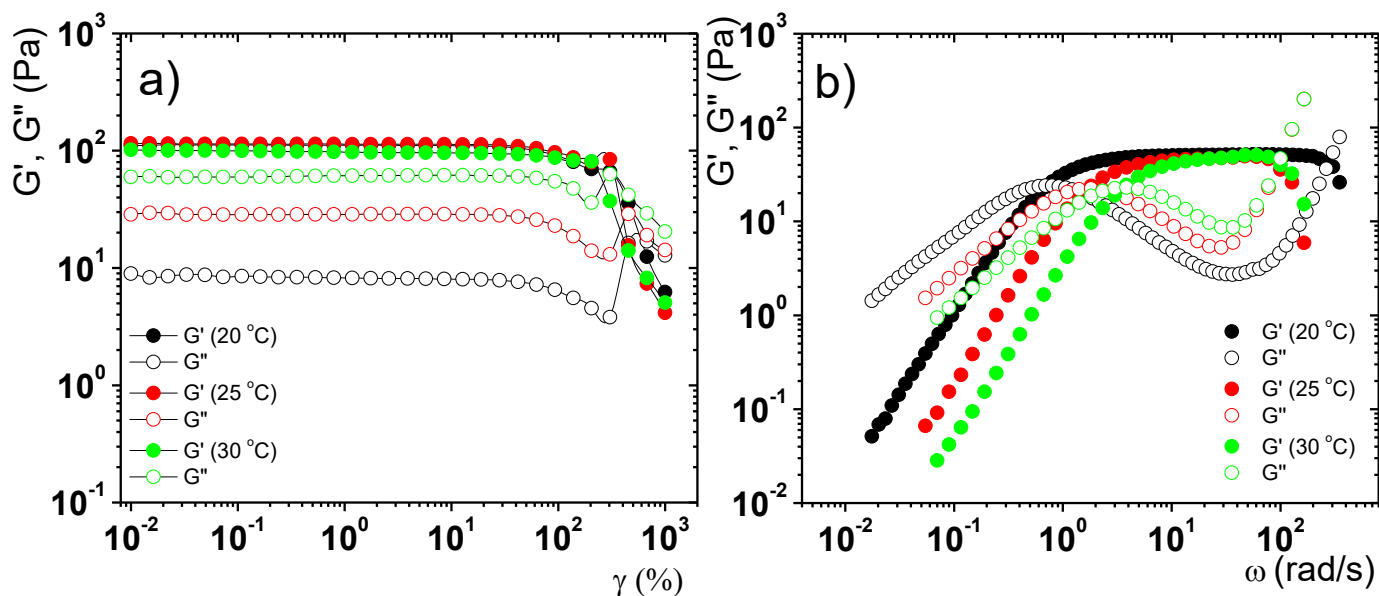


Figura 4.4. Espectro viscoelástico para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 4$ y $[CTAB] = 0.1$ M a distintas temperaturas. a) G' y G'' en función de la deformación de corte (con $\omega = 3$ rad/s) realizadas en CP y b) G' y G'' en función de la frecuencia dentro de la ZVL realizadas en TC. En la Figura 4.4. b la disminución de G' con la disminución de la temperatura se asocia un mayor carácter elástico asociado a un mayor tiempo de relajación.

El sistema exhibe un comportamiento tipo Maxwell conforme a las ecuaciones 2.44 en donde se muestra G' y G'' en función de la frecuencia. Los parámetros del modelo de Maxwell pueden determinarse a partir del cruce de los módulos (ver sección 3.2.2) los cuales se presentan en la Tabla 4.1 y la dependencia con la temperatura se muestra gráficamente en la Figura 4.5.a. Además, en la Tabla 4.1 se muestra el tamaño de malla calculado como $\xi \approx (Ak_B T/G_0)^{1/3}$ donde $A = 9.75$.

Tabla 4.1 Parámetros del modelo de Maxwell para NaSal/CTAB con $R = 4$

Temperatura (°C)	τ_R (s)	G_0 (Pa)	η_0 (Pa·s)	ξ (nm)
20	1.383	47.606	65.839	93.9
25	0.591	44.691	26.412	96.5
30	0.279	45.887	12.802	96.2

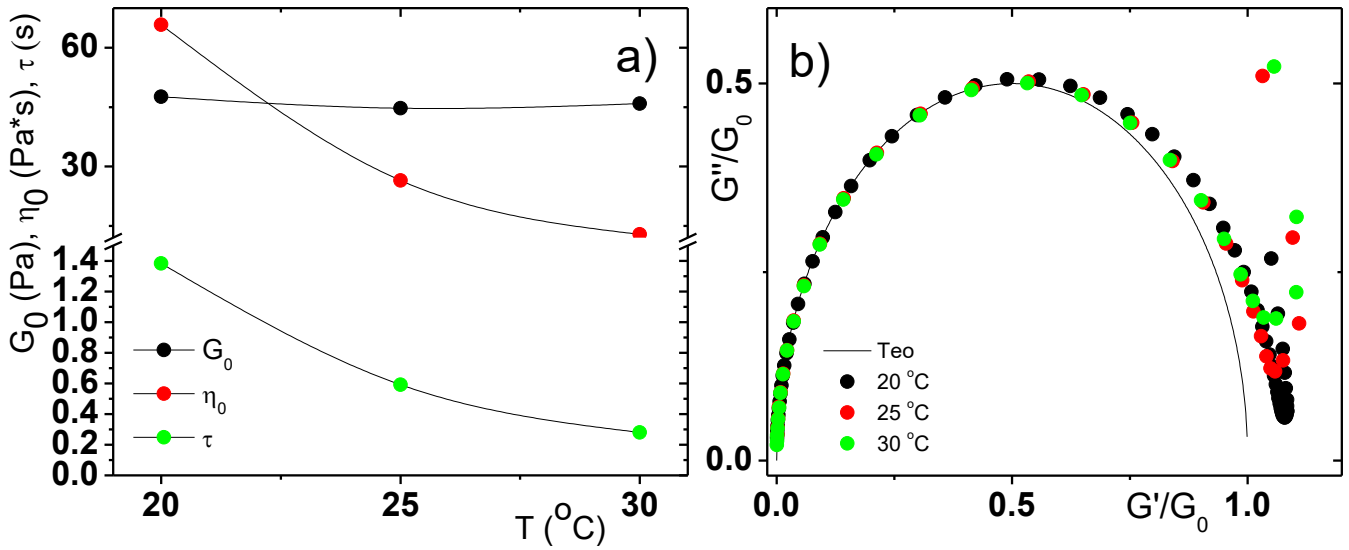


Figura 4.5. a) Parámetros del modelo de Maxwell en función de la temperatura y b) representación Cole – Cole. El sistema es NaSal/CTAB con $R = 4$ y $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$.

De la Figura 4.5.a los valores de G_0 son independientes con la temperatura, de 20 a 30 °C, y G_0 depende esencialmente con la concentración de surfactante escalando como $G_0 \approx \phi^{9/4}$ [17], y el tamaño de malla puede considerarse constante (Tabla 4.1). Contrario a los valores de G_0 , los tiempos de relajación si muestran una dependencia con la temperatura disminuyendo en un factor de ~ 2 por cada 5 °C. La disminución de τ_R con la temperatura se debe a que el incremento en la energía térmica $k_B T$ disminuye la longitud de la cadena lo cual facilita los procesos de relajación del esfuerzo entre las cadenas y con ello una disminución de los tiempos de relajación.

En la representación Cole – Cole (Figura 4.5.b) se observa que el comportamiento Maxwelliano se ajusta a frecuencias bajas ($< 30 \text{ rad/s}$), cuando $G'/G_0 \leq 0.5$, en donde $\tau_{\text{rep}} \geq \tau_b$ [15]. A frecuencias medianas ($> 30 \text{ rad/s}$) el sistema se aleja muy poco del modelo de Maxwell y con ello una disminución del tiempo de reptación, ocurriendo de la misma forma para las tres temperaturas dada la superposición de todos los puntos.

En la Figura 4.4.a., y fuera de la ZVL, en un intervalo de 40 a ~ 200 % de γ , G' y G'' decrecen monótonamente a una temperatura de 20 y 25 °C mientras que a 30 °C lo hace hasta una

deformación de $\sim 140\%$. A deformaciones mayores G'' aumenta hasta que ocurre un cruce con G' hasta un máximo para volver a decrecer con la deformación. Este comportamiento se cataloga como Tipo IV en donde ocurre una fuerte sobrecarga en la deformación [6] el cual se presenta en soluciones poliméricas en donde G' y G'' pueden mostrar un sobre impulso a una amplitud de deformación intermedia [43]. Este sobre impulso puede asociarse a un adelgazamiento del fluido debido al deslizamiento de las cadenas después de su alineación [44] que, como se verá en la sección 4.3.2, las cadenas mantienen su alineación cuando $R = 2$ que si exhibe bandeo por corte.

Para cuantificar la deformación en la respuesta sinusoidal del esfuerzo, en la Figura 4.6 se presentan los armónicos impares superiores asociados a la expansión del esfuerzo (ecuación 2.45). En un intervalo de 10 al 100 % de γ los armónicos tienen valores del orden $10^{-2} - 10^0$. A deformaciones mayores del 100 % la contribución de los armónicos toma valores mayores a uno habiendo un máximo para el 3º armónico a $\gamma \sim 300\%$. La dependencia de los armónicos con la deformación tiene el mismo comportamiento de G'' .

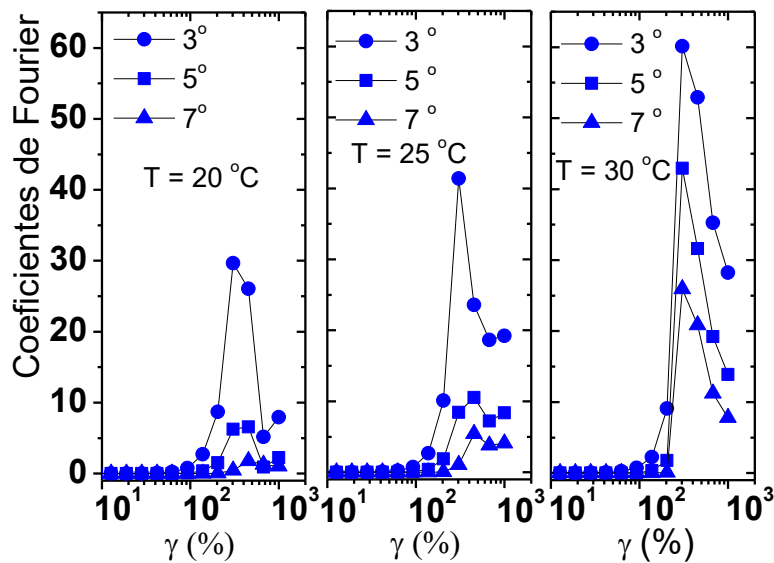


Figura 4.6. Coeficientes de Fourier para los armónicos impares superiores en función de la deformación para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 4$ y $[CTAB] = 0.1$ M a distintas temperaturas.

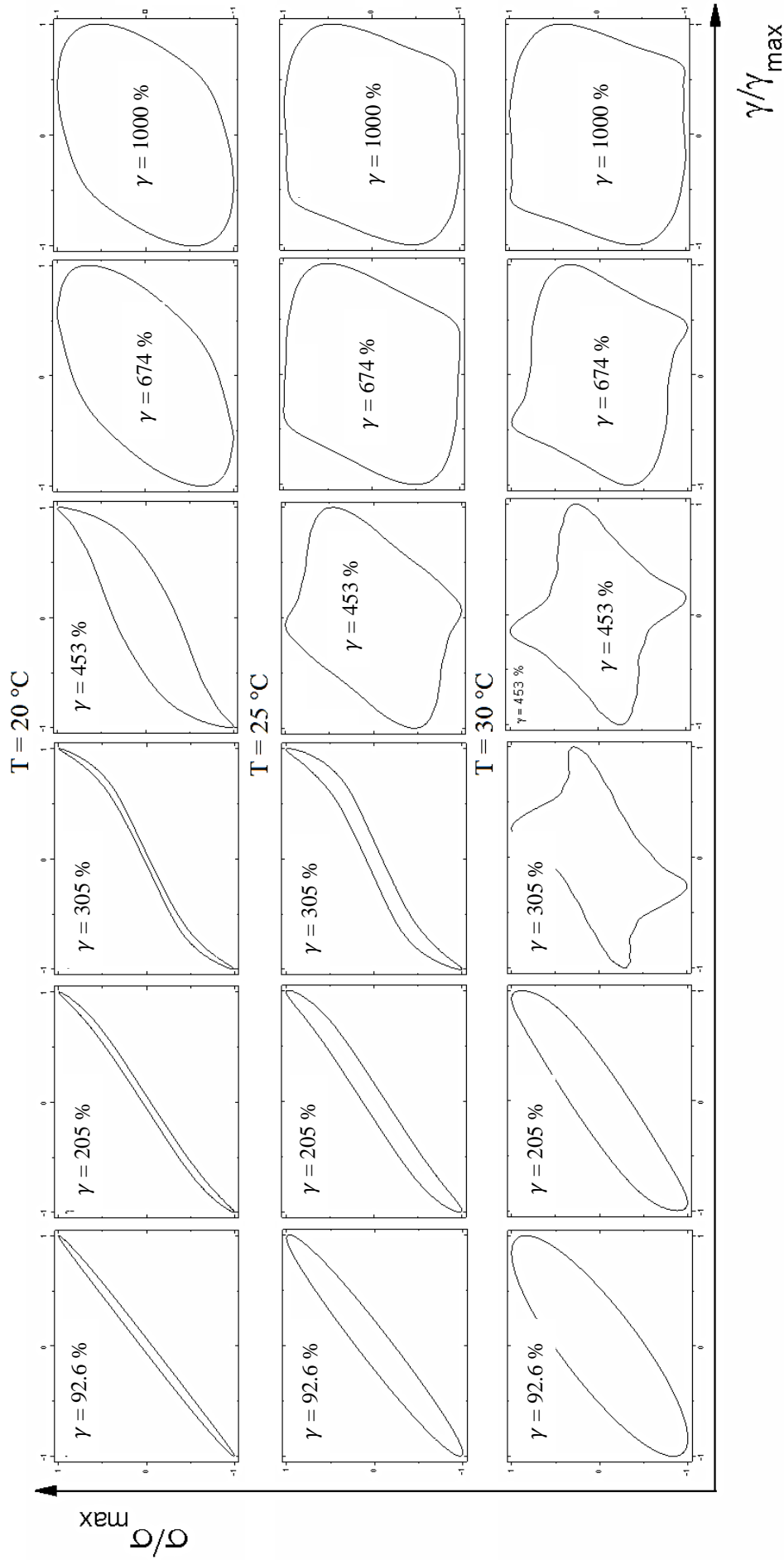
Una forma de evaluar intuitivamente el comportamiento no lineal de los materiales es a través de la forma de las curvas de Lissajous. En la representación esfuerzo vs deformación,

o Curvas Elásticas de Lissajous, cuando la curva es lineal la respuesta es puramente elástica, para un cirulo es totalmente viscoso y para un elipsoide el comportamiento es viscoelástico. Alternativamente, en la representación esfuerzo vs razón de corte, o Curvas Viscosas de Lissajous, la forma de las curvas es contraria que en la representación γ vs σ para los comportamientos elástico y viscosos. La distinta forma de las curvas de Lissajous entre las dos representaciones se debe al desfase de 90° entre la señal de la deformación y la razón de corte (ecuaciones 2.28 y 2.29).

Las curvas de Lissajous se muestran en las Figuras 4.7 y 4.8 en donde los valores del esfuerzo, la deformación y razón de corte se encuentran normalizadas con respecto al valor máximo de cada variable. Solo se presentan las curvas para deformaciones mayores a 92 % ya que para deformaciones menores la forma de la curva es la misma. La contribución de los armónicos superiores es nula y solo contribuye el armónico principal, i.e, la respuesta es lineal.

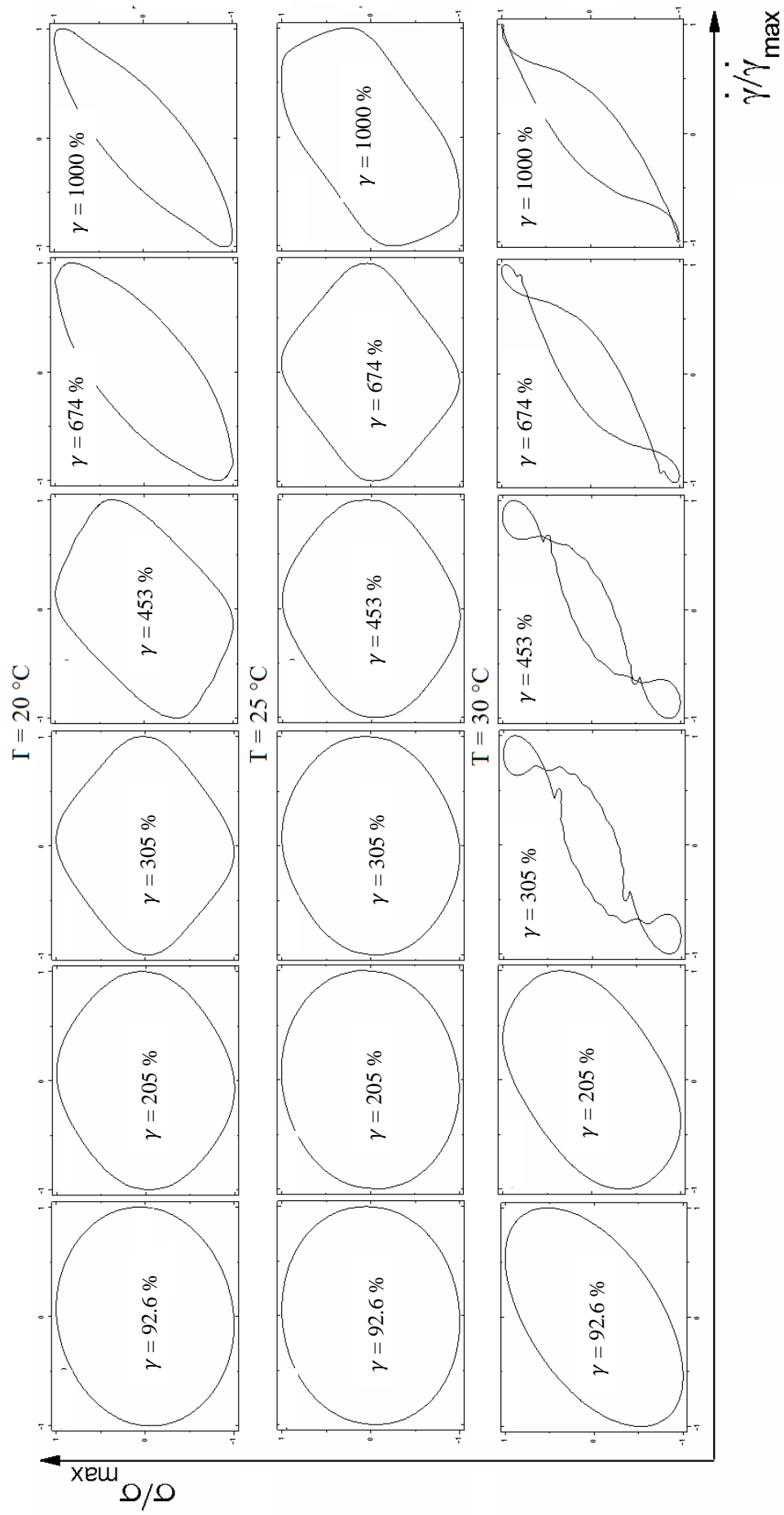
Las curvas de Lissajous elásticas cercanas al régimen lineal ($\gamma = 92.6\%$) a 20°C señala un predominio del comportamiento elástico sobre el viscoso y al aumentar la temperatura el sistema se vuelve más viscoelástico lo cual concuerda con el espectro de deformación (Figura 4.4.a.). Cuando la deformación es del 1000 % para todos los casos la forma casi circular de las curvas sugiere que el sistema se comporta como un fluido viscoso. La transición entre el comportamiento elástico al viscoso ocurre cualitativamente para deformaciones entre 305 – 674 %, 305 – 453 % y 205 – 305 % para una temperatura de 20, 25 y 30°C , respectivamente.

El intervalo de deformaciones en donde ocurre la transición de elástico a viscoso corresponde a los valores máximos de los armónicos superiores. Al tomar la relación entre los armónicos $3^\circ:5^\circ:7^\circ$, y en su valor máximo, los cocientes son 1:0.21:0.01, 1:0.20:0.02 y 1:0.71:0.04 para las temperaturas de 20, 25 y 30°C , respectivamente. Cuando hay un predominio del 3° armónico la deformación de las curvas ocurre de forma suave como se muestra en la Figura 2.6 (sección 2.1.4.1) en donde solo se supone la contribución del armónico principal y el 3° (ecuación 2.51). A 30°C la contribución del 5° armónico es notable modificando las curvas tanto elásticas como viscosas de Lissajous ($\gamma = 305$ y 453%) de forma irregular.



4.7. Curvas de Lissajous en la representación $\dot{\gamma}$ vs σ para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 4$ y $CTAB] = 0.1$ M a distintas temperaturas.

Las curvas de Lissajous normalizadas a deformaciones menores a 92.6 % tienen la misma forma que las mostradas a la deformación mas baja.



4.8. Curvas de Lissajous en la representación $\dot{\gamma}$ vs σ para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 4$ y $[\text{CTAB}] = 0.1\text{ M}$ a distintas temperaturas

Las curvas de Lissajous normalizadas a deformaciones menores a 92.6 % tienen la misma forma que las mostradas a la deformación mas baja.

4.2.2 Comportamiento al flujo

Antes de realizar los ciclos tixotrópicos se obtuvieron las curvas de flujo en las geometrías de CP y TCp, girando el cono ó plato (para CP) y el cilindro interno ó externo (para TCp). Todas las curvas de flujo se superpusieron concluyendo que el comportamiento al flujo es independiente de la geometría utilizada y el motor que se gira. Por ello, se decidió realizar los ciclos tixotrópicos en una geometría de TCp girando el cilindro interno siendo la configuración más utilizada en los reómetros comerciales. Todas las pruebas se realizaron a tiempos largos de medición.

Las curvas de histéresis del esfuerzo y la viscosidad pueden apreciarse en la Figura 4.9.a. Para todos los casos, $\dot{\gamma}$ al inicio de la rampa de velocidades fue de 0.01 s^{-1} y al final de la rampa de 10, 40 y 70 s^{-1} para las temperaturas de 20, 25 y $30 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Experimentalmente, se observó que para velocidades de corte mayores el esfuerzo cae estrepitosamente y la muestra se sale de la geometría haciendo difícil el regreso de la rampa de $\dot{\gamma}$.

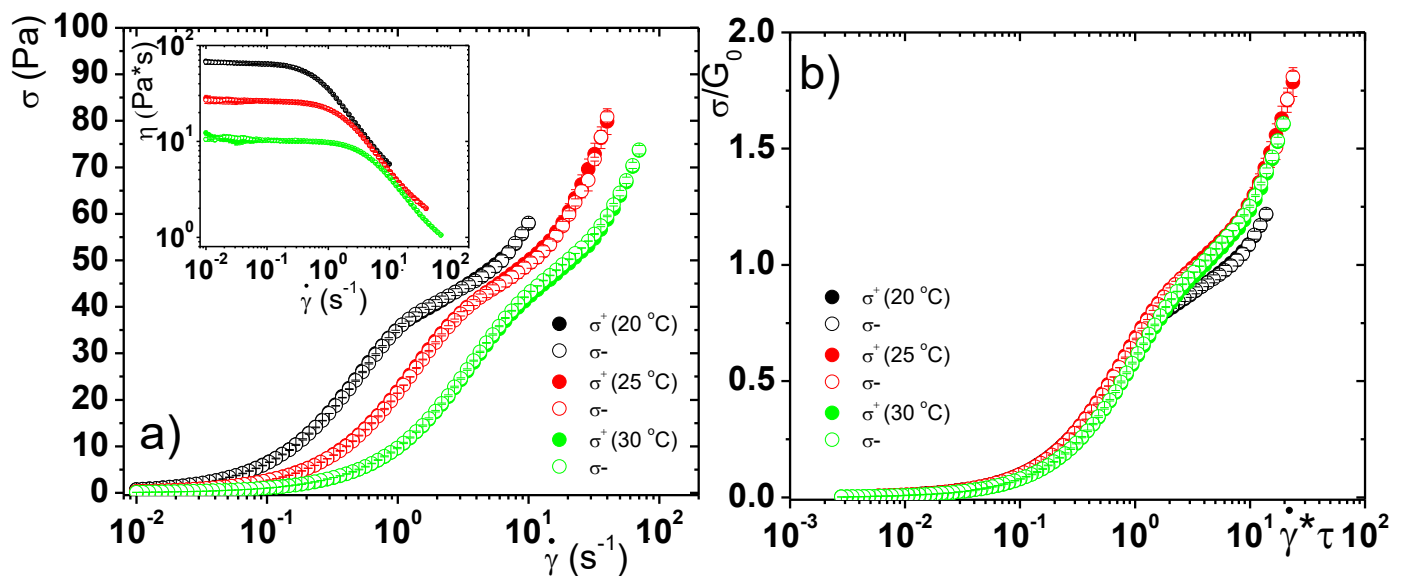


Figura 4.9. Ciclos de histéresis para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 4$ y $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$ para distintas temperaturas. a) Esfuerzo y viscosidad en función de la razón de corte y b) diagrama maestro.

Las curvas de flujo presentan un comportamiento Newtoniano para velocidades menores a $\sim 0.2, 0.8$ y 2 s^{-1} para las temperaturas de 20, 25 y $30 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Posteriormente

ocurre un adelgazamiento por corte. Delgado y colaboradores [5] reportan este comportamiento para el mismo sistema a una temperatura de 20 °C. De la imagen insertada en la Figura 4.9.a. se puede extrapolar el valor de η_0 tomando valores similares a los que se muestran en la Tabla 4.1 verificando el comportamiento tipo Maxwell. Además, se puede apreciar en todos los casos la viscosidad tiene el mismo valor al final de la rampa de velocidades, ya que la deformación de corte provoca un desenmarañamiento de las cadenas (ver sección 1.1.3) y a partir de una razón de corte de 8 s^{-1} la red está igualmente desenredada y su evolución dinámica es la misma.

Experimentalmente no se observó formación de bandas en todo el intervalo de $\dot{\gamma}$ para las tres temperaturas, lo cual está de acuerdo con la inexistencia de una meseta plana del esfuerzo en las curvas de flujo. En la Figura 4.9.b. todas las curvas están por arriba del punto crítico en el diagrama maestro [45], y por ende no hay coexistencia de fases. Con experimentos de velocimetría Delgado y colaboradores [5] reportaron que el sistema NaSal/CTAB con $R = 4$ no forma bandas, bloques deslizantes o discontinuidades en el flujo, reforzando así las observaciones experimentales.

En el análisis de inestabilidades (Figura 4.10.) el $Ta(Re_o)$ es insignificante con valores de 10^{-7} - 10^{-2} mientras que el $Ta(Wi)$ toma valores de 10^{-4} - 4.5. La elasticidad del sistema se mantiene constante dentro del intervalo de $\dot{\gamma}$ en donde el comportamiento es Newtoniano y por tanto $Ta(Re_o)$ aumenta linealmente con la razón de corte al igual que $Ta(Wi)$. A partir del momento en que se presenta adelgazamiento por corte la elasticidad disminuye por un aumento del $Ta(Re_o)$ dado el aumento de las fuerzas inerciales.

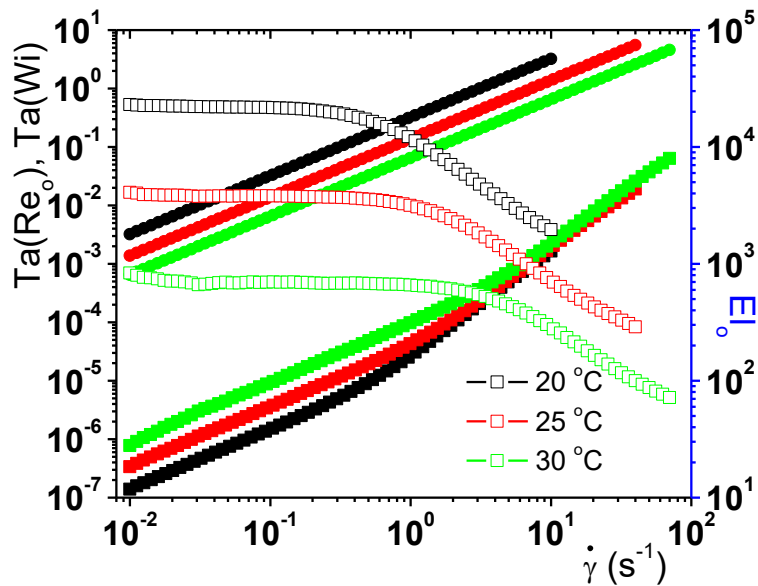


Figura 4.10. Análisis de inestabilidades para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 4$ a distintas temperaturas. $Ta(Re_o)$ se representan con cuadros rellenos, $Ta(Wi)$ con círculos rellenos y El_o con cuadros vacíos. Los cálculos de $Ta(Re_o)$, $Ta(Wi)$ y El_o se realizaron para una geometría de Cilindros Concéntricos con un radio interno de 3.77 cm y un brecha de 2 mm.

4.3 Sistema NaSal/CTAB con $R = 2$

De manera similar que en la sección anterior, el estudio reológico del sistema NaSal/CTAB con $R = 2$ se presenta en dos secciones. En la primera parte se muestran los resultados de SAOS y LAOS los cuales se obtuvieron de la misma forma que con $R = 4$. En la segunda parte se muestra el comportamiento al flujo.

En la última sección se discute si las curvas de flujo dependen del cilindro que se gira en una geometría de TC. Además, se planteó la posibilidad de explorar si existe dependencia con la geometría que se utilice, e indagar en el comportamiento al flujo fuera del estado estacionario dado los altos tiempos de relajación con respecto a $R = 4$. En la Tabla 4.2 se muestra un resumen de las pruebas realizadas en el reómetro mecánico en un intervalo de temperaturas de 20 a 40 °C. Cuando se mueve el motor superior se hace referencia a *Cono* ó *Cilindro interno* y cuando se mueve el motor inferior a *Plato* ó *Cilindro externo*.

Tabla 4.2. Experimentos de reología mecánica

Experimento	Geometrías	Motor que se gira	Tiempos largos de medición
Curva de flujo	Cono – Plato	Cono ó Plato	NO
Curva de flujo	Taylor – Couette	Cilindro interno (C_i) ó Cilindro externo (C_o)	NO
Ciclo de Histéresis	Taylor – Couette	Cilindro interno (C_i) ó Cilindro externo (C_o)	NO
Ciclo de Histéresis	Taylor – Couette	Cilindro interno (C_i) ó Cilindro externo (C_o)	SI

4.3.2 Viscoelásticidad lineal y no lineal

En la Figura 4.11.a. se muestra el barrido de deformación de 0.01 a 1000 % a $\omega = 3$ rad/s para las temperaturas de 20, 25, 30 y 35 °C, y en las imágenes insertadas para deformaciones de 0.1 a 20 % con $\omega = 2$ rad/s para 22, 28 y 40 °C. La ZVL corresponde a deformaciones menores a ~ 30 % para 20, 25, 30 y 35 °C, y para 22, 28 y 40 °C le corresponden deformaciones de al menos 20 %. Dentro de la ZVL se realizó el barrido de frecuencia en un intervalo de ~ 0.01 a 100 rad/s (Figura 4.11.b).

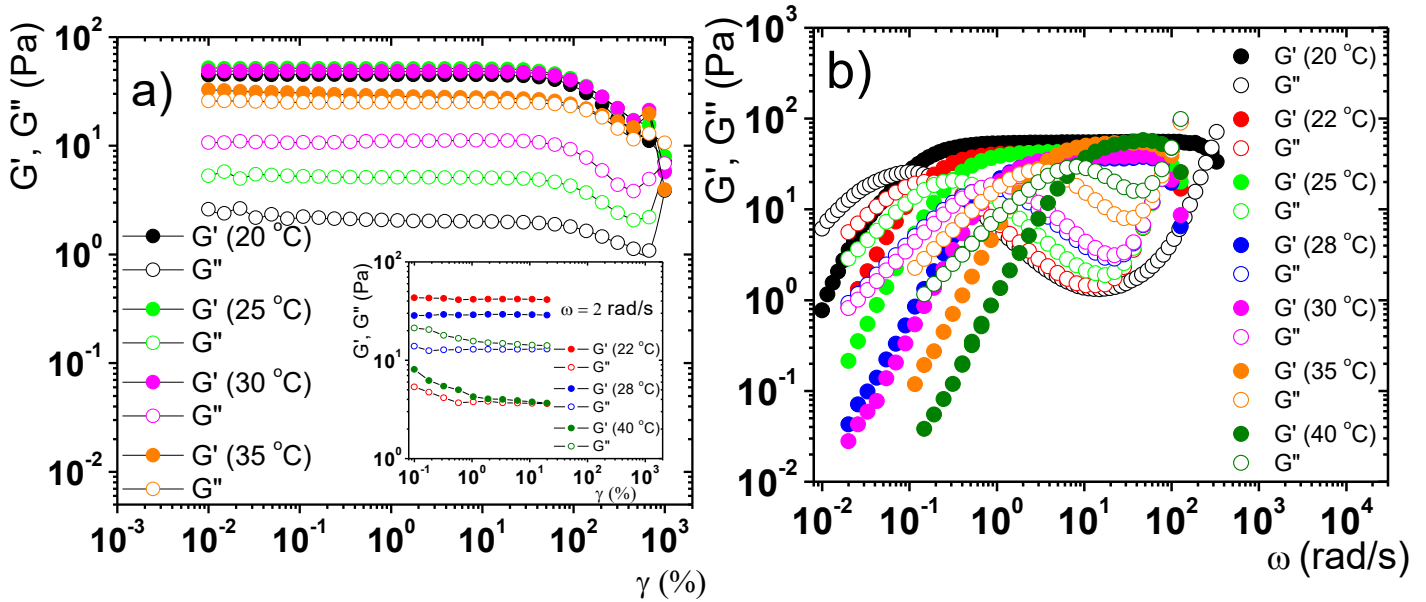


Figura 4.11. Espectro viscoelástico para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1 \text{ M}$ a distintas temperaturas realizadas en CP y en la imagen insertada en TC. a) G' y G'' en función de la deformación de corte (con $\omega = 2, 3 \text{ rad/s}$) y b) G' y G'' en función de la frecuencia dentro de la ZVL realizadas en TC. . En la Figura 4.11. b la disminución de G' con la disminución de la temperatura se asocia un mayor carácter elástico asociado a un mayor tiempo de relajación.

La Figura 4.11.b. muestra un comportamiento tipo Maxwell con un solo tiempo de relajación para todas las temperaturas, y de acuerdo a la representación Cole – Cole (Figura 4.12.b.) se verifica a bajas frecuencias. Del conjunto de parámetros del modelo de Maxwell (Tabla 4.3 y Figura 4.12.a.) se observa que los valores de G_0 no muestran una tendencia con la temperatura, y en promedio G_0 es menor que con $R = 4$ para temperaturas de 22 a 30 °C. Los tiempos de relajación y las viscosidades al límite cero son notablemente mayores que para su análogo ($R = 4$), además, de mostrar mayor sensibilidad con el incremento en la temperatura. La viscosidad al límite cero concuerdan con la extrapolación de η (Figura 4.27.b).

Tabla 4.3. Parámetros del modelo de Maxwell para NaSal/CTAB con R = 4

Temperatura (°C)	τ_R (s)	G_0 (Pa)	η_0 (Pa·s)	ξ (nm)
20	10.143	51.176	519.078	91.7
22	6.520	39.795	259.463	99.9
25	3.257	40.809	132.915	99.4
28	1.247	33.687	42.007	106.4
30	0.999	37.136	37.099	103.2
35	0.345	53.143	18.334	92.1
40	0.127	58.399	7.417	89.7

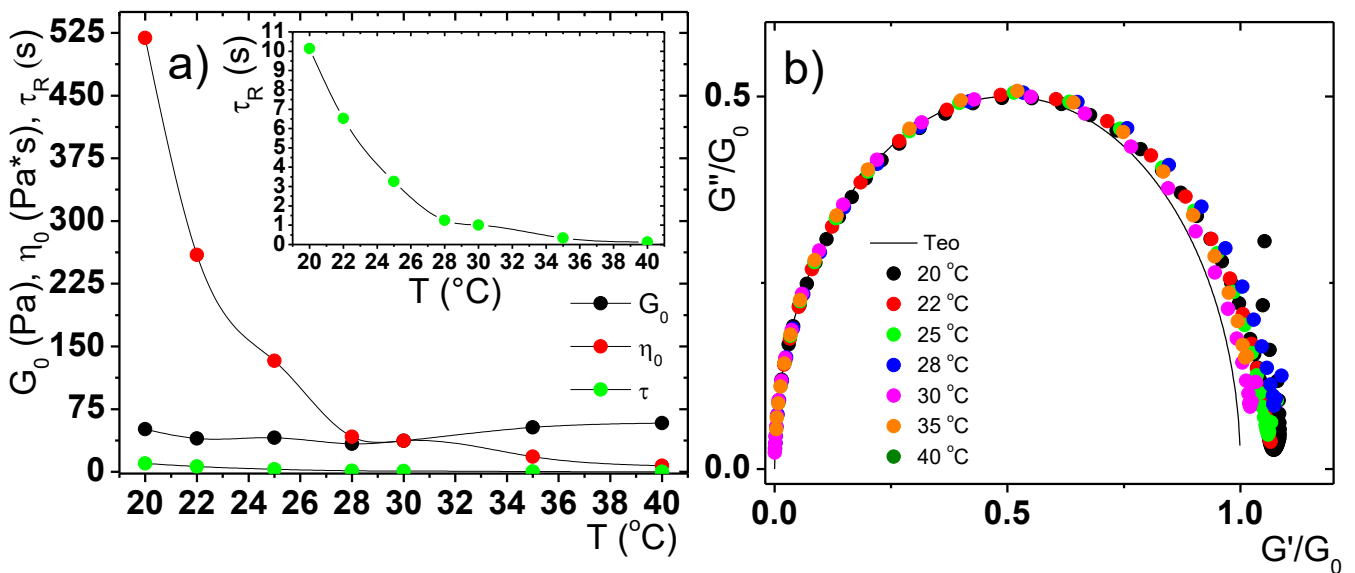


Figura 4.12. a) Parámetros del modelo de Maxwell en función de la temperatura y b) representación Cole – Cole. El sistema es NaSal/CTAB con R = 2 y [CTAB] = 0.1 M.

Galvan-Miyoshi y colaboradores [46] determinaron, mediante experimentos de Dispersión de Onda Difusa, longitudes características de MT de NaSal/CTAB para diferentes valores de R con [CTAB] = 0.1 M. Estas longitudes se muestran en la Tabla 4.4 para R = 2, 4. La diferencia más notoria es longitud de contorno donde para una relación de R = 2 la longitud de contorno es cuatro veces mayor que con R = 4 lo cual se ve reflejado en los tiempos de relajación y en η_0 , que como ya se mencionó, son notablemente diferentes. Para R = 2 el cociente l_e/L es igual a 0.014 y para R = 4 es 0.069 lo cual sugiere que la estructura más enredada con R = 2 y por ende una mayor elasticidad, lo cual concuerda con los resultados expuestos en la siguiente sección.

Tabla 4.4. Longitudes características para el sistema NaSal/CTAB con R = 2, 4 [46]¹.

R	Temperatura (°C)	ξ (nm)	l_p (nm)	l_e (nm)	L (nm)
2	20	75	29	138	13527
2	22	75	29	142	9918
2	25	79	29	156	6312
4	22	83	33	163	2356

¹ Las longitudes fueron modificadas de acuerdo al trabajo de Zou & Larson [18] donde, con respecto al trabajo de Galvan-Miyoshi et al. (2008), las ecuaciones que relacionan las longitudes características se resuelven por análisis numérico.

En la Figura 4.11.a. G' y G'' decrecen monótonamente con la deformación de 20 a 454 %. A partir de 454 %, G' incrementa ligeramente y vuelve a decrecer formando un brinco el cual se hace más marcado con la temperatura y convergiendo a valores entre 3.9 a 7.1 Pa. Los valores de G'' incrementan convergiendo a valores entre 3.7 a 10.6 Pa siendo proporcionales a la temperatura, contrario a G' . Este comportamiento es catalogado como Tipo III asociándose a una débil sobrecarga en la deformación en donde los parámetros de creación y de pérdida son positivos, pero el parámetro de creación es más pequeño que el de pérdida, $a < b$, de acuerdo a las ecuaciones 2.49 y 2.50.

Esta respuesta es una característica notablemente robusta de materiales vidriosos suaves, e.g., emulsiones concentradas, suspensiones y esferas de hidrogel dispersas en agua. También se observa en soluciones poliméricas, e.g., soluciones de bloco-polímeros, soluciones poliméricas asociativas o soluciones de goma Xantana [6].

En el modelo de red (ver sección 2.1.4.1.), la sobrecarga, i.e., el máximo local de G'' , puede considerarse como resultado del equilibrio entre la formación y la destrucción de las uniones de la red. Específicamente, el máximo de G'' se asocia más a la creación que a la destrucción de la microestructura [6].

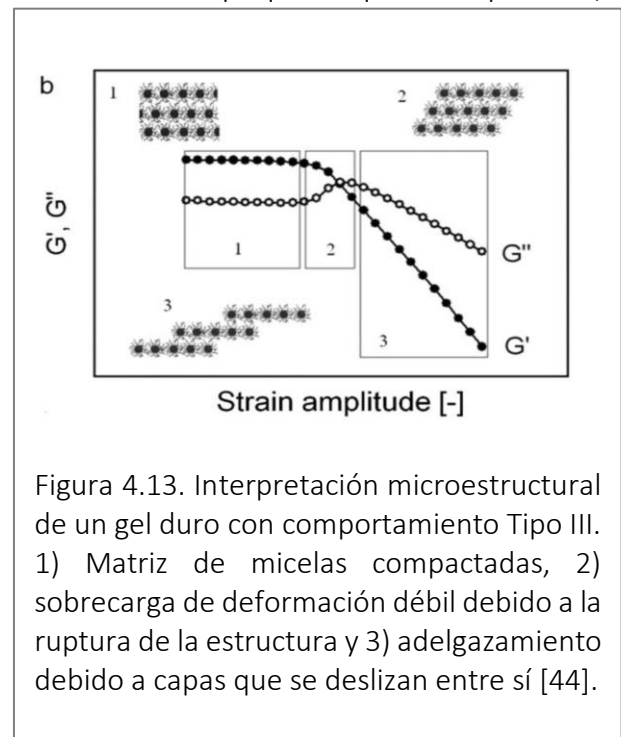


Figura 4.13. Interpretación microestructural de un gel duro con comportamiento Tipo III. 1) Matriz de micelas compactadas, 2) sobrecarga de deformación débil debido a la ruptura de la estructura y 3) adelgazamiento debido a capas que se deslizan entre sí [44].

Hyun y colaboradores [44] (2006) muestran la interpretación microestructural de un tribloque de polímero PEO-PPO-PEO sometido a altas deformaciones (Figura 4.13.). Comparando con esta interpretación, la sobrecarga en la deformación para las MT de NaSal/CTAB se debe a la alineación de las cadenas y a la ruptura de la estructura enredada (e isotrópica) por efecto de la deformación de corte. La alineación de las cadenas se mantiene de acuerdo a la Figura 4.13. ya que en la Figura 4.11. no se observa la zona 3 en donde se asociada al deslizamiento de las cadenas.

La contribución del tercer armónico es mayor a uno entre 200 a 300 % de γ para todas las temperaturas y las contribuciones máximas corresponde a la zona de sobrecarga en γ (Figura 4.14). En las curvas elásticas de Lissajous (Figura 4.15) la forma de lineal para γ entre 92.7 a 305 % indican un comportamiento elástico a 20 y 25 °C, y con el incremento en la temperatura la curva se vuelve más elipsoidal indicando un comportamiento viscoelástico. A deformaciones de 1000 % en las curvas, a excepción de 35 °C, el comportamiento es viscoelástico siendo más claro en las curvas viscosas de Lissajous (Figura 4.16) donde la forma elipsoidal está mayor definida.

La deformación de las curvas de Lissajous se da de forma suave y las relaciones entre los armónicos 3º:5º:7º en su valor máximo (Figura 4.14.), para las temperaturas de 20, 25, 30 y 35 °C, son 1:0.25:0.01, 1:0.25:0.01, 1:0.32:0.02 y 1:0.21:0.0, respectivamente. Las relaciones anteriores señalan una contribución mayoritaria del 3º armónico y de ahí que la deformación no sea tan drástica con respecto a $R = 4$. Además, la relación entre los máximos para el tercer armónico para ambas relaciones R (3º ($R = 4$):3º ($R = 2$)) es de 1:2.38, 1:2.04, 1:1.56 para las temperaturas de 20, 25 y 30 °C, respectivamente, mostrando así que la deformación en la respuesta sinusoidal es mayor con $R = 4$ coincidiendo con el hecho de que existe una mayor sobrecarga en los módulos G' y G'' .

A 35 °C la contribución de los armónicos 5º y 7º son notablemente mayores para $\gamma = 1000$ %, exhibiendo una *alta no linealidad* respecto a temperaturas inferiores. Como se discutirá en breve, a 35 °C y a deformaciones relativamente altas el flujo muestra inestabilidades y puede estar correlacionado con la alta no linealidad presentada en su viscoelasticidad.

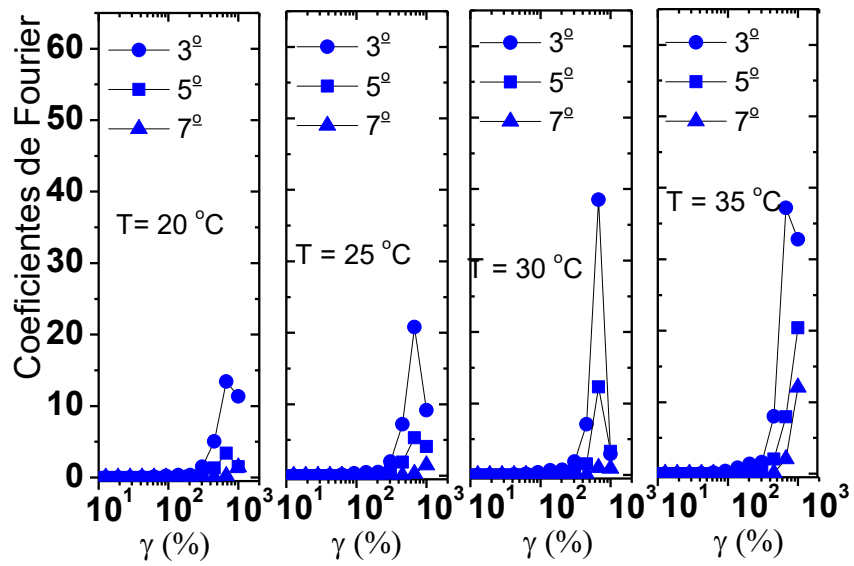
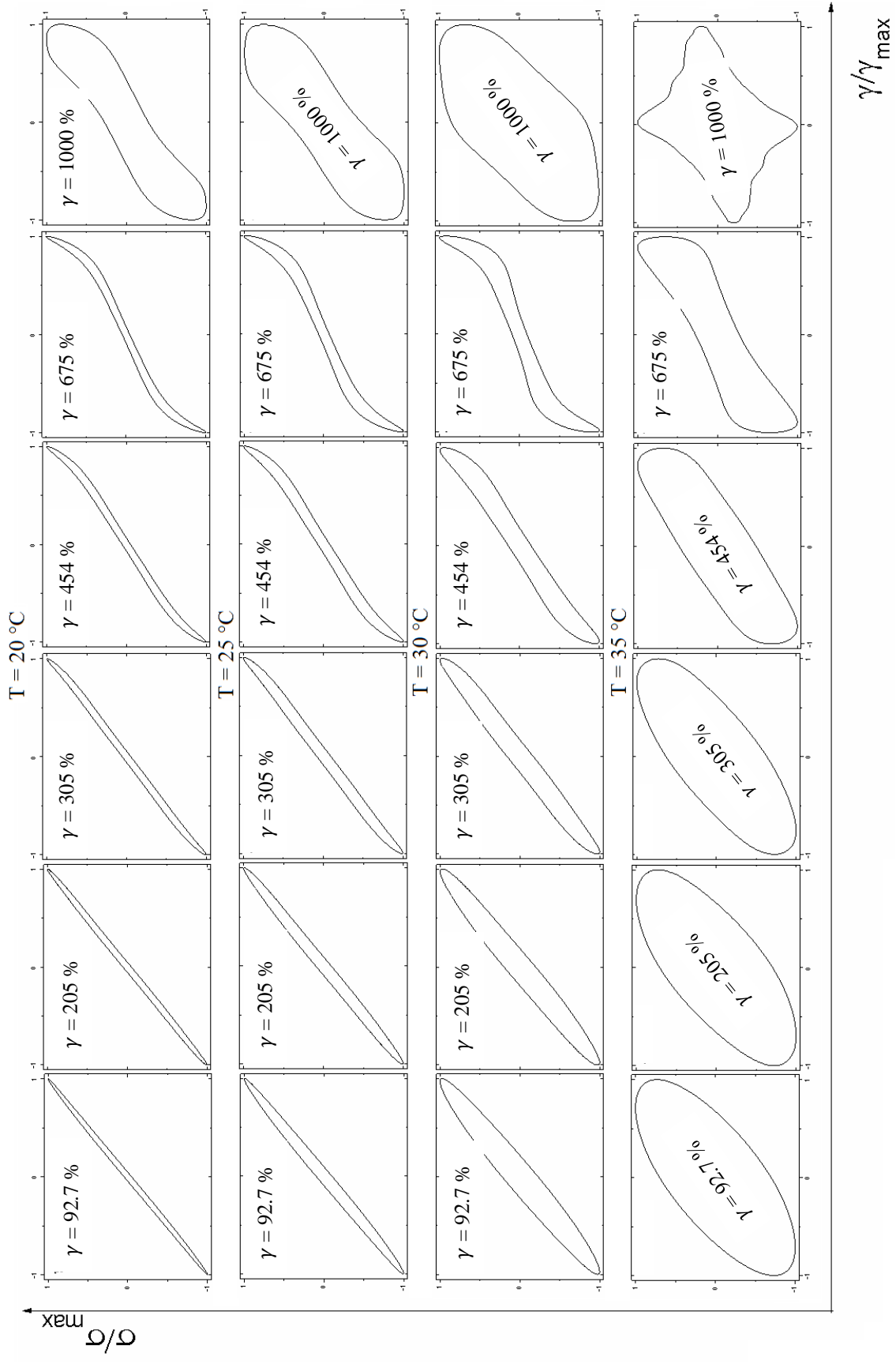
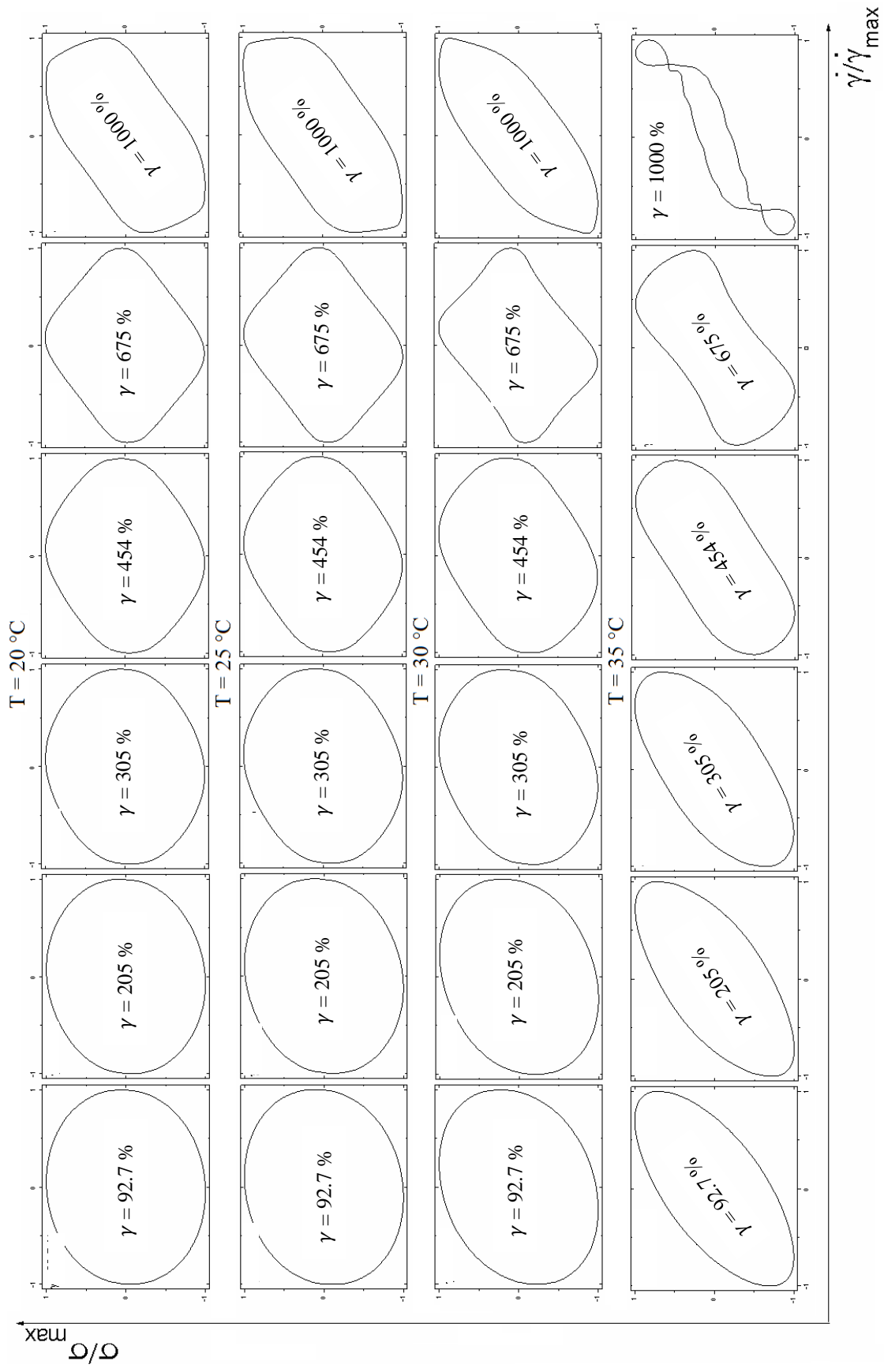


Figura 4.14. Coeficientes de Fourier para los armónicos impares superiores en función de la deformación para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M a distintas temperaturas.



4.15. Curvas de Lissajous en la representación γ vs σ para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M a distintas temperaturas. Las curvas de Lissajous normalizadas a deformaciones menores a 92.7 % tienen la misma forma que las mostradas a la deformación más baja.



4.16. Curvas de Lissajous en la representación $\dot{\gamma}$ vs σ para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[\text{CTAB}] = 0.1\text{ M}$ a distintas temperaturas

Las curvas de Lissajous normalizadas a deformaciones menores a 92.7 % tienen la misma forma que las mostradas a la deformación más baja

4.3.3 Comportamiento al flujo

En la Figura 4.17. se muestran las curvas de flujo obtenidas en dos distintas geometrías y girando ambos motores (ver Tabla 4.2) en un intervalo de temperaturas de 20 a 40 °C y fuera del estado estacionario en donde, como se discutirá posteriormente, la curva de flujo depende del tiempo de medición. En un intervalo de temperaturas de 20 a 35 °C se aprecia la meseta en el esfuerzo que caracteriza la formación de bandas (sección 1.1.5).

Una primera observación es la diferencia de las curvas de flujo obtenidas con las geometrías de TC y CP en donde se presenta el fenómeno de bandeo. Las discrepancias en las curvas de flujo se acentúan más para todas las temperaturas y a 40 °C no presentan bandeo ni dependencia del cilindro que se gira, este comportamiento es el mismo que para $R = 4$.

Una diferencia sutil del flujo en las geometrías TC y CP es el perfil de velocidades. En la geometría de CP el perfil es lineal, $v_\theta = \Omega r \frac{\pi/2 - \theta}{\beta}$, y para TC es hiperbólico,

$v_\theta = \left(\frac{\Omega_i - \Omega_o}{1 - \Phi^2} \right) (-\Phi^2 r + R_i^2 / r)$ con $\Phi \equiv R_i / R_o$. Divoux y colaboradores [70] muestran muy pequeñas discrepancias, respecto a las mostradas en este trabajo, en las curvas de flujo para MT que presentan formación de bandas en una geometría de TC y CP. Estos autores señalan que en TC la curvatura empuja el flujo de bandas para comprender solo dos, con la banda paranemática siempre cerca del cilindro que se rota. Por el contrario, para un flujo en CP puede haber dos, tres o incluso más bandas y su ubicación es más variable [47], afectando de forma significativa el esfuerzo en la meseta. Sin embargo, debido a que $R_i^2 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ y $\Phi = 0.85$, puede considerarse que en TC, al igual que CP, el perfil es lineal descartando esta posibilidad atribuyéndose la diferencia al comportamiento complejo del fluido que, como se discutirá posteriormente, se atribuye al multibandeo.

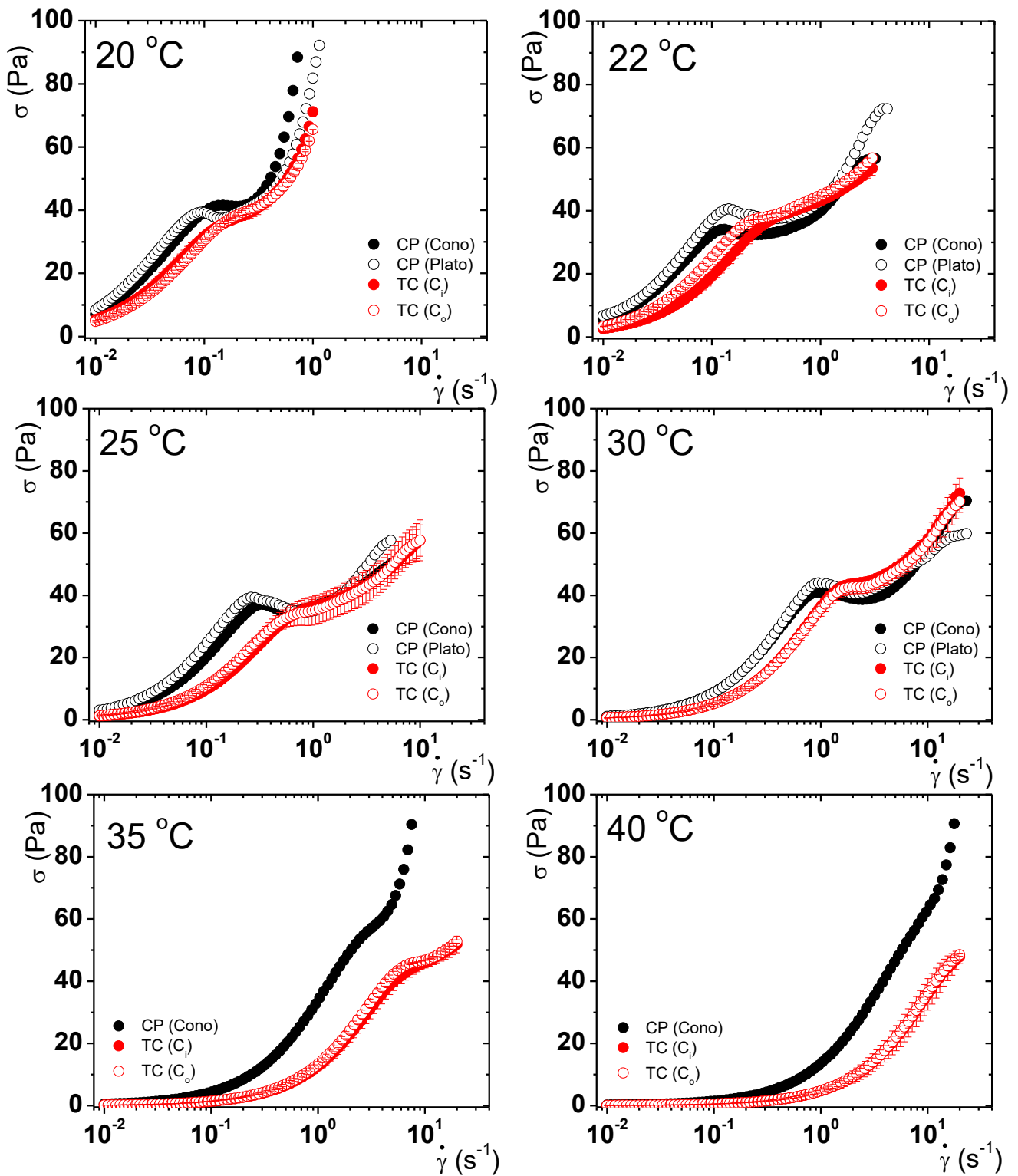


Figura 4.17. Esfuerzo en función de la razón de corte para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M para distintas temperaturas. y a tiempos cortos de medición. Las mediciones se realizaron en una geometría de Cono - Plato y de Taylor – Cuette.

La curva de flujo en una geometría de CP, y entre 20 a 30 °C, aparentemente depende si se gira el cono o el plato notándose más a 20 y 22 °C, siendo mayor el esfuerzo cuando se gira el cono. Delgado y colaboradores [5] reportan, para el mismo experimento realizado con una geometría de TC y midiendo el torque con el cilindro interno, diferencia del esfuerzo en la meseta siendo mayor cuando se gira el cilindro interno. Realizando el mismo experimento en una geometría de TC, en un inicio, se encontró la misma dependencia del cilindro que se rota. Sin embargo, al realizar las repeticiones no se encuentra diferencia significativa con el cilindro que se rota (las barras de error se superponen) para todas las temperaturas a excepción de 25 °C. Hasta el momento, es posible concluir que el sistema no es reproducible, respecto a $R = 4$, y que el flujo es no homogéneo a partir de $\dot{\gamma} \geq 1$.

Para comprender mejor el sistema se realizaron ciclos tixotrópicos con reología mecánica y óptica, a distintos tiempos de medición, observando la diferencia entre en el estado no estacionario y estacionario. En la reología mecánica se hace referencia a la relación entre el tiempo de relajación y el tiempo de medición del último punto de la rampa de velocidades definido como:

$$t \equiv \frac{\tau_R}{t_{\text{medición}}} \quad (4.2)$$

El esfuerzo medido en los ciclos de tixotrópicos entre 20 a 35 °C (Figura 4.18.) difiere en la subida y en la baja de la rampa de velocidades. Se presenta una alta histéresis para temperaturas de 20 a 30 °C además, de presentar inestabilidades al inicio de la bajada de la rampa de $\dot{\gamma}$. Las inestabilidades son más pronunciadas conforme se aumenta la temperatura y en todos los casos $t \leq 0.5$. Las inestabilidades que se observan presentan un comportamiento sinusoidal, que se muestra de forma más clara en las Figuras 4-19 a 4.21, y estas se desvanecen conforme se disminuye $\dot{\gamma}$, matemáticamente se puede representar como $f(T)\text{sen}(1/\dot{\gamma})$ donde $f(T)$ es una amplitud que depende de la temperatura.

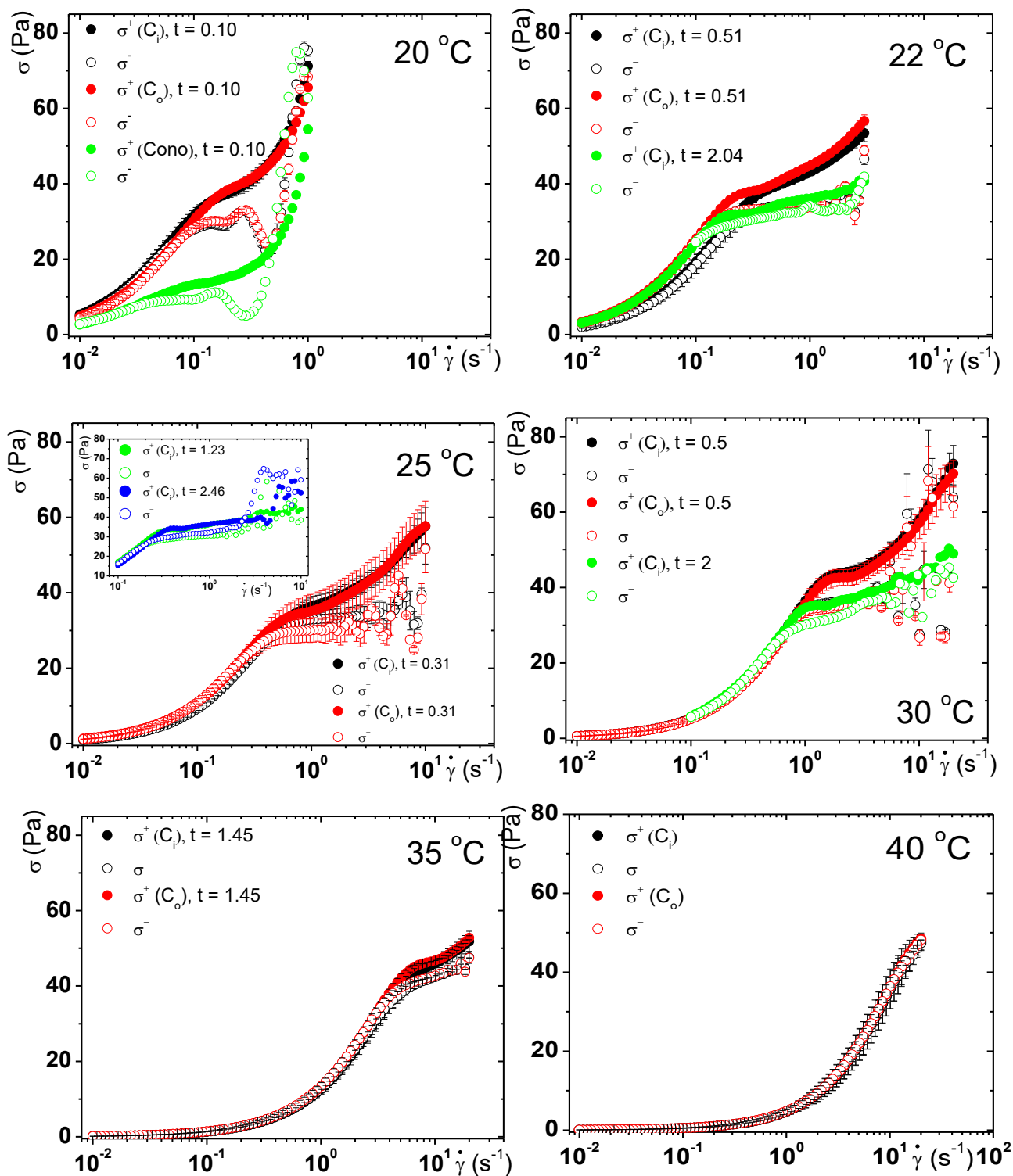


Figura 4.18. Ciclos de histéresis a tiempos cortos de medición para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M a distintas temperaturas. Todas las mediciones se realizaron en una geometría de Taylor – Couette a excepción de que se indique en Cono – Plato (CP). El torque mínimo medido es de ~ 0.07 mN·m que está por debajo del torque mínimo de rotación de 1 nN·m.

Mewis y Wagner [71] suponen, entre otras cosas, que el área encerrada en un ciclo tixotrópico depende de las condiciones de prueba, la historia previa al inicio del ensayo experimental y en la aceleración en la deformación de corte. Sin embargo, dado que en todos los casos se aplicó una deformación previa a razón de 0.01 s^{-1} durante 500 s se descartó la influencia de la historia previa al ensayo y la histéresis se asocia a la microestructura del material y los tiempos de medición.

En general, el esfuerzo en la bajada de la rampa de velocidades es menor respecto a la subida, asociando así un menor esfuerzo para lograr la misma deformación en el material. Lo anterior se puede asociar a la memoria adquirida por el material en la subida de la rampa de $\dot{\gamma}$ modificando la transición paranemática – isotrópica debido a la alineación previa de las cadenas. En las curvas a 22, 25 y 30 °C se muestra que a medida que aumenta t , las inestabilidades al final de la meseta disminuyen al igual que la histéresis y la meseta en σ se hace más plana. La meseta plana en el esfuerzo es reportada por Berret y colaboradores [45] para MT obtenidas a partir de cloruro de cetilpiridinio (CPCI) con NaSal a diferentes concentraciones de surfactante y en el estado estacionario.

En las siguientes imágenes (Figuras 4.19 a 4.21) se muestra la formación de bandas por reología óptica. Debido a las características del reómetro óptico no fue posible definir una razón de cambio de $\dot{\gamma}$ respecto al tiempo, al contrario del reómetro mecánico, y la forma en que se tomaron las imágenes intentan reproducir el fenómeno de formación de bandas a tiempos cortos. Una primera impresión de la reología óptica es la dinámica de las bandas inducida por corte en forma de *bloque* (ver Figura 4.19), su evolución y reorganización en el tiempo. Este fenómeno fue observado, en el perfil de velocidades, por Casanellas y colaboradores [69] para MT de CPyCl:NaSal en una proporción de 100:60 mM.

En la Figura 4.19. se observa la formación de bandas entre $0.2 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 3 \text{ s}^{-1}$ a 22 °C, sin embargo, el fenómeno óptico se observó a partir de $\dot{\gamma} = 0.68 \text{ s}^{-1}$ en donde la dispersión de luz es suficiente para diferenciar la fase paranemática. A razones de corte mayores a 2.90 s^{-1} se nota la formación de múltiples bandas, o multibandeo, las cuales fluctúan en el tiempo. En la bajada de la rampa de $\dot{\gamma}$ las fluctuaciones en σ^- ocurren de forma sinusoidal hasta un valor de $\dot{\gamma} = 1-6 \text{ s}^{-1}$, y a partir de este valor la meseta es plana. El ciclo tixotrópico muestra que en el intervalo de $\dot{\gamma}$ en donde ocurren las fluctuaciones del multibandeo supone una

dependencia de la memoria adquirida ya que su dinámica difiere en la subida y en la bajada de $\dot{\gamma}$.

A 25 °C la formación de bandas ocurre entre $0.4 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 10 \text{ s}^{-1}$ y el multibandeo en la subida de $\dot{\gamma}$ empieza a partir de 4.57 s^{-1} (Figura 4.20.). La amplitud de las fluctuaciones en σ^- es mayor y la meseta en el esfuerzo es plana para $\dot{\gamma} < 1.8 \text{ s}^{-1}$. Es interesante notar que, en la bajada de la rampa de velocidades, la banda paranemática se estaciona a la mitad de la brecha y esta se difumina conforme decrece $\dot{\gamma}$. Las fluctuaciones del multibandeo con el tiempo y su localización promedio a la mitad de la brecha sugiere una explicación de la curva constitutiva experimental; las bandas paranemáticas fluctúan (en su movimiento) armónicamente en el cilindro interno y con ello fluctuaciones en el esfuerzo asociado al transductor del torque.

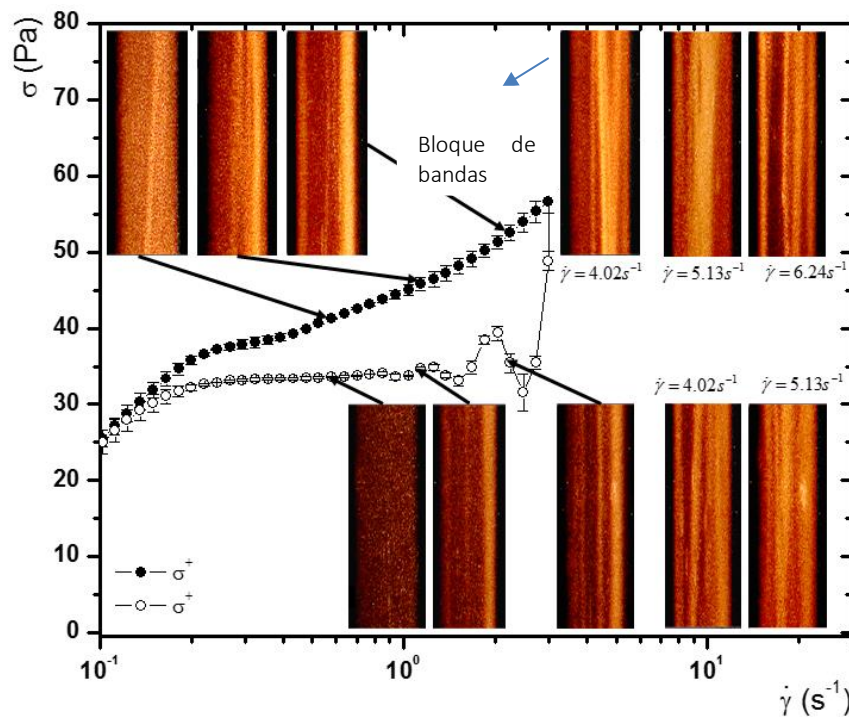


Figura 4.19. Visualización de bandas para NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$ a $22 \text{ }^\circ\text{C}$, a tiempos cortos de medición con $t = 0.51$. Para σ^+ : $\dot{\gamma} = 0.68, 1.79, 2.90$ y 4.02 s^{-1} , y σ^- : $\dot{\gamma} = 2.90, 1.79$ y 0.68 s^{-1} . Las líneas continuas son una guía.

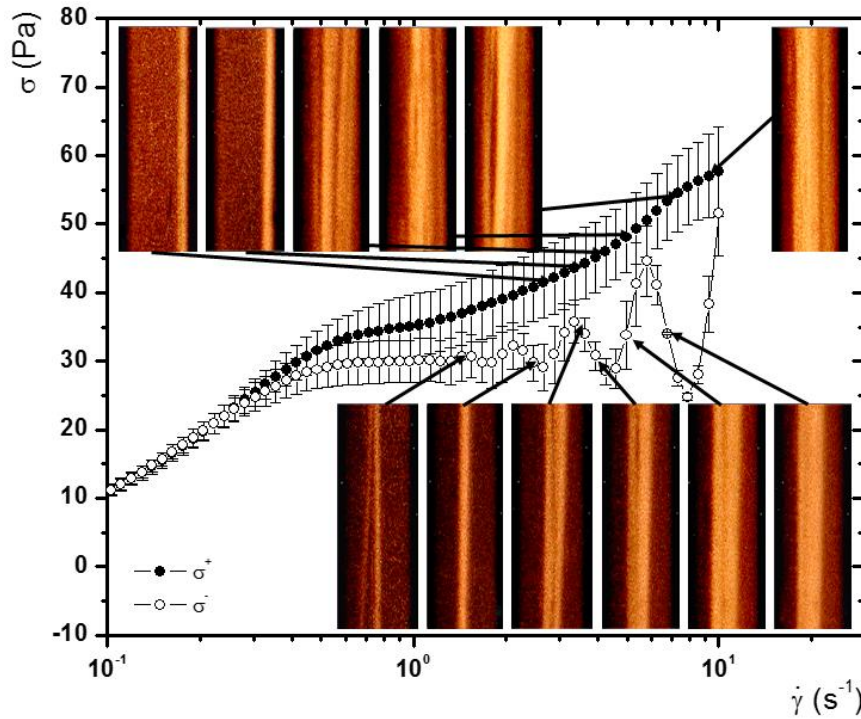


Figura 4.20. Visualización de bandas para una disolución NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M a 25 °C a tiempos cortos de medición con $t = 0.31$. Para σ^+ : $\dot{\gamma} = 2.90, 3.46, 4.57, 5.68, 7.35$ y 8.46 s^{-1} , y σ^- : $\dot{\gamma} = 6.79, 5.68, 4.57, 3.46, 2.90$ y 1.79 s^{-1} . Las líneas continuas son guía.

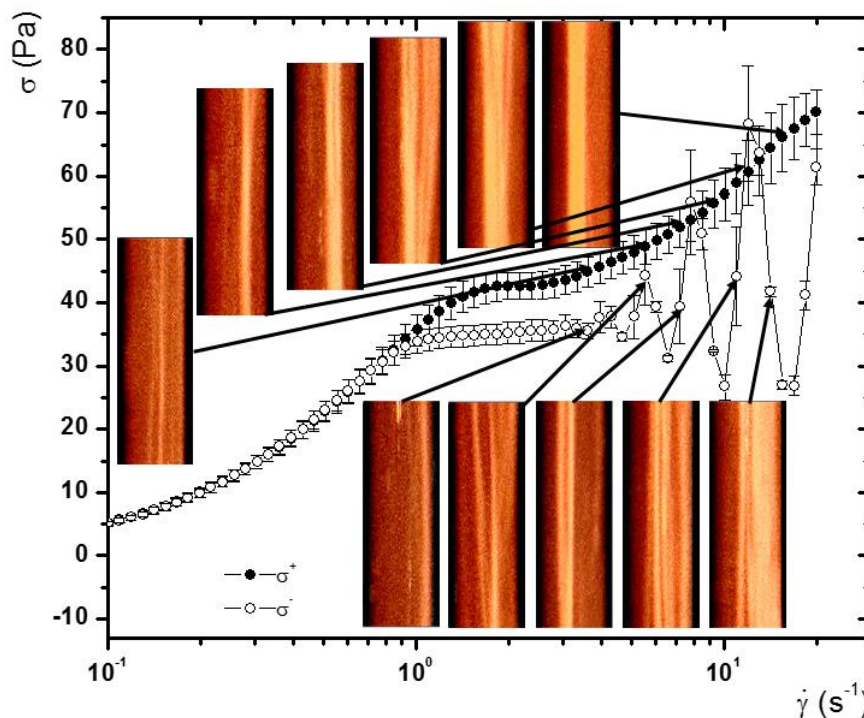


Figura 4.21. Visualización de bandas para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M a 30 °C a tiempos cortos de medición con $t = 0.5$. Para σ^+ : $\dot{\gamma} = 4.02, 6.24, 8.46, 10.64, 12.91$ y 14.03 s^{-1} , y σ^- : $\dot{\gamma} = 12.91, 10.69, 8.46, 6.79$ y 4.02 s^{-1} . Las líneas continuas son una guía.

A 30 °C (Figura 4.21.) el bandeo ocurre en $1.3 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 20 \text{ s}^{-1}$ y las fluctuaciones sinusoidales en σ^- ocurre para valores mayores a $\dot{\gamma} = 6.79 \text{ s}^{-1}$. La amplitud es mayor respecto a las dos temperaturas anteriores y la localización de las bandas paranemáticas no se encuentran, en promedio, a la mitad de la brecha. Sin embargo, se presentan fluctuaciones en el tiempo que se reflejan en la forma de σ^- . Las barras de error en la zona de inestabilidades son notablemente mayores que en sus símiles lo cual, de acuerdo a la reología óptica, se deben a un mayor dinamismo en el movimiento de las bandas

Como se mencionó anteriormente, en la Figura 4.18 se observa que para $t \geq 2$ (a 22 a 30 °C) la meseta del esfuerzo se vuelve plana, la histéresis disminuye notablemente y no se observan inestabilidades al inicio de la bajada en la rampa de velocidades. Por ello, para obtener el estado estacionario se tomó $t = 10$ para todas las temperaturas de trabajo.

En la Figura 4.22 se presentan los ciclos tixotrópicos para una geometría de TC, girando el cilindro interno ó externo y en el estado estacionario. Conforme se incrementa la temperatura la histéresis disminuye y el material adquiere menor memoria con la deformación. Esto concuerda con la disminución en los tiempos de relajación, que de acuerdo a la discusión de la sección 4.3.2., se refleja en una disminución del enredamiento.

En los ciclos tixotrópicos se pueden apreciar tres zonas; para $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$ se encuentra la fase isotrópica, para $\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_2$ la coexistencia de la fase isotrópica – paranemática y para $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_2$ la fase totalmente paranemática. A partir de 22 °C las barras de error en el esfuerzo incrementan notablemente para valores mayores a $\dot{\gamma}_2$ interpretándose como fluctuaciones. En las Figuras 4.23, 4.24, 4.25 y 4.26 se muestra la reometría óptica para las temperaturas de 22, 25, 30 y 35 °C, respectivamente. Cada imagen se tomó con al menos 30 min a una razón de corte constante considerándose como un tiempo largo de medición. No fue posible observar ópticamente las fluctuaciones en la zona totalmente paranemática para temperaturas menores a 25 °C.

En un intervalo de 22 a 30 °C se observa el multibandeo donde el bloque de bandas se localiza cerca del cilindro externo, moviéndose entre la brecha, y creciendo en dirección al gradiente de velocidades. A velocidades de $\dot{\gamma} \approx \dot{\gamma}_2$ el bandeo se vuelve más intenso y dinámico con la fase paranemática ocupando parcialmente toda la brecha y fluctuaciones en el esfuerzo. Para

valores más altos de $\dot{\gamma}$ el fluido empieza a desbordarse de la geometría (en el reómetro óptico) violando la condición de adherencia e incrementado las fluctuaciones en σ . Con la descripción anterior puede pensarse que en la zona totalmente paranemática ocurren fluctuaciones en las velocidades de las múltiples bandas y estas resbalan entre ellas y con las paredes de los cilindros. Yamamoto y colaboradores [68] reportan fluctuaciones periódicas en las velocidades y movimiento en la interfaz de la banda para la misma relación de NaSal/CTAB con [CTAB] = 0.03 M, reafirmando de esta forma la descripción dada.

A 35 °C el multibandeo es menos pronunciado al igual que su dinámica (mayor “bailoteo de las bandas”). Durante la transición isotrópica paranemática el bloque, en promedio, se mantiene estático y crece hacia al cilindro interno con el aumento de $\dot{\gamma}$. Una peculiaridad es que a partir de $\dot{\gamma} \approx 20 \text{ s}^{-1}$ se observan inestabilidades, similares a patrones celulares, que perturban a las bandas en dirección azimutal las cuales dispersan la luz de la misma forma que la fase isotrópica.

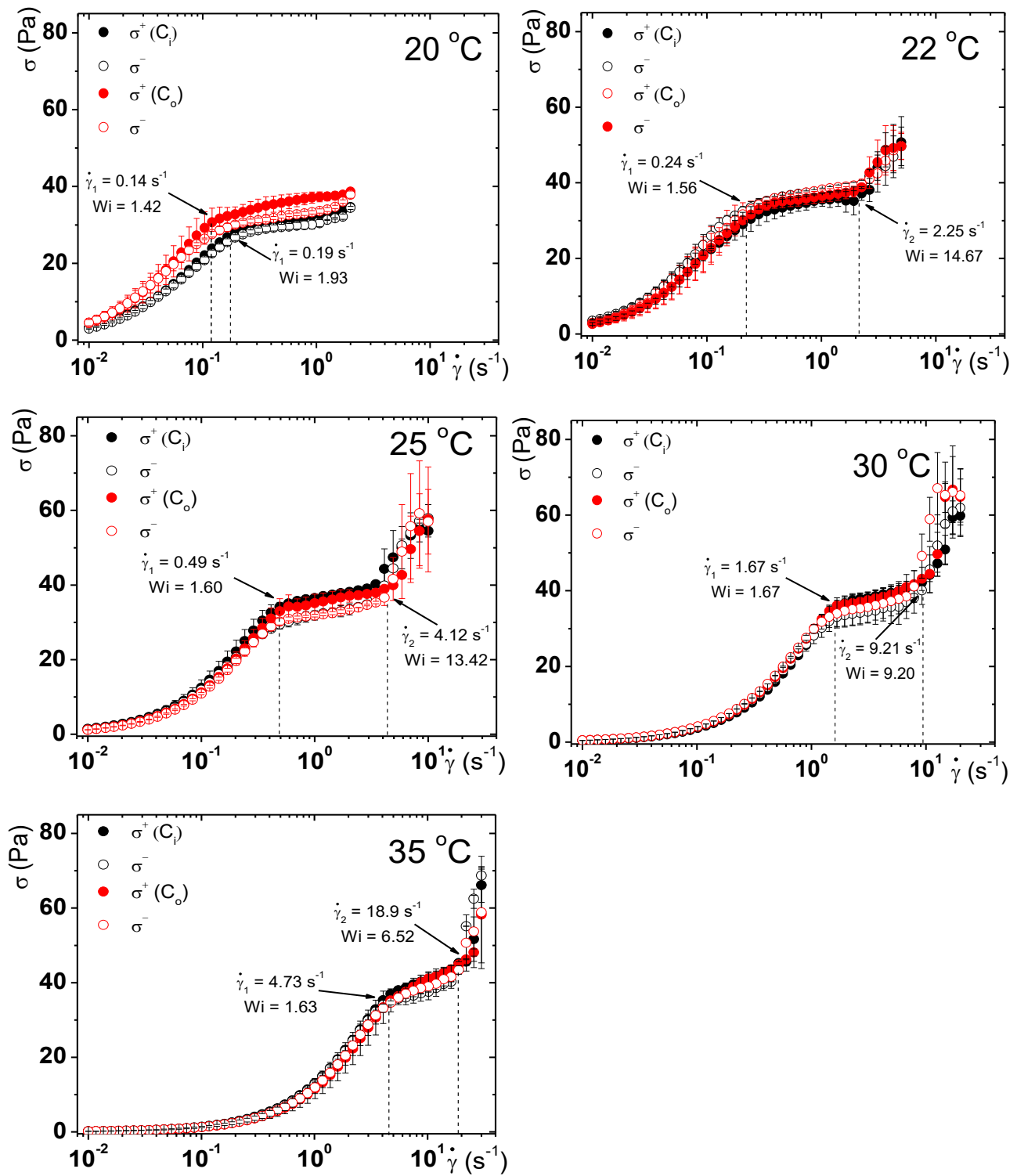


Figura 4.22. Ciclos de histéresis a tiempos largos de medición para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$ a distintas temperaturas. Todas las mediciones se realizaron en una geometría de Cilindros Concéntricos con $t = 10$. La gráfica a 40 °C no se muestra ya que le corresponde la gráfica encontrada en la Figura 4.18.

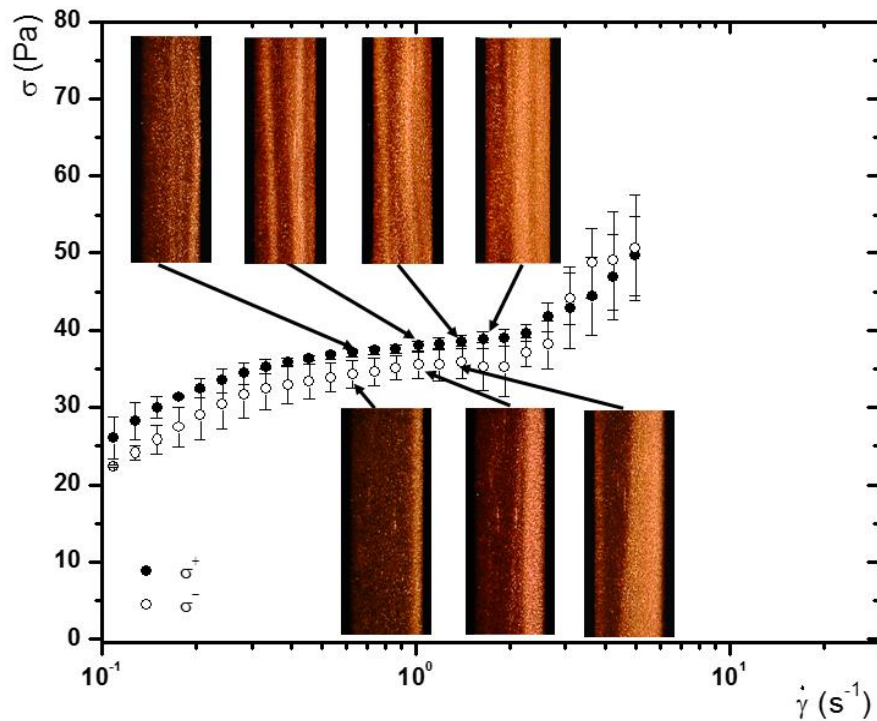


Figura 4.23. Visualización de bandas para NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M a 22 °C a tiempos largos de medición con $t = 10$. Para σ^+ : $\dot{\gamma} = 0.68, 1.24, 1.79$ y 2.13 s^{-1} , y σ^- : $\dot{\gamma} = 1.79, 1.24$ y 0.68 s^{-1} .

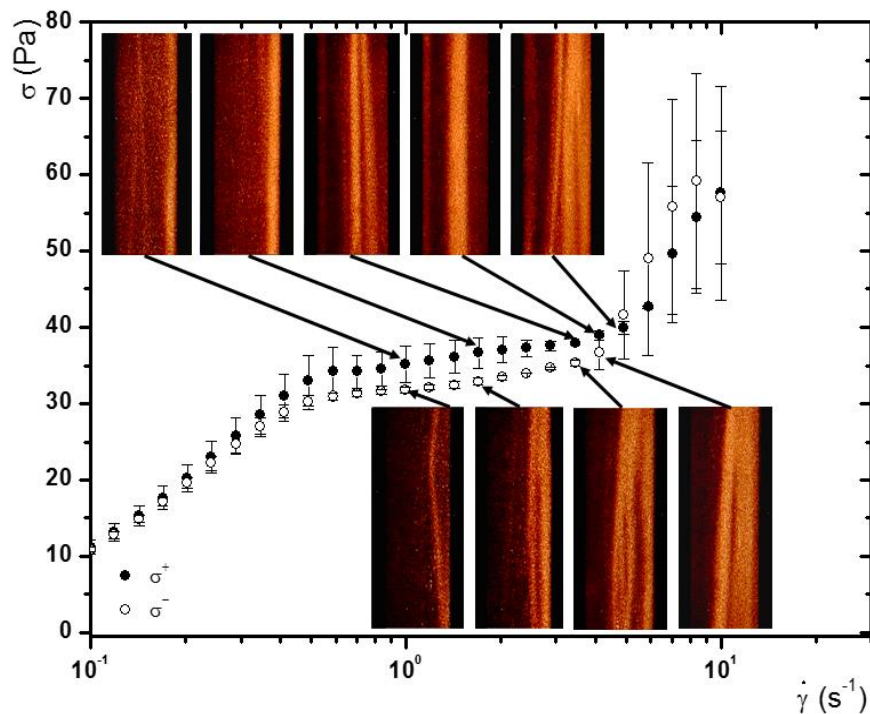


Figura 4.24. Visualización de bandas para NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M a 25 °C a tiempos largos de medición con $t = 10$. Para σ^+ : $\dot{\gamma} = 1.46, 2.24, 3.79, 4.57$ y 5.35 s^{-1} , y σ^- : $\dot{\gamma} = 4.57, 3.79, 2.24$ y 1.46 s^{-1} .

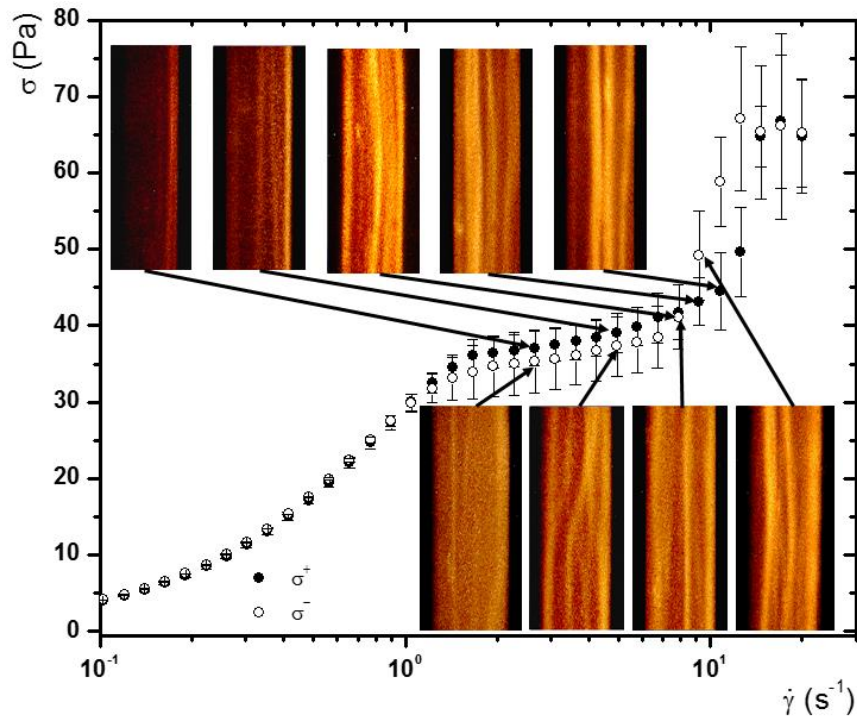


Figura 4.25. Visualización de bandas para NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M a 30 °C a tiempos largos de medición con $t = 10$. Para σ^+ : $\dot{\gamma} = 3.52, 5.91, 8.19, 10.52$ y 12.75 s^{-1} , y σ^- : $\dot{\gamma} = 10.52, 8.19$ y 5.91 s^{-1} .

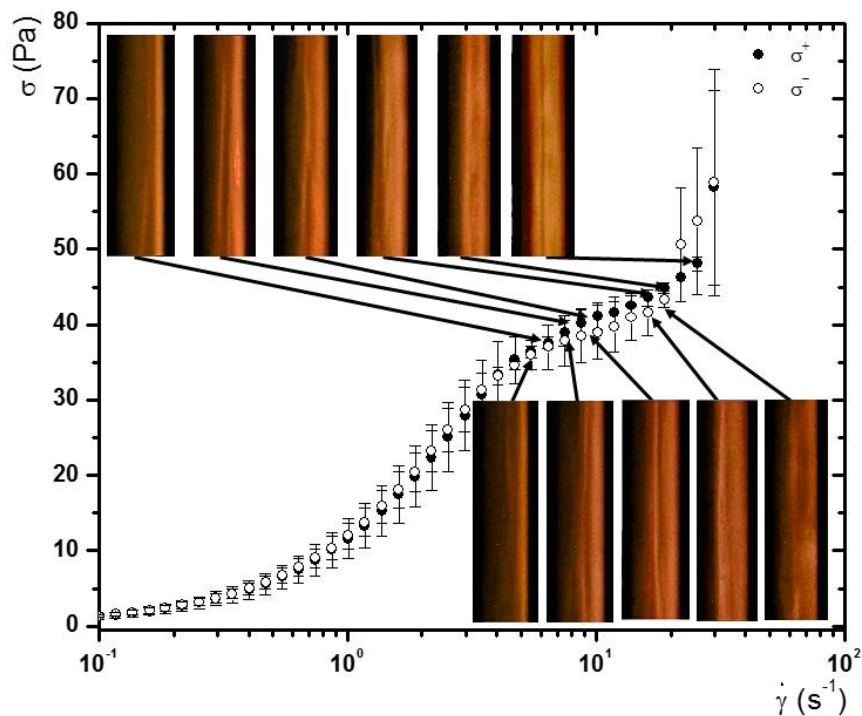


Figura 4.26. Visualización de bandas para NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M a 35 °C a tiempos largos de medición con $t = 10$. Para σ^+ : $\dot{\gamma} = 8.22, 12.33, 16.44, 20.56, 26.72$ y 30.83 s^{-1} , y σ^- : $\dot{\gamma} = 26.72, 20.56, 16.44, 12.33$ y 8.22 s^{-1} .

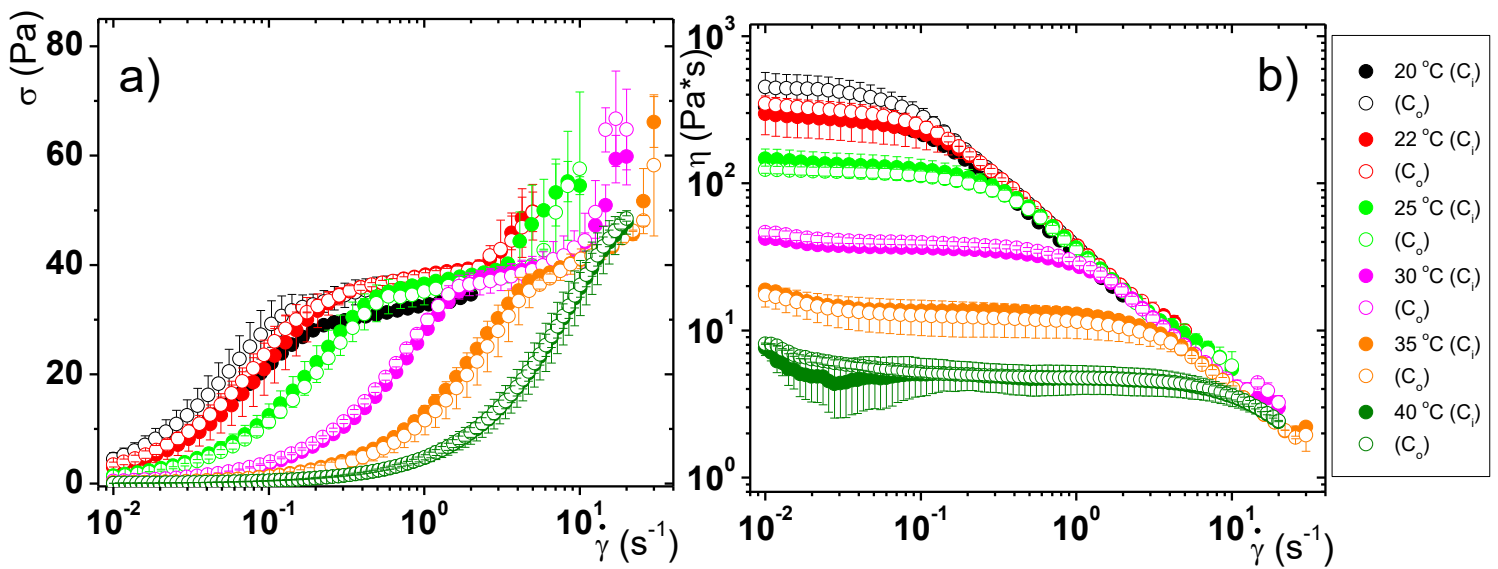


Figura 4.27. Curvas de flujo para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M para distintas temperaturas y a tiempos largos de medición. a) Esfuerzo en función de la razón de corte y b) viscosidad en función de la razón de corte. Todas las mediciones se realizaron en una geometría de Taylor – Couette.

En la Figura 4.27.a. se puede notar que las curvas de flujo son independientes del cilindro que se rota de 22 a 40 °C. A 20 °C si hay una dependencia, sin embargo, no es la misma que la exhibida en las geometrías TC y CP (a tiempos largos de medición) y la reportada por Delgado y colaboradores [5]. Extrapolando el comportamiento del multibandeo a 20 °C, es de esperarse menor reproducibilidad en la dinámica del bloque de bandas y que los efectos de deslizamiento y fluctuaciones en la velocidad influyan en mayor grado al esfuerzo, correspondiendo así con el bloque de velocidades variable obtenidos por Delgado y colaboradores [5] con velocimetría de luz dinámica.

Zhou y colaboradores [48] mediante el modelo de Vasquez-Cook-McKinley (VCM) estudiaron la transición de múltiples bandas inducidas por corte. Estos autores encontraron que la estructura de bandas observada por un flujo inercial, que consiste en dos bandas inducidas por corte, puede ser interrumpida resultando en la transición de tres ó cuatro bandas. El múltiple bandeado persiste a tiempos largos si el esfuerzo difusivo es cero y en caso contrario las bandas decaen de nuevo a un perfil de dos bandas. Reportan que hay una serie de

parámetros adimensionales y escalas de tiempo importantes que afectan este fenómeno y que a continuación se enlistan:

- i) El tiempo en que el esfuerzo es constante en las paredes; $a^{-1} = (\tau_R / t_{\text{medición}})^{-1}$.
- ii) La magnitud de los términos de inercia caracterizado por el inverso del número de elasticidad ($El^{-1} = (\tau_R / \tau_i)^{-1}$).
- iii) La velocidad en la pared ($Wi = \tau_R \cdot \dot{\gamma}$).

La interacción de los parámetros a^{-1} y El^{-1} se representa en la Figura 4.28 mostrando la proyección ortogonal de $Wi = Wi(El^{-1}, a^{-1}) = Cte$ correspondiendo a las zonas de múltiples bandas.

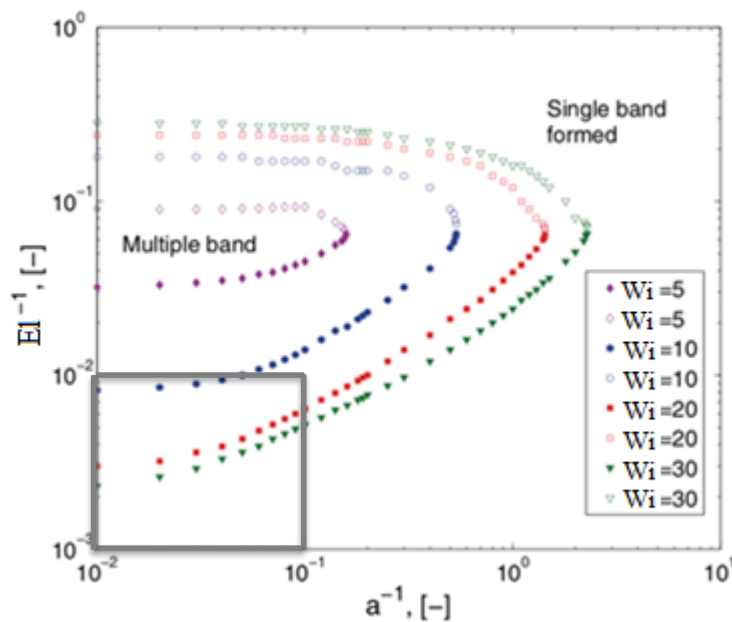


Figura 4.28. Proyección ortogonal de la superficie $Wi = Wi(El^{-1}, a^{-1})$ delineando las bandas múltiples modificada de [48].

Para comparar los resultados obtenidos en este trabajo con el contexto ofrecido por Zhou y colaboradores [48], podemos relacionar el parámetro $a = t = 10$ ($a^{-1} = 10^{-1}$). En las curvas maestras (Figura 4.29) para las temperaturas de 22 a 35 °C el bandeo ocurre entre $0.24 < Wi < 18.9$, con números de elasticidad relativamente altos (tomado de la Figura 4.30), $10^2 < El < 10^5$ ($10^{-5} < El^{-1} < 10^{-2}$) y cuyos valores son sensibles a la temperatura. Las cantidades anteriores

colocan el fenómeno de multibandeo en la zona enmarcada con gris en la Figura 4.28. coincidiendo con las predicciones del modelo VCM.

Por otro lado, el modelo DJS (sección 1.1.5.) predice una meseta pseudo plana para el esfuerzo cuando se considera un proceso difusivo y el acoplamiento del tensor de deformación micelar cuya forma, $\sigma^{(p)} = G_0 \mathbf{W}$, recuerda a la Ley de Hooke y con ello una alta elasticidad. Esta condición se mantiene para temperaturas entre 22 a 30 °C en las curvas maestras y considerando el hecho de que el multibandeo persistió por al menos 30 min, acorde con el modelo VCM, la difusión en estos casos no es importante. Como se mencionó anteriormente, a 35 °C el multibandeo ya no es tan marcado y en la curva maestra la meseta del esfuerzo presenta una pendiente positiva que, de acuerdo al modelo DJS, se debe a un proceso difusivo y a la acoplación del tensor de deformación micelar y el tiempo de relajación (con dependencia de la longitud media micelar). Además, considerando el acoplamiento de las múltiples bandas en dos, hecho observado experimentalmente, el modelo VMC muestra que el proceso difusivo si es relevante cuando la temperatura es de 35 °C.

Las inestabilidades observadas para $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_2$ (Figura 4.26 a $\dot{\gamma} = 26.72$ y 30.83 s^{-1}) pueden asociarse a una competición del proceso difusivo de las cadenas, la elasticidad del sistema (que disminuye en aproximadamente un orden de magnitud respecto a 30 °C debido a la disminución abrupta en la viscosidad) y el deslizamiento de las bandas y la pared (asociado a las inestabilidades en σ). La influencia de la difusión en el bandeo puede observarse a partir de los 32 °C (sub imagen de la Figura 4.29) ya que se presenta la misma pendiente de la meseta en σ que a 35 y 37 °C.

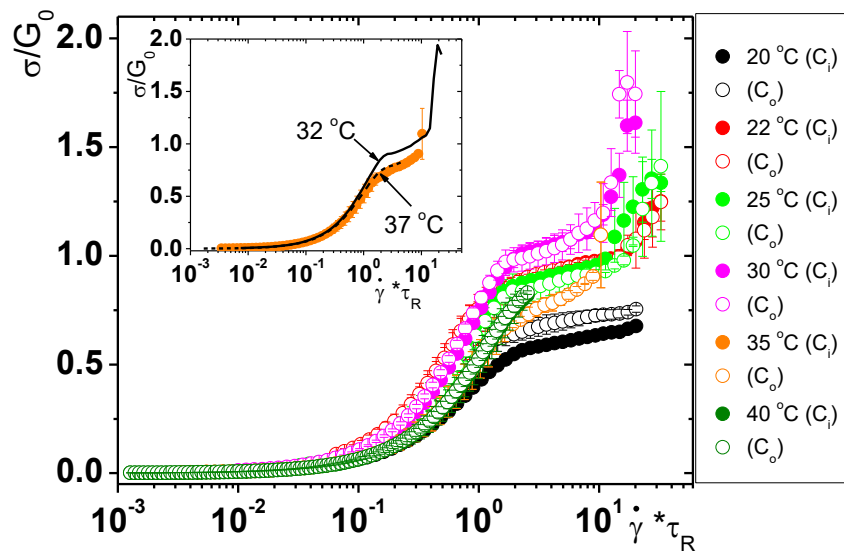


Figura 4.29. Diagrama maestro para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ y $[CTAB] = 0.1$ M para distintas temperaturas y en el estado estacionario. Todas las mediciones se realizaron en una geometría de Cilindros Concéntricos. En la sub imagen se muestra la curva maestra a 32 y 37 °C girando el cilindro interno y los parámetros G_0 y τ_R se interpolaron de la Figura 4.12.a.

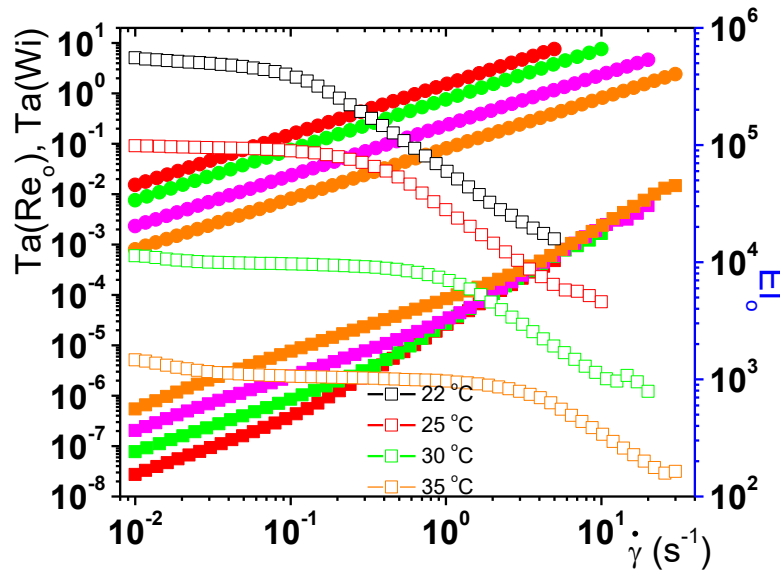


Figura 4.30. Análisis de inestabilidades para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 2$ a distintas temperaturas. $Ta(Re_o)$ se representan con cuadros rellenos, $Ta(Wi)$ con círculos rellenos y El_0 con cuadrados vacíos. Los cálculos de $Ta(Re_o)$, $Ta(Wi)$ y El_0 se realizaron para una geometría de Cilindros Concéntricos con un radio interno de 3.77 cm y un brecha de 2 mm.

4.4 Sistema NaNO₃/CTAB

La discusión del sistema NaNO₃/CTAB se presenta siguiendo el mismo hilo conductor que en las secciones anteriores. Se estudió un sistema en particular, [NaNO₃] = 0.405 M y [CTAB] = 0.3 M a 28 °C, con la finalidad de comparar con lo reportado por Lerouge y colaboradores [49] cuya única diferencia es que, respecto a este trabajo, se gira el cilindro interno en los experimentos de reología óptica.

Por otro lado, se presenta el estudio del sistema NaNO₃/CTAB con [NaNO₃] = 0.3 M a una temperatura de 30 °C y como parámetro de control la concentración de CTAB (0.1, 0.2 y 0.3 M). En los experimentos de reología óptica se estudian las inestabilidades en el flujo para [CTAB] = 0.1 M girando tanto el cilindro interno como externo, y como punto de partida el mismo estudio en agua.

4.4.1 Viscoelasticidad lineal y no lineal

El barrido de deformación se realizó de 0.01 a 1000 % a una $\omega = 3$ rad/s (Figura 4.31.a) para una disolución de NaNO₃/CTAB con [NaNO₃] = 0.3 M variando la concentración de surfactante en [CTAB] = 0.3, 0.2 y 0.1. La ZVL corresponde a deformaciones menores a ~ 60 % para todas las combinaciones y dentro de la ZVL se realizó el barrido de frecuencia de ~ 0.01 a 100 rad/s (Figura 4.31.b).

El barrido de frecuencia muestra un comportamiento Maxwelliano para todos los casos salvo cuando [NaNO₃] = 0.2 M y [CTAB] = 0.1 el cual aparentemente se ajusta a un comportamiento tipo Maxwell, sin embargo, no hay cruce entre los módulos G' y G'' con predominio en el comportamiento viscoso ($G'' > G'$) sugiriendo que la estructura mesoscópica del fluido no se asemeja a la de MT. La Figura 4.32.b. muestra la proporcionalidad de G_0 y τ_R con la concentración de surfactante estando de acuerdo con las relaciones $\tau_R \approx L\phi^{3/4} \approx \phi^{5/4}$ y $G_0 \approx \phi^{9/4}$.

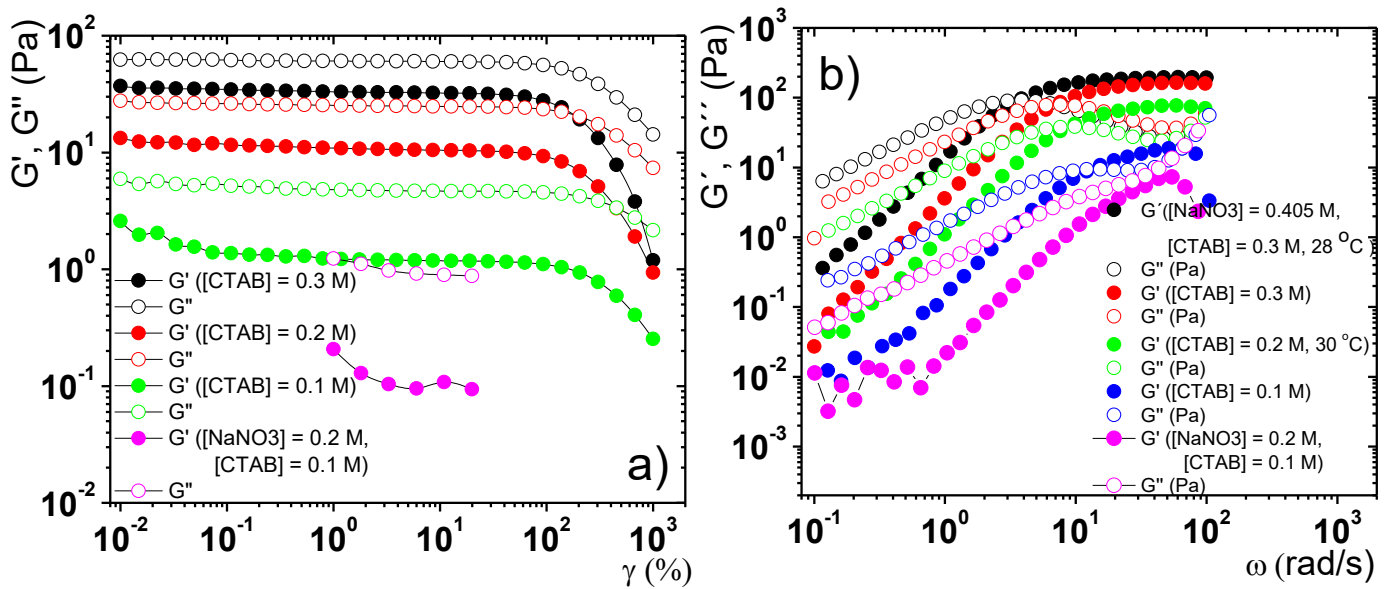


Figura 4.31. Espectro viscoelástico para disoluciones de $NaNO_3/CTAB$ variado la concentración de CTAB y/o $NaNO_3$ a $30^\circ C$ (salvo que se indique lo contrario). a) G' y G'' en función de la deformación de corte (con $\omega = 3$ rad/s) realizadas en CP y b) G' y G'' en función de la frecuencia dentro de la ZVL realizadas en TC. En la Figura 4.31. b la disminución de G' con la disminución de la temperatura se asocia un mayor carácter elástico asociado a un mayor tiempo de relajación. Además, para la disolución $[CTAB] = 0.1$ M y $[NaNO_3] = 0.2$ M el torque a frecuencia menores a 1 rad/s es de 7×10^{-6} mN·m que se acerca al valor mínimo de torque de oscilación (0.5 nN·m) asociándose estas inestabilidades a efectos inerciales.

En la representación Cole – Cole (Figura 4.32.a.) se verifica el comportamiento Maxwelliano a bajas frecuencias en todos los casos. A frecuencias medianas la curva empieza a desviarse del semicírculo a medida que disminuye la concentración de surfactante indicando la contribución de los modos de Rauss en la relajación de las cadenas. Zhou y colaboradores [48] reportan que la desviación del semicírculo en la representación Cole – Cole se debe a una disminución del enredamiento [18]. En la Tabla 4.5 se aprecia que el tamaño de malla disminuye con la concentración y dada la dependencia con el enredamiento se puede concluir que la longitud de contorno aumenta con la concentración de CTAB.

Tabla 4.5. Parámetros del modelo de Maxwell para NaNO₃/CTAB

Especificaciones	τ_R (s)	G_0 (Pa)	η_0 (Pa·s)	ξ (nm)
[NaNO ₃] = 0.405 M, [CTAB] = 0.3 M a 28 °C	0.278	181.681	50.507	60.7
[NaNO ₃] = 3, [CTAB] = 0.3 M a 30 °C	0.145	157.071	22.775	63.8
[NaNO ₃] = 3, [CTAB] = 0.2 M a 30 °C	0.112	76.709	8.591	81.0
[NaNO ₃] = 3, [CTAB] = 0.1 M a 30 °C	0.076	18.616	1.415	129.9

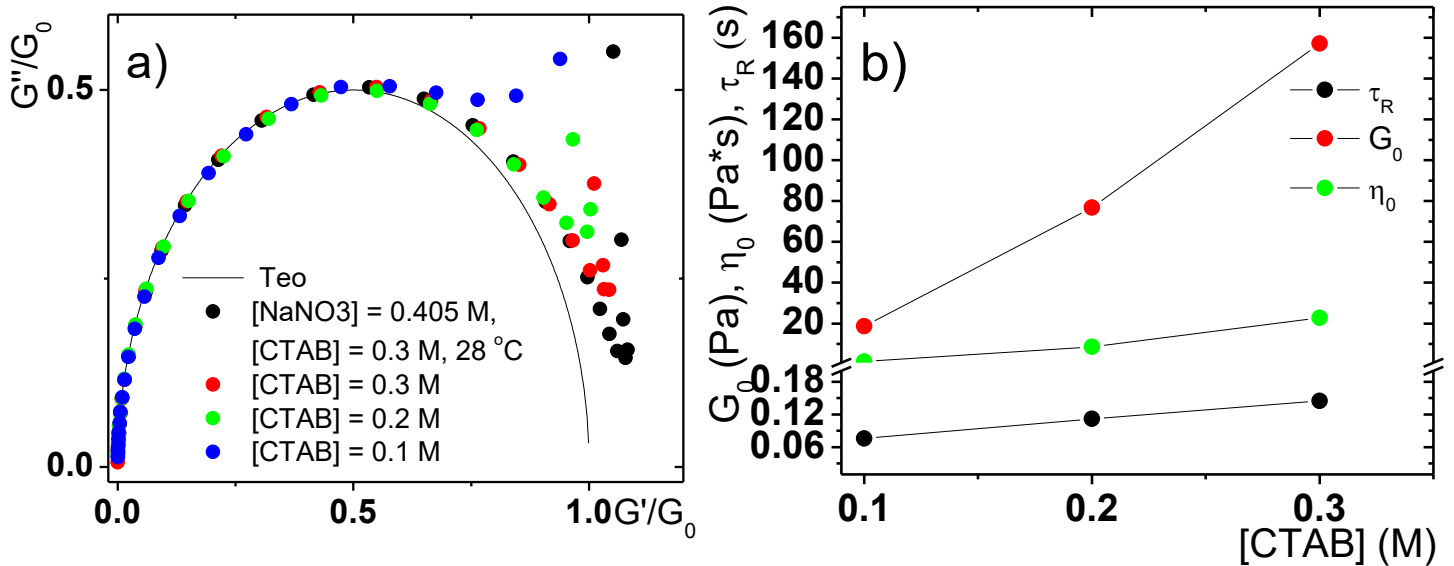


Figura 4.32. a) Parámetros del modelo de Maxwell y b) representación Cole – Cole. El sistema es NaNO₃/CTAB variando la concentración de CTAB a 30 °C, salvo que se indique lo contrario.

En la Figura 4.31.a, contrario a los espectros de deformación para NaSal/CTAB, $G'' > G'$ ya que a frecuencias menores a $\omega = 3$ rad/s el comportamiento viscoso predomina sobre el elástico (ver Figura 4.31.b.) lo cual se ve reflejado en la forma de las curvas de Lissajous (Figura. 4.34. y 4.35). En la Figura 4.31.a. se observa un decrecimiento monotono de G' y G'' para deformaciones mayores al 60 % y la disminución de los modulos ocurre con la misma velocidad para todas las concentraciones de CTAB. Este comportamiento se cataloga como Tipo I y se asocia a un adelgazamiento por deformación. Este adelgazamiento es observado en soluciones polimericas y polimeros fundidos [6] cuyo origen es la orientación o alineación de las cadenas a lo largo del flujo reduciendo la viscosidad en el material. En el modelo de red, el parámetro de creación es negativo ($a < 0$) y el de perdida positivo ($b > 0$) cuyas magnitudes incrementan con γ y su diferencia entre los modulos disminuye con la concentracion de CTAB y con ello un aumento en la contribución elástica.

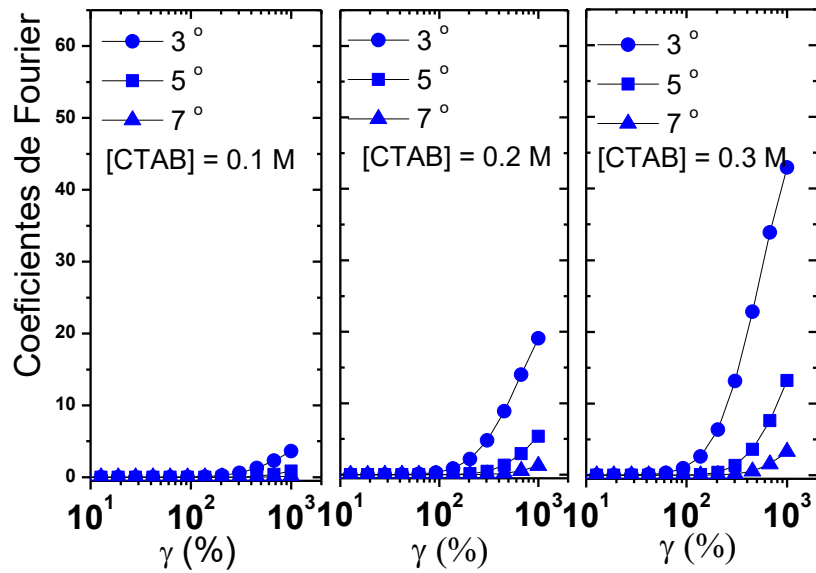


Figura 4.33. Coeficientes de Fourier para los armónicos impares superiores en función de la deformación para una disolución de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$ y CTAB a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

La contribución de los armónicos superiores aumenta con la deformación (Figura 4.33) y es proporcional con la concentración de surfactante. A una deformación de 1000 % las relaciones del tercer armónico son 1:5.27:11.86 para una concentración de CTAB de 0.1 M:0.2 M:0.3 M y las relaciones entre los armónicos $3^\circ:5^\circ:7^\circ$, para una deformación del 1000, % son: 1:0.23:0.04, 1:0.28:0.06 y 1:0.31:0.08 para una concentración de CTAB de 0.1 M, 0.2M y 0.3 M, respectivamente. Las relaciones anteriores indican que cuando $[\text{CTAB}] = 0.3 \text{ M}$ la deformación en la respuesta sinusoidal del esfuerzo ocurre más abruptamente, como se pueden apreciar en las curvas de Lissajous.

Como se verá en la siguiente sección, cuando $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$ el sistema no muestra bandeo mientras con $[\text{CTAB}] = 0.2$ y 0.3 si ocurre. Considerando los valores de los armónicos superiores para NaSal/CTAB con $R = 2$ (Figura 4.12) de 20 a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, la dependencia de los armónicos con γ es diferente, además, de una mayor complejidad en la deformación de las curvas de Lissajous respecto al sistema $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ (con bandeo). Estas diferencias en la respuesta viscoelástica pueden atribuirse a una mayor complejidad del enredamiento el cual es mayor para NaSal/CTAB con $R = 2$.

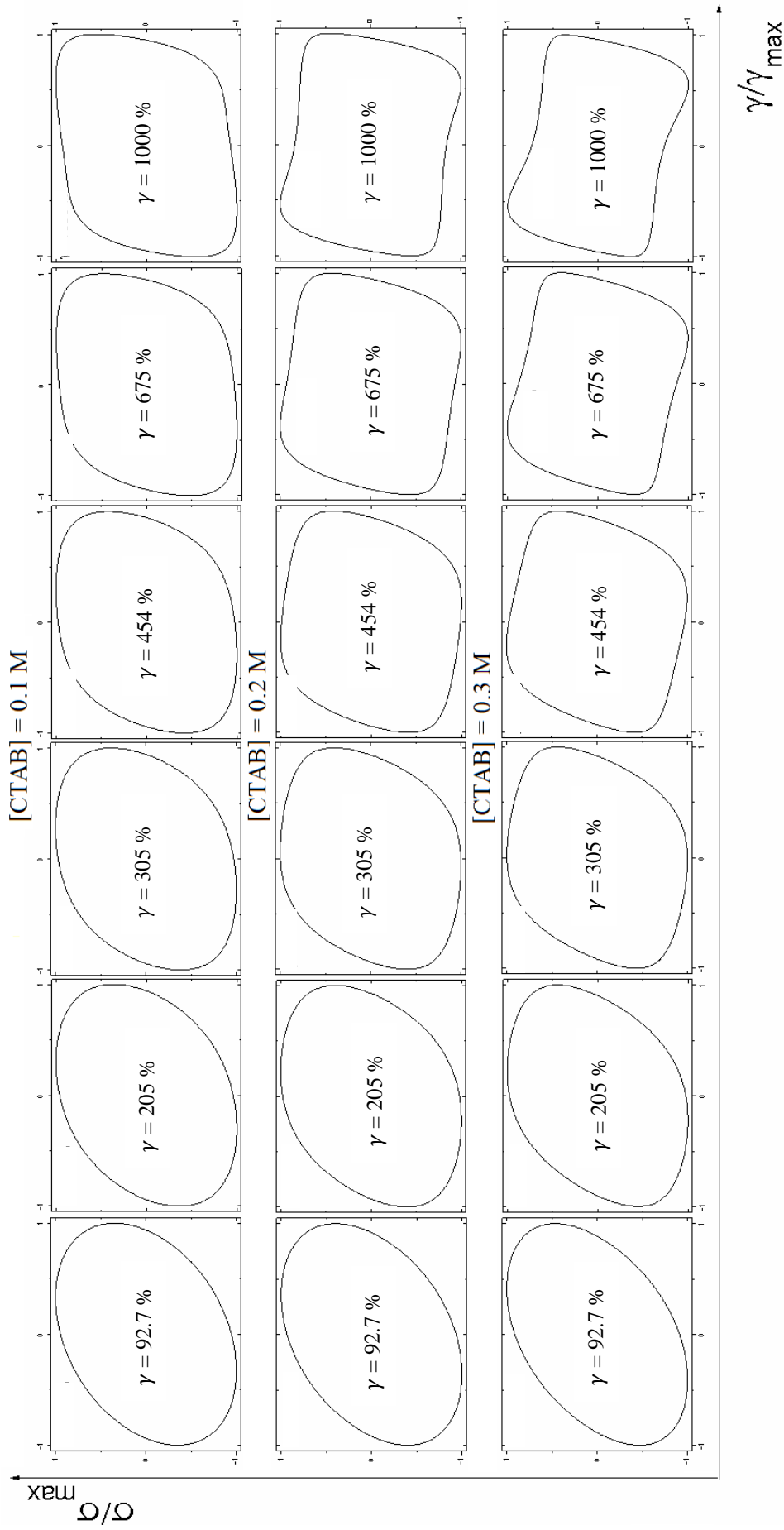
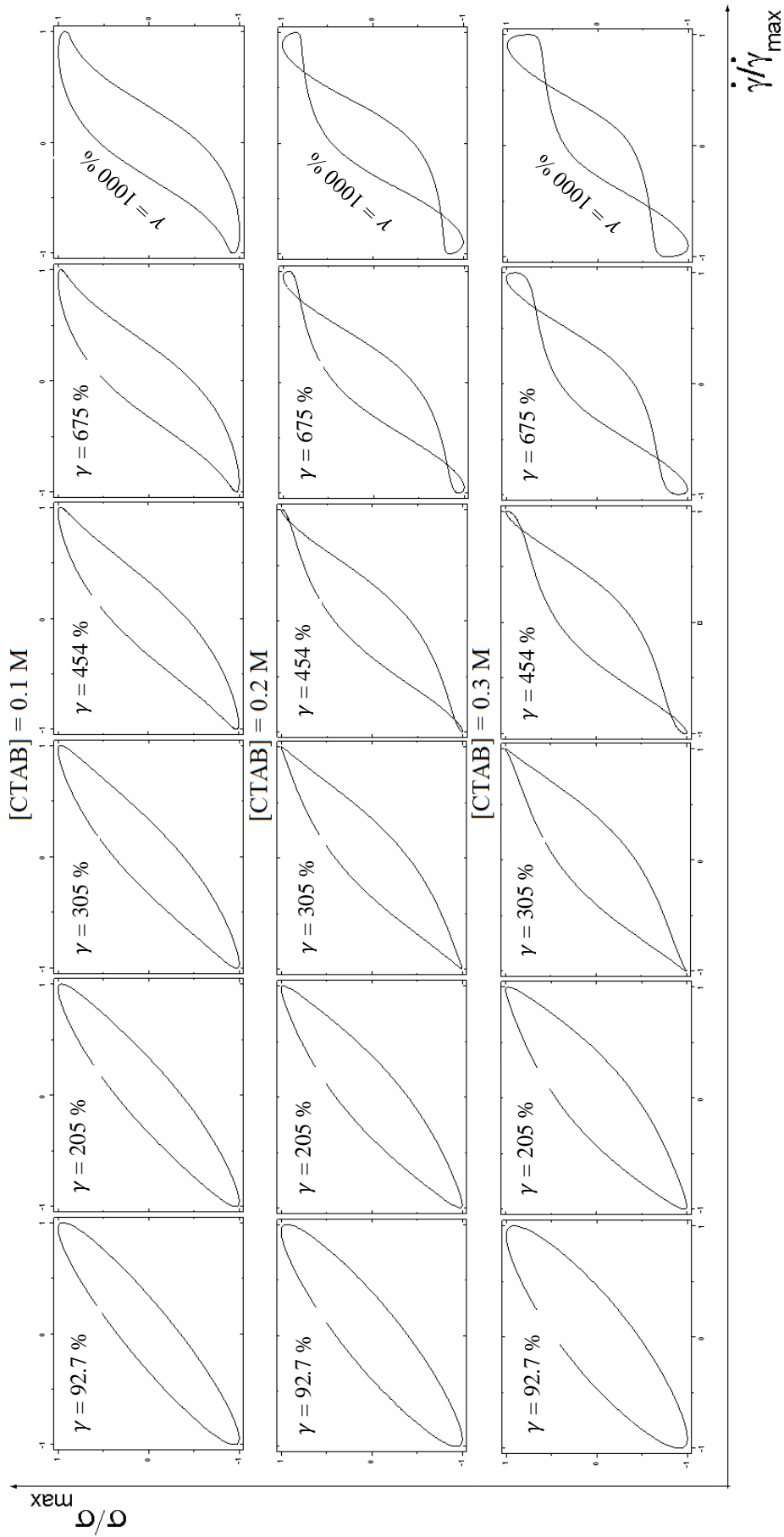


Figura 4.34. Curvas de Lissajous en la representación γ vs σ para una disolución de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$ y CTAB a 30°C .

Las curvas de Lissajous normalizadas a deformaciones menores a 92.7% tienen la misma forma que las mostradas a la deformación más baja



4.35. Curvas de Lissajous en la representación $\dot{\gamma}$ vs σ para una disolución de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$ y CTAB a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las curvas de Lissajous normalizadas a deformaciones menores a 92.7 % tienen la misma forma que las mostradas a la deformación más baja

4.4.2 Comportamiento al flujo

En la Figura 4.36. se muestra la curva de flujo obtenida en una geometría de TC girando el cilindro interno ó externo, así como las imágenes obtenidas en el reómetro óptico. La curva de flujo obtenida no depende del cilindro que se rota y presenta la misma forma que la reportada por Lerouge y colaboradores [49] donde encuentran que $\dot{\gamma}_1 = 4.4 \pm 0.4 \text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma}_2 = 97 \pm 5 \text{ s}^{-1}$, coincidiendo con los límites de la Figura 4.36.

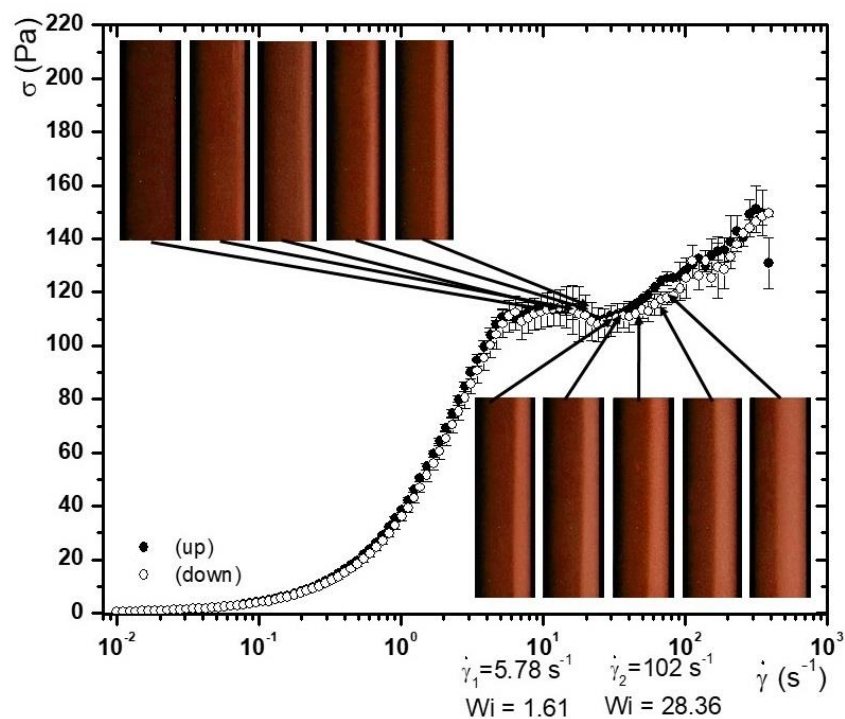


Figura 4.36. Visualización de bandas para NaNO₃/CTAB con [NaNO₃] = 0.405 M, [CTAB] = 0.3 M a 28 °C a tiempos largos de medición. Las imágenes corresponden a $\dot{\gamma} = 10.3, 18.5, 24.6, 30.8, 36.9, 49.2, 55.3, 61.5, 73.8$ y 79.9 s^{-1} .

La única diferencia entre ambos trabajos es la fenomenología del bandeo. En la Figura 4.36. el bandeo consiste en la coexistencia de dos bandas (isotrópica – paranemática) separadas por una interfaz totalmente plana y el crecimiento de la banda paranemática en dirección contraria al gradiente de velocidades. Esta fenomenología de formación de bandas se designará como *bando en el escenario simple*. En el trabajo de Lerouge y colaboradores [49]

la interfaz es ondulatoria como se muestra en la Figura 4.37.b. La ondulación empieza a formarse a partir de los 20 s de haber empezado el flujo a $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$ girando el cilindro interno.

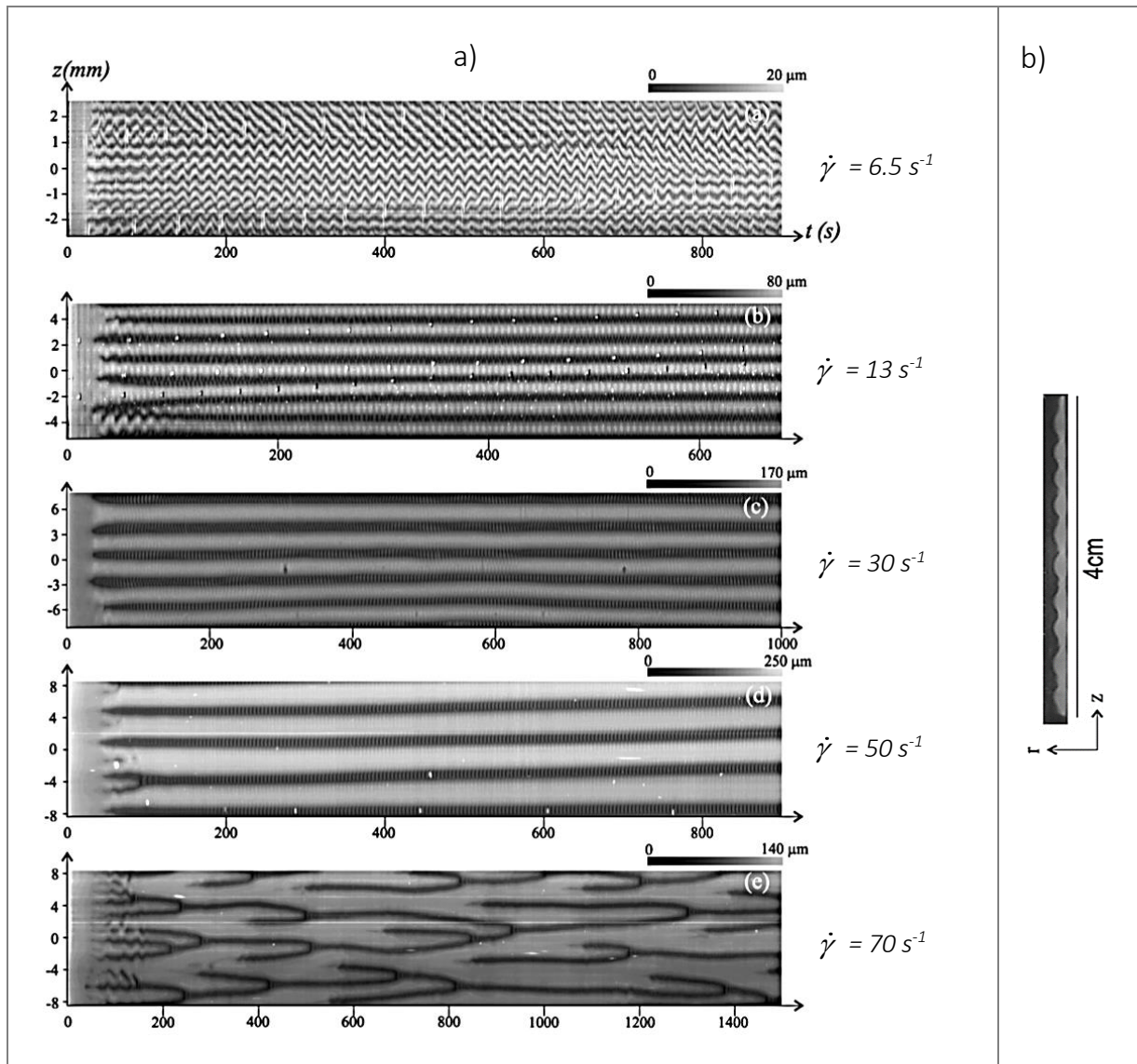


Figura 4.37. a) Vista frontal de la evolución espacio – temporal de la posición de la interface a través del brecha y b) vista a través de la brecha del fenómeno del bandeo después de 30 min de haber empezado el flujo a $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$. En ambos casos girando el cilindro interno en una geometría de TC para una disolución de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{NaNO}_3] = 0.405 \text{ M}$, $[\text{CTAB}] = 0.3 \text{ M}$ a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ [49]. Las imágenes de la izquierda se construyen con la alineación de la secuencia de franjas obtenidas a una $\dot{\gamma}$ constante de la misma forma que la Figura 1.8 [49]. .

En la Figura 4.37.a. la dinámica de la interfaz se vuelve más compleja a medida que aumenta $\dot{\gamma}$ y cuando $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$ el patrón en la interfaz se asemeja a las inestabilidades celulares de Taylor. Además, para $\dot{\gamma} \approx 30 - 92 \text{ s}^{-1}$ le corresponden $Ta(Wi) \approx 1.9 - 5.4$ los cuales son del orden del $Ta_c \approx 6$ para fluidos viscoelásticos [30], reforzando la hipótesis de que las ondulaciones son efecto de inestabilidades viscoelásticas. Comparando con las imágenes de la Figura 4.36. las ondulaciones desaparecen cuando se gira el cilindro externo y el bandeo no se ve afectado por las inestabilidades que introduce la rotación del cilindro interno. El efecto de la rotación del cilindro externo es ofrecer estabilidad al flujo que, para fluidos Newtonianos, la transición a un flujo turbulento ocurre hasta $Re_o = 40000$ (o $Ta(Re_o) = 9327$) [50].

Las observaciones anteriores motivaron el estudio de inestabilidades inerciales en agua e inestabilidades elástico – inerciales en MT de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$, en ambos casos girando el cilindro interno ó externo, con la finalidad de observar la estabilidad al flujo dada por la rotación del cilindro externo en el reómetro óptico. Para facilitar la discusión, primero se presenta el comportamiento al flujo y la reología óptica de MT de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ variando la concentración de surfactante y se finaliza con el estudio de inestabilidades.

Cuando la concentración de surfactante es de 0.2 y 0.3 M se observa la meseta plana en el esfuerzo, mientras que con 0.1 M no se observa (Figura 4.38.a.). El diagrama maestro muestra el domo de coexistencia de la fase isotrópica – paranemática siendo que, para concentraciones mayores a 0.1 M de CTAB, se puede lograr la formación de bandas por corte coincidiendo con lo reportado por Perge, Fardin & Maneville [31]. La reología óptica (Figura 4.39. y 4.40.) muestra el bandeo en el escenario simple cuyos valores en elasticidad y Weissenber se encuentran entre $0.003 < El^{-1} < 0.3$ (tomado de la Figura 4.41) y $1.3 < Wi < 78.3$, respectivamente. Si consideramos que se necesita de menor tiempo para que el esfuerzo en promedio sea constante (i.e. tiempos largos de medición) respecto al sistema NaSal/CTAB con $R = 2$, entonces $a^{-1} > 10^{-1}$ que, junto con los valores de El^{-1} y Wi , el modelo VCM predice la formación de una sola banda coincidiendo con las observaciones.

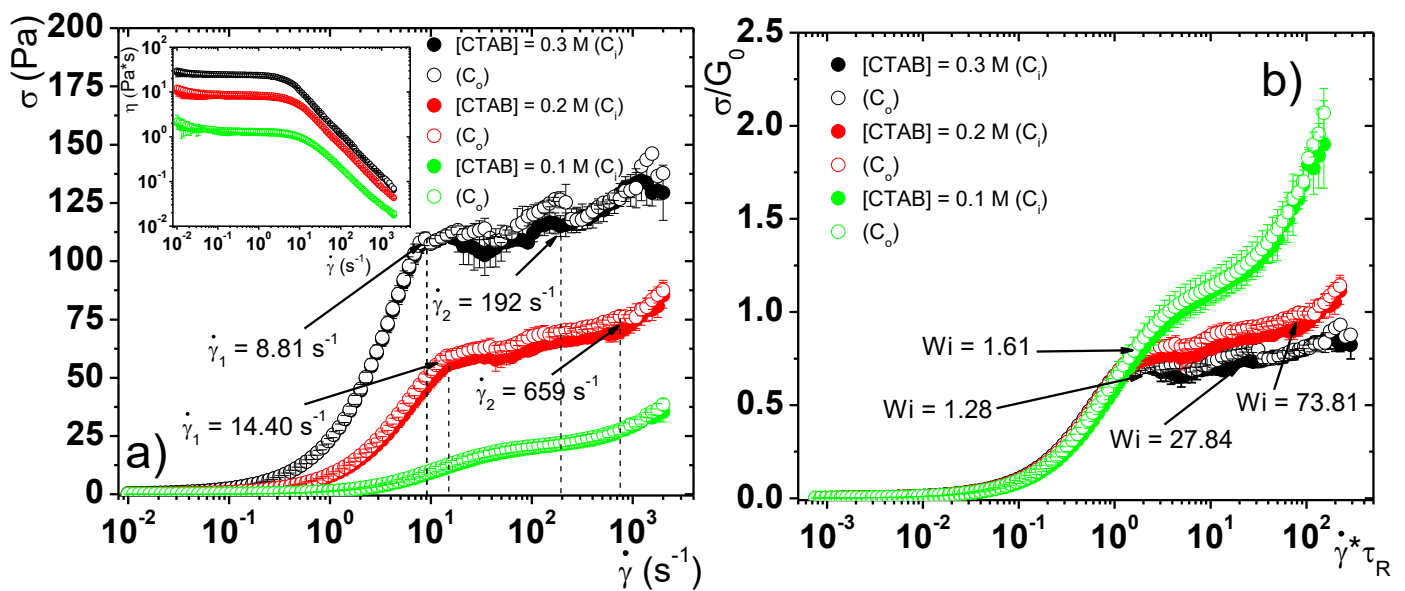


Figura 4.38. Curva de flujo para una disolución de $NaNO_3/CTAB$ con $[NaNO_3] = 0.3 M$ a $30^\circ C$ a diferentes concentraciones de surfactante. a) Esfuerzo y viscosidad en función de la razón de corte y b) diagrama maestro.

La reología óptica con $[CTAB] = 0.3 M$ muestra la coexistencia de dos bandas y su dinámica es la misma que con $[NaNO_3] = 0.405 M$ y $[NaNO_3] = 0.3 M$. La única diferencia es la intensidad de la banda paranemática y el intervalo de $\dot{\gamma}$ para la coexistencia. De la Tabla 4.5, el tamaño de malla es ligeramente mayor cuando $[NaNO_3] = 0.3 M$ respecto a $[NaNO_3] = 0.405 M$ y el tiempo de relajación es casi el doble con $[CTAB] = 0.405 M$, interpretándose como un aumento en la longitud de contorno con el incremento de $NaNO_3$. Este incremento en L se debe a un mayor apantallamiento de las micelas con $[NaNO_3] = 0.405 M$ ($R = 1.35$) respecto a $[CTAB] = 0.3 M$ ($R = 1$) disminuyendo así la energía de incisión (ver sección 1.1.2.).

En la Figura 4.39 se aprecia el llenado total de la brecha con la fase paranemática donde, contrario a $NaSal/CTAB$ con $R = 2$ a $35^\circ C$, no hay presencia de inestabilidades celulares que perturben a las bandas. La elasticidad para $NaNO_3/CTAB$ (Figura 4.41.) con $[CTAB] = 0.2 M$ partir de $\dot{\gamma}_2$ es $El = 3.13$, y para $NaSal/CTAB$ con $R = 2$ a $35^\circ C$. $El = 200$. Esta diferencia indica que la contribución elástica a las inestabilidades celulares para $NaSal/CTAB$ es significativa y la contribución inercial es nula ($Ta(Re_0) = 0.007$) respecto a $NaNO_3/CTAB$ ($Ta(Re_0) = 5.49$).

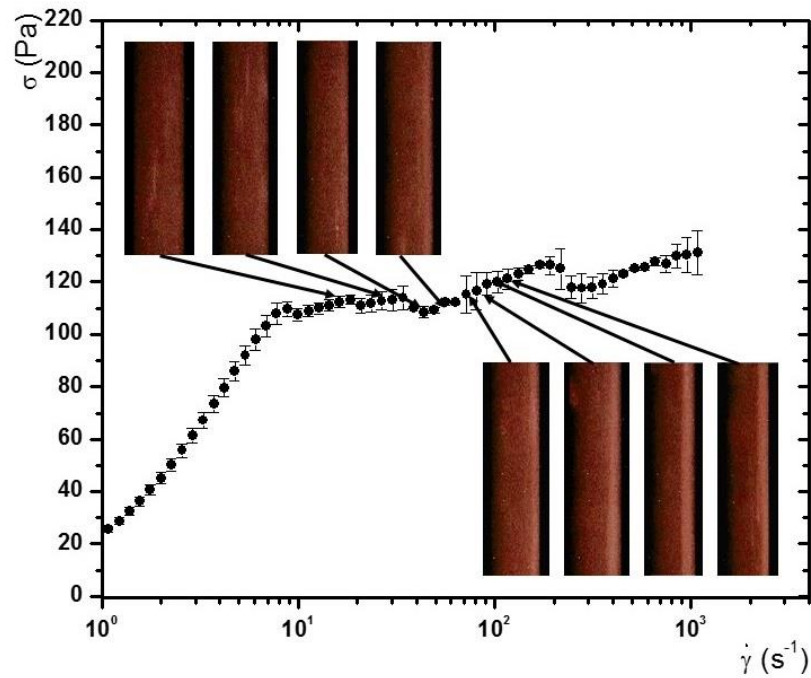


Figura 4.39. Visualización de bandas para NaNO₃/CTAB con [NaNO₃] = 0.3 M, [CTAB] = 0.3 M a 30 °C a tiempos largos de medición. Las imágenes corresponden a $\dot{\gamma} = 18.5, 30.8, 43.2, 55.5, 67.8, 80.2, 92.5$ y 104 s^{-1} .

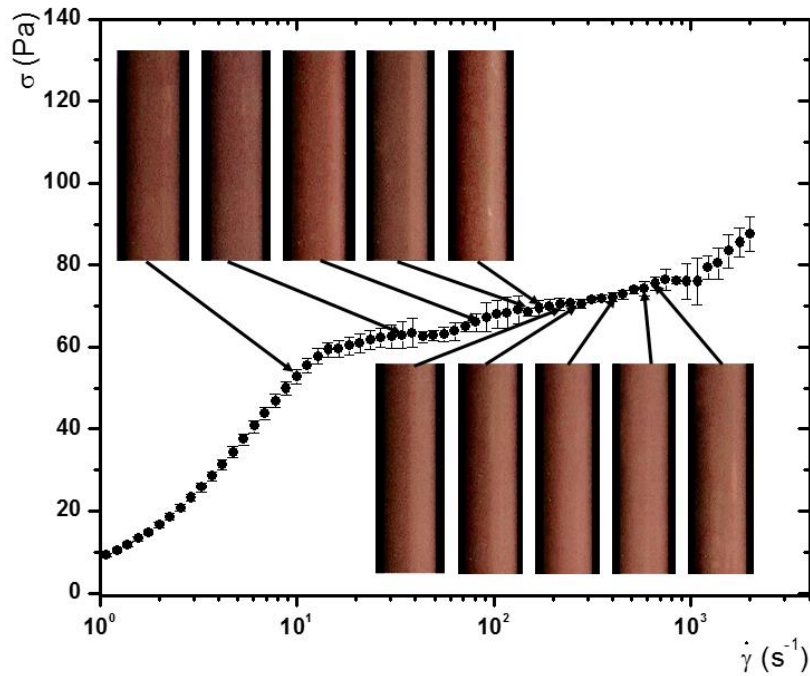


Figura 4.40. Visualización de bandas para NaNO₃/CTAB con [NaNO₃] = 0.3 M, [CTAB] = 0.2 M a 30 °C a tiempos largos de medición. Las imágenes corresponden a $\dot{\gamma} = 10.2, 43.2, 86.3, 123.3, 166.5, 209.6, 246.7, 411.1, 493.3$ y 616.7 s^{-1} .

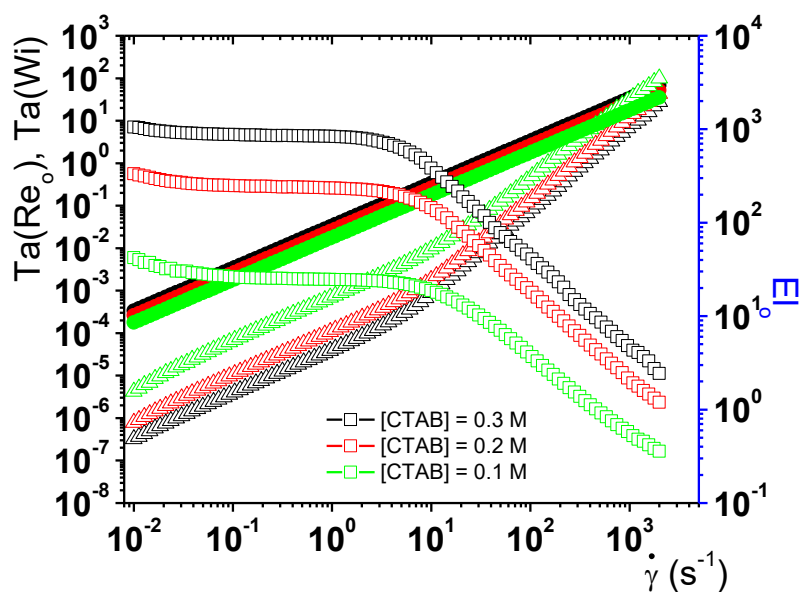


Figura 4.41. Análisis de inestabilidades para una disolución de NaNO₃/CTAB con [NaNO₃] = 0.3 M y CTAB a 30 °C. Ta(Re_o) se representan con triángulos, Ta(Wi) con círculos y El_o con cuadrados. Los cálculos de Ta(Re_o), Ta(Wi) y El_o se realizaron para una geometría de TC con un radio interno de 3.77 cm y un brecha de 2 mm.

La curva de flujo para el agua se muestra en la Figura 4.42.a. y la dependencia de Ta(Re_{i,o}) con la razón de corte en la Figura 4.42.b. A partir de $\dot{\gamma} = 223 \text{ s}^{-1}$ el esfuerzo depende del cilindro que se rota, incrementando η a mayor razón con $\dot{\gamma}$ con la rotación del cilindro interno. Cuando se gira el cilindro externo la viscosidad toma un valor máximo de $\eta(\dot{\gamma} = 2500 \text{ s}^{-1}) = 1.58 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ y cuando se rota el cilindro interno de $\eta(\dot{\gamma} = 2500 \text{ s}^{-1}) = 4.85 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ evidenciando así la estabilidad que ofrece la rotación del cilindro externo, e incluso hasta $Re_o = 1000$ (o $Ta(Re_o) = 2156$) [51] asociado a un efecto de curvatura. Se podría pensar que el engrosamiento por corte se debe a la adición de mica, sin embargo, la curva constitutiva es la misma con o sin este material.

En la secuencia de imágenes de la Figura 4.41. se muestra el flujo de Couette a diferentes razones de corte girando el cilindro interno ó externo. Cuando se gira el cilindro interno es posible apreciar la transición a un flujo TVF (Vórtices de Taylor) a $\dot{\gamma} = 101 \text{ s}^{-1}$ ($Ta(Re_i) = 19.6$), una segunda transición a un flujo WVF (Ondulaciones en los Vórtices) a $\dot{\gamma} = 105 \text{ s}^{-1}$ ($Ta(Re_i) =$

20.4) y aparentemente una tercera transición a un flujo MWV (Ondulaciones Moduladas de la Vorticidad) a $\dot{\gamma} = 1100 \text{ s}^{-1}$ ($Ta(Re_i) = 74.3$). Los valores de $Ta(Re_i)$ para las transiciones observadas no corresponden a los valores de la Figura 1.7., cuya causa posible es el aumento de la viscosidad y con ello una disminución del $Ta(Re_i)$ cuyos valores se alejan considerablemente del $Ta(Re)$ suponiendo una viscosidad constante e igual a $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Cuando se rota el cilindro externo no se observa una transición a alguna inestabilidad en todo el intervalo de $\dot{\gamma}$ mostrando así la estabilidad en el flujo.

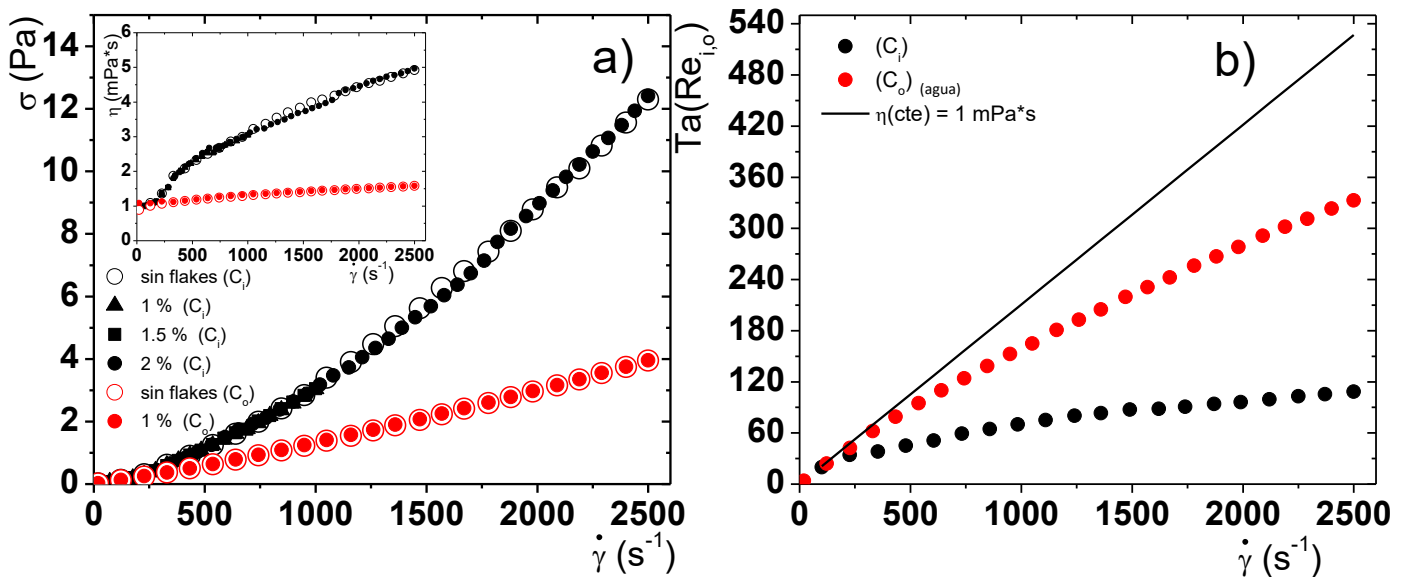


Figura 4.42. a) Esfuerzo y viscosidad en función de la razón de corte para el agua y b) $Ta(Re_{i,o})$ en función de la razón de corte calculado para una geometría de TC con radio interno de 2.15 cm y un brecha de 1 mm. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

La ecuación 1.4. señala que el esfuerzo del fluido viscoelástico tiene dos contribuciones; la del polímero (en este caso MT) y la del disolvente. La razón de $\Delta\eta/\Delta\dot{\gamma}$ cuando se gira el cilindro interno ó externo es de $\approx 0.0014 \text{ mPa}\cdot\text{s}^2$ y $\approx 0.0002 \text{ mPa}\cdot\text{s}^2$, respectivamente, y dado el orden de magnitud, es de esperarse que sí existe dependencia de las curvas de flujo con el cilindro que se rota en una disolución de MT no se deba a la dependencia del disolvente. La estabilidad en el flujo por rotación del cilindro externo para el agua exhibe la influencia de la

curvatura que, para fluidos viscoelásticos, se acopla a la elasticidad conduciendo las inestabilidades [52].

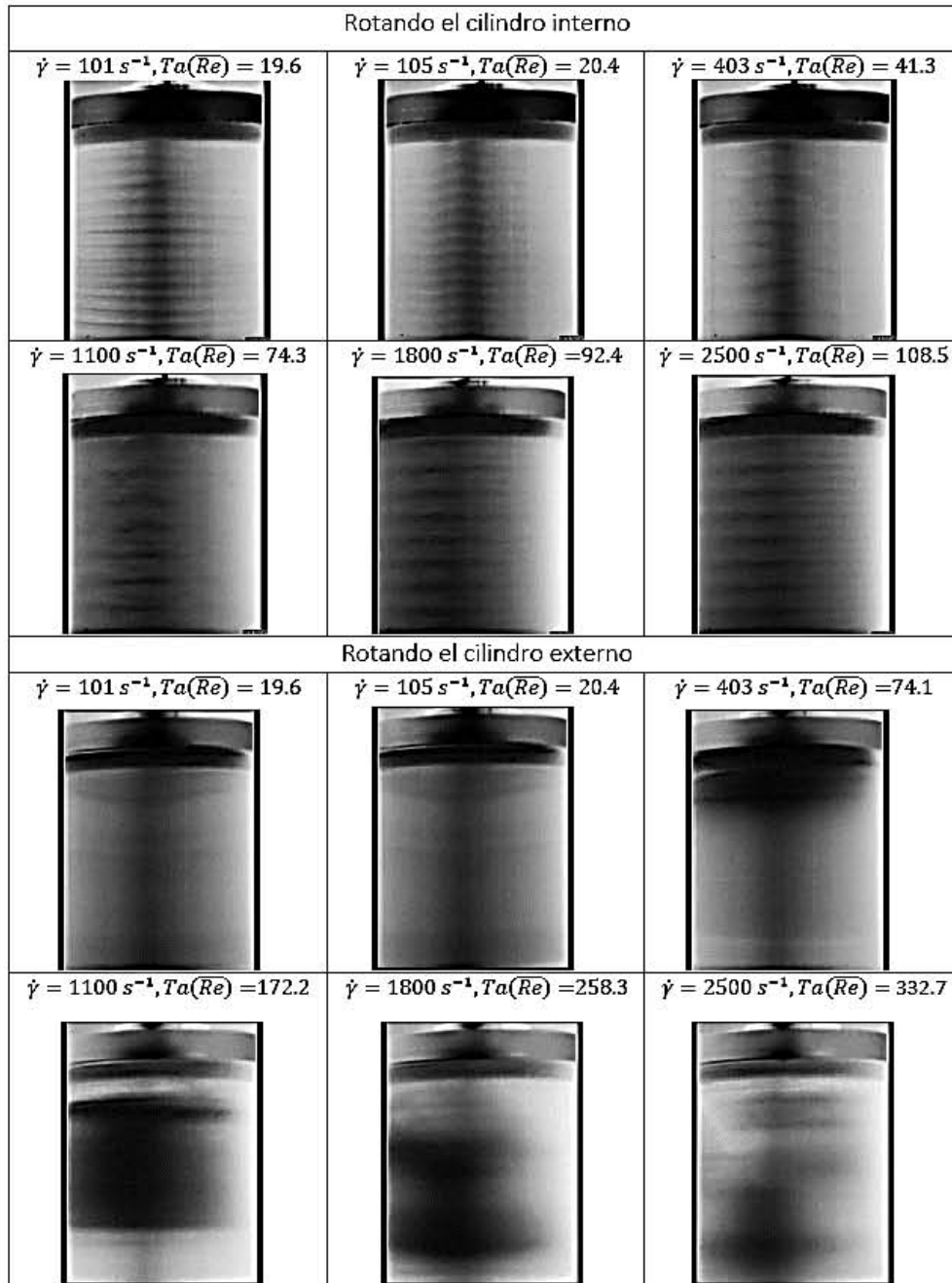


Figura 4.43. Inestabilidades inerciales para el agua en una geometría de TC girando el cilindro interno y externo a temperatura ambiente. El radio interno es de 2.15 cm y un brecha de 1 mm. Las zonas oscuras para velocidades mayores a $\dot{\gamma} = 1100 \text{ s}^{-1}$ cuando se rota el cilindro externo se debe la acumulación de mica durante el flujo.

En la Figura 4.44. se muestra la curva de flujo para una disolución de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$ y $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$ a 30°C y en la sub imagen el análisis de inestabilidades. La curva de flujo es similar a la mostrada que en la Figura 4.38.a. para razones de corte menores a $\dot{\gamma} \approx 970 \text{ s}^{-1}$. A razones de corte mayores el esfuerzo empieza a diferir significativamente mostrando una clara dependencia con el cilindro que se rota y logrando mayor estabilidad rotando el cilindro interno.

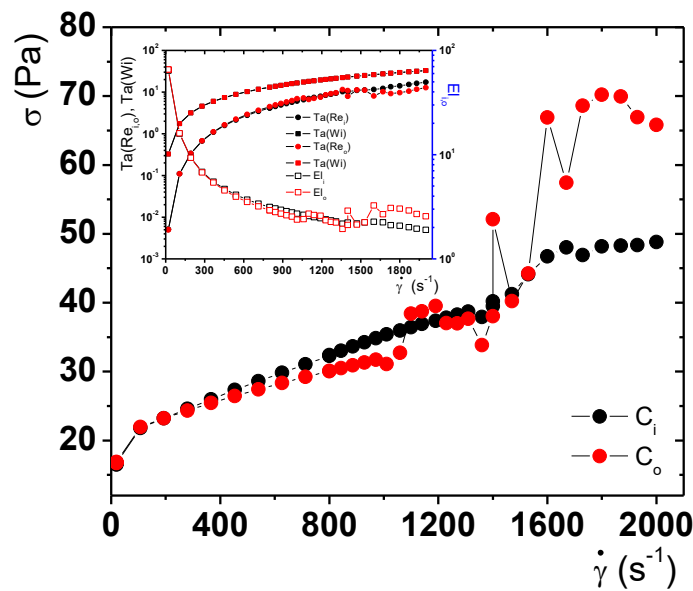


Figura 4.44. Curva de flujo para una disolución de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$ y $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$ a 30°C . En la sub imagen el análisis de inestabilidades donde los cálculos $Ta(Re_{i,o})$, $Ta(Wi)$ y $El_{i,o}$ se realizaron para una geometría de TC con radio interno de 2.15 cm y un brecha de 1 mm.

En la Figura 4.45. se muestra que el flujo es estable a $\dot{\gamma} \leq 1010 \text{ s}^{-1}$ con una elasticidad de $El \approx 2.44 - 2.77$. Cuando se rota el cilindro externo se aprecia un tipo de inestabilidad a $\dot{\gamma} = 1511 \text{ s}^{-1}$ la cual cambia de forma a $\dot{\gamma} = 1533 \text{ s}^{-1}$, y en ambos casos, con una elasticidad de $El \approx 1.36$. Cuando se rota el cilindro externo las inestabilidades aparecen a razones de corte mayores, $\dot{\gamma} = 1400 \text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma} = 1690 \text{ s}^{-1}$, con $El \approx 1.36$. La aparición de las inestabilidades coincide con la mayor estabilidad de la curva de flujo la cual es mayor rotando el cilindro interno. Sin embargo, experimentalmente se observó que durante el flujo se formaban burbujas (a partir $\dot{\gamma} \approx 1500 \text{ s}^{-1}$) de y que conforme aumentaba el valor de $\dot{\gamma}$, se incorporaba mayor cantidad de aire hasta formar una espuma. No es posible asociar las inestabilidades de la Figura 4.45. con

los resultados de Perge, Fardin & Manneville [14] que se muestran en la Figura 1.8. El número de elasticidad de $El \approx 1.36$, que es la misma para todos los casos, es característica de la espuma formada.

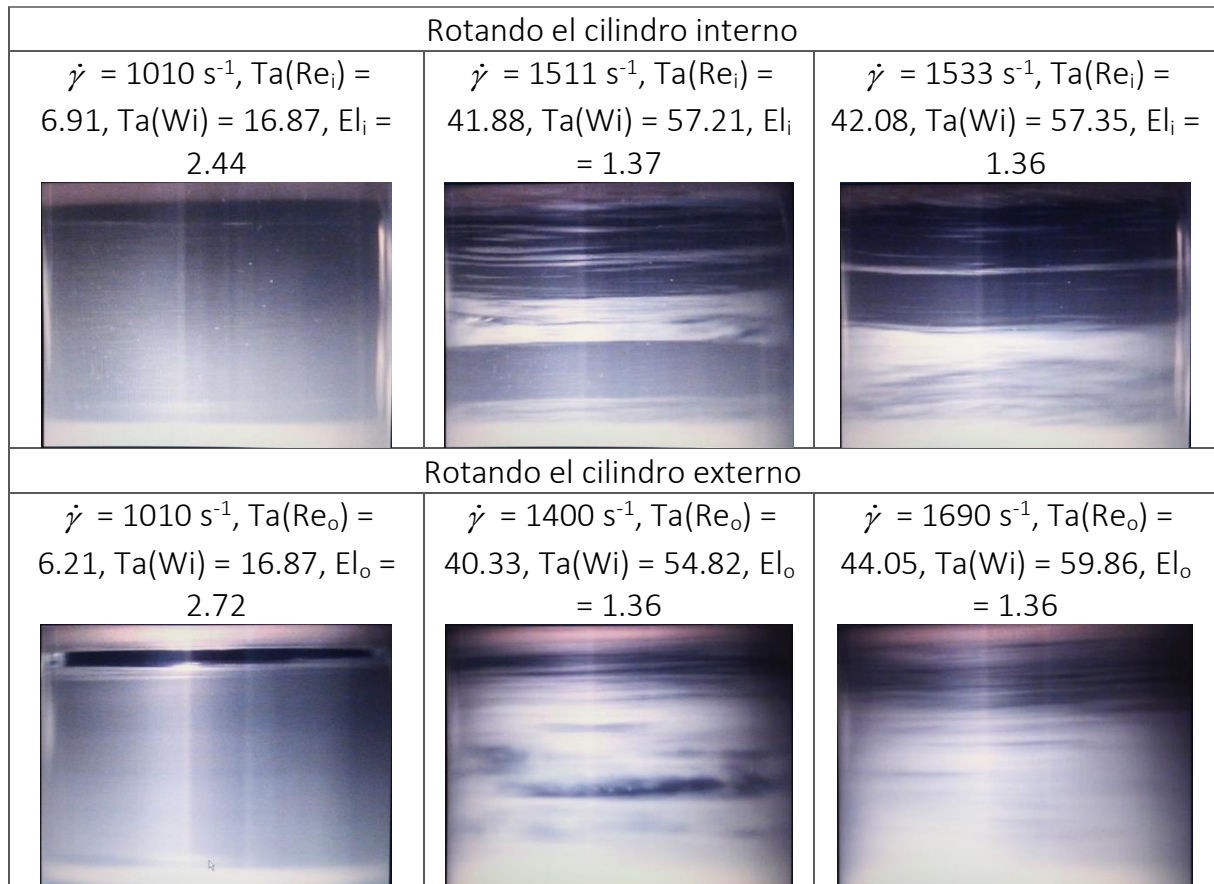


Figura 4.45. Inestabilidades elástico - inerciales en una geometría de TC girando el cilindro interno para una disolución de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$ y $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1.33% en flakes.

Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas

5.1. Conclusiones

- i) Con experimentos de reología óptica, birrefringencia y análisis de rayos se concluye que la formación de bandas por corte en una geometría de Taylor – Couette para MT se da en dirección contrario al gradiente de velocidades cuando se gira el cilindro externo. La dirección de formación de la banda paranemática es la misma cuando se rota el cilindro interno.
- ii) Para MT de NaSal/CTAB con $[CTAB] = 0.1 \text{ M}$ y $R(= [NaSal]/[CTAB]) = 2$ y 4 se exhibe un comportamiento Maxwelliano en el régimen de viscoelasticidad lineal y en ambos casos, el tiempo de relajación disminuye con la temperatura asociado con la disminución de la longitud de la micela. El comportamiento Maxwelliano también se verifica para disoluciones de MT de $NaNO_3/CTAB$ con $[NaNO_3] = 0.3 \text{ M}$ y $[CTAB]$ entre 0.1 y 0.3 mostrando un mayor enredamiento con la concentración de surfactante.
- iii) En el régimen de viscoelasticidad no lineal el comportamiento de G' y G'' con la deformación para MT de NaSal/CTAB con $R = 4$ se clasifica como Tipo IV donde ocurre un fuerte sobre impulso de los módulos debido al deslizamiento de las cadenas después de su alineación a deformaciones altas. Cuando $R = 2$ la dependencia de G' y G'' con la deformación se clasifica como Tipo III donde ocurre un débil sobre impulso de los módulos donde la alineación de las cadenas se mantiene a deformaciones altas. En MT de $NaNO_3/CTAB$ con $[NaNO_3] = 0.3 \text{ M}$ y $[CTAB]$ entre 0.1 a 0.3 M el comportamiento de los módulos G' y G'' con la deformación se clasifica como tipo I asociado a un adelgazamiento por deformación.
- iv) Para una disolución de MT de NaSal/CTAB con $[CTAB] = 0.1 \text{ M}$ y $R = 2$ el sistema presenta formación de múltiples bandas por corte a $22 - 35 \text{ }^\circ\text{C}$. El multibandeo se caracteriza por números de elasticidad altos, $10^2 < El < 10^5$, y números de Weissenberg entre $0.24 < Wi < 18.9$, que concuerda con las predicciones hechas por Zhou, Cook & McKinley [48]. A $35 \text{ }^\circ\text{C}$ el multibandeo no es tan intenso asociado a la difusión de las cadenas y desembocando en la formación de dos únicas bandas. Además, en la zona totalmente paranemática se

presentan inestabilidades celulares en la dirección azimutal debido a una competición del proceso difusivo, la elasticidad del sistema y el deslizamiento de las bandas con las paredes del cilindro. Para MT de NaSal/CTAB con $R = 4$ no se observa el fenómeno de bandeo.

- v) En un ciclo tixotrópico para MT de NaSal/CTAB con $R = 2$ la histéresis es mayor a tiempos cortos de medición respecto a tiempos largos. A tiempos cortos y en la bajada de la rampa de velocidades el esfuerzo oscila sinusoidalmente y su amplitud es proporcional a la temperatura de 22 a 30 °C. Estas oscilaciones se asocian a una marcada dinámica de las bandas contrario al multibandeo en el estado estacionario. En un ciclo tixotrópico para una disolución de NaSal/CTAB con $R = 4$ no se presenta histéresis.
- vi) La formación de bandas para MT de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$ y $[\text{CTAB}] = 0.2$ y 0.3 M se da en el escenario simple (la formación de dos bandas). Los números de elasticidad y de Weissenberg asociados al escenario simple son $3 < El < 300$ y $1.3 < Wi < 78.3$, respectivamente. Al igual que con NaSal/CTAB con $R = 2$, la forma de bandeo concuerda con las predicciones hechas por Zhou, Cook & McKinley [48].
- vii) El fenómeno de bandeo en una disolución de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{NaNO}_3] = 0.405 \text{ M}$ y $[\text{CTAB}] = 0.3 \text{ M}$ ocurre sin la presencia de inestabilidades ondulatorias en la interfaz cuando se gira el cilindro externo, que contrario a trabajo de Lerouge et al. (2008) si ocurren estas inestabilidades cuando se rota el cilindro interno. El girar el cilindro externo ofrece estabilidad en el flujo y es una forma de observar únicamente el fenómeno de bandeo eliminando las inestabilidades conducidas por la inercia.
- viii) Las inestabilidades de Vórtices de Taylor, Ondulaciones en los Vórtices y Ondulaciones Moduladas de la Vorticidad en una geometría de Taylor Couette, y girando el cilindro interno, en agua pueden ser eliminadas girando el cilindro externo haciendo más estable el flujo debido a un efecto de curvatura.
- ix) Aparentemente, el flujo es más estable girando el cilindro externo para una disolución de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ con $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$ y $[\text{CTAB}] = 0.1 \text{ M}$ por un efecto de curvatura. Sin

embargo, los resultados presentados en este trabajo no son concluyentes respecto a esta afirmación.

5.2. Perspectivas

La información recopilada en este trabajo, a título personal, es suficiente para proponer una serie de experimentos que complementan la reología reo – óptica en el estudio de la formación de bandas por corte en micelas tubulares gigantes. A continuación, se enlistan las propuestas.

- i) Complementar el estudio de la viscoelasticidad no lineal para los sistemas estudiados en este trabajo realizando LAOS en un amplio intervalo de frecuencias. Con este amplio espectro se propone clasificar los diferentes comportamientos observados en LAOS con la fenomenología del bandeo, la estructura de la red y su ordenamiento cuando se deforma.
- ii) El diseño o re diseño del reómetro óptico, utilizado en este trabajo, para que se pueda girar el cilindro interno o el cilindro externo y así verificar la estabilidad/inestabilidad del bandeo con el cilindro que se rota bajo las mismas condiciones. Además, sería posible realizar experimentos de rotación contraria y conjunta y estudiar este efecto en la formación de bandas. Como solución al problema del control de la temperatura, ya que se pretende liberar el cilindro interno, es la elaboración de una cámara térmica convectiva para controlar la temperatura con una ventana de vidrio o cuarzo.
- iii) El montaje experimental, acoplado al reómetro mecánico Anton Paar Twin Drive 702, para realizar velocimetría sónica en una geometría de Taylor – Couette. De esta forma se podrá seguir la velocidad de las bandas y el esfuerzo en el multibandeo y en el escenario simple a lo largo de la brecha y complementar la imagen del bandeo por reología óptica.
- iv) Obtener las longitudes características de MT de $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$ en el régimen semidiluido por Dispersión de Luz Dinámica (DWS) complementado la imagen de la estructura de la red. Así, se podrá correlacionar la estructura de la red con el bandeo el cual es notablemente diferente para MT formadas por NaSal/CTAB y $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$. Hasta la fecha no hay información de los valores en las longitudes características para $\text{NaNO}_3/\text{CTAB}$.

- v) Realizar Dispersión de Luz Dinámica acoplado a un experimento de corte con la finalidad de estudiar la evolución de la red cuando se le deforma. En principio, es posible calcular los desplazamientos cuadráticos medios de partículas Brownianas inmersas en un fluido bajo un campo de velocidades, siendo necesario encontrar una matriz de transformación a_{ij} tal que $A'_{ij} = a_{ir}a_{js}A_{rs}$ donde A'_{ij} son cantidades físicas en el marco de referencia en movimiento y A_{ij} en el sistema fijo.
- vi) Perfeccionar la técnica para la visualización de inestabilidades mostradas en este trabajo. Se propone estudiar las inestabilidades y la dependencia de la curva de flujo cuando se rota el cilindro interno, externo y rotación conjunta y contraria tanto en fluidos Newtonianos, e.g., agua con glicerol, como en fluidos no Newtonianos, e.g., MT en el régimen semidiluido.

Bibliografía

- [1] Lubensky, T. C. (2013). Reflections on graduate education in soft matter. *Soft Matter*, 9(20), 4948-4950.
- [2] Larson, R. G. (1999). *The structure and rheology of complex fluids* (Vol. 150). New York: Oxford university press.
- [3] Perge, C., Fardin, M. A., & Manneville, S. (2014). Surfactant micelles: Model systems for flow instabilities of complex fluids. *The European Physical Journal E*, 37(4), 23.
- [4] Ezrahi, S., Tuval, E., & Aserin, A. (2006). Properties, main applications and perspectives of worm micelles. *Advances in colloid and interface science*, 128, 77-102.
- [5] Delgado, J., Kriegs, H., & Castillo, R. (2009). Flow velocity profiles and shear banding onset in a semidilute wormlike micellar system under Couette flow. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(47), 15485-15494.
- [6] Hyun, K., Wilhelm, M., Klein, C. O., Cho, K. S., Nam, J. G., Ahn, K. H., ... & McKinley, G. H. (2011). A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). *Progress in Polymer Science*, 36(12), 1697-1753.
- [7] Tadros, T. F. (2006). *Applied surfactants: principles and applications*. John Wiley & Sons.
- [8] Williams, C. E., & Daoud, M. (Eds.). (1999). *Soft Matter Physics*. Springer.
- [9] Magid, L. J. (1998). The surfactant– polyelectrolyte analogy.
- [10] Dan, N., & Safran, S. A. (2006). Junctions and end-caps in self-assembled non-ionic cylindrical micelles. *Advances in colloid and interface science*, 123, 323-331.
- [11] Walker, L. M. (2001). Rheology and structure of worm-like micelles. *Current opinion in colloid & interface science*, 6(5-6), 451-456.
- [12] Schubert, B. A., Kaler, E. W., & Wagner, N. J. (2003). The microstructure and rheology of mixed cationic/anionic wormlike micelles. *Langmuir*, 19(10), 4079-4089.
- [13] Mark, J. E., Eisenberg, A., Graessley, W. W., Mandelkern, L., & Koenig, J. L. (1984). The rubber elastic state. *Physical properties of polymers*, 3.

- [14] Buhler, E., Mendes, E., Boltenhagen, P., Munch, J. P., Zana, R., & Candau, S. J. (1997). Phase behavior of aqueous solutions of a dimeric surfactant. *Langmuir*, 13(12), 3096-3102.
- [15] Cates, M. E., & Candau, S. J. (1990). Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(33), 6869.
- [16] Cates, M. E. (1987). Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. *Macromolecules*, 20(9), 2289-2296.
- [17] Koehler, R. D., Raghavan, S. R., & Kaler, E. W. (2000). Microstructure and dynamics of wormlike micellar solutions formed by mixing cationic and anionic surfactants. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(47), 11035-11044.
- [18] Zou, W., & Larson, R. G. (2014). A mesoscopic simulation method for predicting the rheology of semi-dilute wormlike micellar solutions. *Journal of Rheology*, 58(3), 681-721.
- [19] Berret, J. F. (2006). Rheology of wormlike micelles: Equilibrium properties and shear banding transitions. In *Molecular gels* (pp. 667-720). Springer, Dordrecht.
- [20] Roux, D. C., Berret, J. F., Porte, G., Peuvrel-Disdier, E., & Lindner, P. (1995). Shear-induced orientations and textures of nematic living polymers. *Macromolecules*, 28(5), 1681-1687.
- [21] Fielding, S. M. (2007). Complex dynamics of shear banded flows. *Soft Matter*, 3(10), 1262-1279.
- [22] Olmsted, P. D. (2008). Perspectives on shear banding in complex fluids. *Rheologica Acta*, 47(3), 283-300.
- [23] Yerushalmi, J., Katz, S., & Shinnar, R. (1970). The stability of steady shear flows of some viscoelastic fluids. *Chemical Engineering Science*, 25(12), 1891-1902.
- [24] Ober, T. J., Soulages, J., & McKinley, G. H. (2011). Spatially resolved quantitative rheo-optics of complex fluids in a microfluidic device. *Journal of Rheology*, 55(5), 1127-1159.
- [25] Johnson Jr, M. W., & Segalman, D. (1977). A model for viscoelastic fluid behavior which allows non-affine deformation. *Journal of Non-Newtonian fluid mechanics*, 2(3), 255-270.
- [26] Fardin, M. A., Perge, C., & Taberlet, N. (2014). "The hydrogen atom of fluid dynamics"—introduction to the Taylor–Couette flow for soft matter scientists. *Soft Matter*, 10(20), 3523-3535.
- [27] Tagg, R. (1994). The couette-taylor problem. *Nonlinear Science Today*, 4(3), 1-25.

- [28] Andereck, C. D., Liu, S. S., & Swinney, H. L. (1986). Flow regimes in a circular Couette system with independently rotating cylinders. *Journal of fluid mechanics*, 164, 155-183.
- [29] Dubrulle, B., Dauchot, O., Daviaud, F., Longaretti, P. Y., Richard, D., & Zahn, J. P. (2005). Stability and turbulent transport in Taylor–Couette flow from analysis of experimental data. *Physics of fluids*, 17(9), 095103.
- [30] Larson, R. G. (1992). Flow-induced mixing, demixing, and phase transitions in polymeric fluids. *Rheologica Acta*, 31(6), 497-520.
- [31] Perge, C., Fardin, M. A., & Manneville, S. (2014). Inertio-elastic instability of non shear-banding wormlike micelles. *Soft matter*, 10(10), 1450-1454.
- [32] Tavera-Vázquez Antonio. Thread-like morphologies in complex fluids: A rheological, microrheological and structure study. Mexico City : Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- [33] Macosko, C. W., & Larson, R. G. (1994). *Rheology: principles, measurements, and applications*.
- [34] Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. (1989). *An introduction to rheology* (Vol. 3). Elsevier.
- [35] Sarmiento Erick Gómez. *El Movimiento Browniano en Fluidos Complejos Embebidos con Estructuras Filiformes*. México City : Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.
- [36] Kutz, M. (Ed.). (2019). *Handbook of farm, dairy and food machinery engineering*. Academic Press.
- [37] Neidhöfer, T., Wilhelm, M., Debbaut, B., & Hadjichristidis, N. (2002). FT-rheology and finite-element simulations on polystyrene solutions and melts of various topologies. In 6th European conference on rheology (pp. 463-464).
- [38] Wagner, N. J. (1998). Rheo-optics. *Current opinion in colloid & interface science*, 3(4), 391-400.
- [39] Van Puyvelde, P., Clasen, C., Moldenaers, P., & Vermant, J. (2010). Rheo-physical and imaging techniques. *Rheology-Volume I*, 359.

- [40] Lam, C. N., Do, C., Wang, Y., Huang, G. R., & Chen, W. R. (2019). Structural properties of the evolution of CTAB/NaSal micelles investigated by SANS and rheometry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(33), 18346-18351.
- [41] Lopez-Diaz, D., Sarmiento-Gomez, E., Garza, C., & Castillo, R. (2010). A rheological study in the dilute regime of the worm-micelle fluid made of zwitterionic surfactant (TDPS), anionic surfactant (SDS), and brine. *Journal of colloid and interface science*, 348(1), 152-158.
- [42] Decruppe, J. P., Cressely, R., Makhloufi, R., & Cappelaere, E. (1995). Flow birefringence experiments showing a shear-banding structure in a CTAB solution. *Colloid and Polymer Science*, 273(4), 346-351.
- [43] Tirtaatmadja, V., Tam, K. C., & Jenkins, R. D. (1997). Rheological properties of model alkali-soluble associative (HASE) polymers: Effect of varying hydrophobe chain length. *Macromolecules*, 30(11), 3271-3282.
- [44] Hyun, K., Nam, J. G., Wilhelm, M., Ahn, K. H., & Lee, S. J. (2006). Large amplitude oscillatory shear behavior of PEO-PPO-PEO triblock copolymer solutions. *Rheologica acta*, 45(3), 239-249.
- [45] Berret, J. F., Porte, G., & Decruppe, J. P. (1997). Inhomogeneous shear flows of wormlike micelles: mA master dynamic phase diagram. *Physical Review E*, 55(2), 1668.
- [46] Galvan-Miyoshi, J., Delgado, J., & Castillo, R. (2008). Diffusing wave spectroscopy in Maxwellian fluids. *The European Physical Journal E*, 26(4), 369-377.
- [47] Britton, M. M., & Callaghan, P. T. (1997). Two-phase shear band structures at uniform stress. *Physical review letters*, 78(26), 4930.
- [48] Zhou, L., Cook, L. P., & McKinley, G. H. (2012). Multiple shear-banding transitions for a model of wormlike micellar solutions. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 72(4), 1192-1212.
- [49] Lerouge, S., Fardin, M. A., Argentina, M., Grégoire, G., & Cardoso, O. (2008). Interface dynamics in shear-banding flow of giant micelles. *Soft Matter*, 4(9), 1808-1819.
- [50] Coles, D. (1965). Transition in circular Couette flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 21(3), 385-425.

- [51] Andereck, C. D., Liu, S. S., & Swinney, H. L. (1986). Flow regimes in a circular Couette system with independently rotating cylinders. *Journal of fluid mechanics*, 164, 155-183.
- [52] Mohammadigoushki, H., & Muller, S. J. (2017). Inertio-elastic instability in Taylor-Couette flow of a model wormlike micellar system. *Journal of Rheology*, 61(4), 683-696.
- [53] Inoue, T., Inoue, Y., & Watanabe, H. (2005). Nonlinear rheology of CTAB/NaSal aqueous solutions: finite extensibility of a network of wormlike micelles. *Langmuir*, 21(4), 1201-1208.
- [54] Israelachvili, J. N. (2015). *Intermolecular and surface forces*. Academic press.
- [55] May, S., & Ben-Shaul, A. (2001). Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second CMC in aqueous micellar solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(3), 630-640.
- [56] Menge, U., Lang, P., & Findenegg, G. H. (1999). From oil-swollen wormlike micelles to microemulsion droplets: a static light scattering study of the L1 phase of the system water+C12E5+ decane. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(28), 5768-5774.
- [57] Liu, S., Gonzalez, Y. I., Danino, D., & Kaler, E. W. (2005). Polymerization of wormlike micelles induced by hydrotropic salt. *Macromolecules*, 38(6), 2482-2491.
- [58] Doi, M., & Edwards, S. F. (1988). *The theory of polymer dynamics* (Vol. 73). oxford university press.
- [60] Hassan, P. A., Candau, S. J., Kern, F., & Manohar, C. (1998). Rheology of wormlike micelles with varying hydrophobicity of the counterion. *Langmuir*, 14(21), 6025-6029.
- [61] Reynolds, O. (1883). XXIX. An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels. *Philosophical Transactions of the Royal society of London*, (174), 935-982
- [62] Wendt, F. (1933). Turbulente Strömungen zwischen zwei rotierenden konaxialen Zylindern. *Ingenieur-Archiv*, 4(6), 577-595.
- [63] Landau, L. D., & Lifshitz, E. M. (2013). *Fluid Mechanics, Course of theoretical physics*. Elsevier.
- [64] Sim, H. G., Ahn, K. H., & Lee, S. J. (2003). Large amplitude oscillatory shear behavior of complex fluids investigated by a network model: A guideline for classification. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 112(2-3), 237-250.

- [65] Fuller, G. G. (1995). *Optical rheometry of complex fluids*. Oxford University Press on Demand.
- [66] Onuki, A., & Doi, M. (1986). Flow birefringence and dichroism of polymers. I. General theory and application to the dilute case. *The Journal of Chemical Physics*, 85(2), 1190-1197.
- [67] Peterlin, A. (1976). Optical effects in flow. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 8(1), 35-55.
- [68] Yamamoto, T., Sawa, K., & Mori, K. (2009). Velocity measurements for shear flows of CTAB/NaSal aqueous solutions between parallel plates. *Journal of Rheology*, 53(6), 1347-1362.
- [69] Casanellas, L., Dimitriou, C. J., Ober, T. J., & McKinley, G. H. (2015). Spatiotemporal dynamics of multiple shear-banding events for viscoelastic micellar fluids in cone-plate shearing flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 222, 234-247.
- [70] Divoux, T., Fardin, M. A., Manneville, S., & Lerouge, S. (2016). Shear banding of complex fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 48, 81-103.
- [71] Mewis, J., & Wagner, N. J. (2009). Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*, 147, 214-227.