



**UMA INVESTIGAÇÃO DA MICROESTRUTURA E
REOLOGIA DE SUSPENSÕES COM ESTRUTURAS
CRISTALINAS DE NaCl NA PRESENÇA DE
CISALHAMENTO E CAMPO MAGNÉTICO**

Victor Hugo Suarez Solis

**Dissertação de Mestrado
Ciências Mecânicas**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

UMA INVESTIGAÇÃO DA MICROESTRUTURA E
REOLOGIA DE SUSPENSÕES COM ESTRUTURAS
CRISTALINAS DE NaCl NA PRESENÇA DE
CISALHAMENTO E CAMPO MAGNÉTICO

Victor Hugo Suarez Solis

Orientador: Prof. Francisco Ricardo da Cunha, Dr. Univ (ENM/UnB)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO DE 2022

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Uma investigação da microestrutura e reologia de suspensões
com estruturas cristalinas de NaCl na Presença de
Cisalhamento e Campo Magnético

Victor Hugo Suarez Solis

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNI-
VERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARCIAIS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS MECÂN-
ICAS.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Francisco Ricardo da Cunha, Dr. Univ (ENM/ UnB)
(Orientador)

Prof. André von Borries Lopes, Dr. Univ (ENM/ UnB)
(Examinador Interno)

Prof. Erick Franklin, Dr. Univ (UNICAMP-SP)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, DEZEMBRO DE 2022.

Resumo

Este trabalho estuda os efeitos reológicos da aplicação de um campo magnético externo a uma suspensão composta de cristais NaCl dispersos em uma solução aquosa supersaturada do mesmo sal. Foram utilizados protótipos experimentais do Laboratório de Microhidrodinâmica e Reologia da Universidade de Brasília. O dispositivo usado nos experimentos é um reômetro de disco paralelo equipado com uma célula magnética. Testes estáticos em temperatura constante são realizados na ausência de fluxo. Esses testes indicam, por observação microscópica, que o comprimento médio da microestrutura dos cristais após a recristalização é maior quanto mais intenso for o campo magnético aplicado às amostras. Utilizando experimentos reométricos (regime de fluxo laminar), avaliamos o comportamento da viscosidade da suspensão em um regime de fluxo fraco a uma temperatura controlada para seis intensidades de campo magnético crescentes. Estes testes mostram que a viscosidade da suspensão diminui não linearmente à medida que a força do campo magnético aumenta. A suspensão apresenta um comportamento pseudoplástico para cada campo magnético aplicado, que é bem descrito por um modelo de lei de potências. Experimentos também são realizados no regime de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude. Os módulos viscoelásticos foram determinados e descobrimos que o módulo de armazenamento não desaparece em baixas frequências, indicando a existência de um módulo elástico de corte em equilíbrio. Também foram realizados experimentos usando um Impulso de deformação na presença de um campo magnético. A função de relaxamento das tensões foi obtida em função do campo magnético e um espectro de tempos de relaxamento foi determinado, mostrando memórias complexas nas suspensões examinadas com três tempos de relaxação. Constata-se que a tensão relaxa até se tornar uma tensão residual, que diminui à medida que a intensidade do campo magnético aplicado aumenta.

Todos os resultados deste trabalho podem estar relacionados a mudanças na distribuição da taxa de crescimento e à distribuição do tamanho dos cristais de NaCl com a intensidade de um campo magnético aplicado. O presente estudo pode ser importante em aplicações envolvendo tratamentos de formação de cálculos renais, por meio do monitoramento de um campo magnético externo.

Palavras-chaves: Campos Magnéticos, Suspensão de Microcristais de NaCl, Recristalização, Efeito magnetoviscoso, Pseudoplasticidade, Relaxação de tensões.

Abstract

In this work, the rheological effects of applying an external magnetic field to a suspension composed of NaCl crystals dispersed on an aqueous supersaturated solution of the same salt are studied using experimental protocols of the Laboratory of Microhydrodynamics and Rheology of the University of Brasília. The device used in the experiments is a parallel disk rheometer equipped with a magnetic cell. Static tests at constant temperature are performed in the absence of flow. Crystals grow in the solution because salt molecules meet up and interlock, arranging themselves in a lattice structure. These tests indicate, by microscopy observation, that the mean length of the crystals' microstructure after recrystallization is greater the more intense the magnetic field applied to the samples is. By rheometric experiments (flow regime), we evaluated the behavior of the suspension viscosity in a weak flow regime at a controlled temperature for six increasingly higher magnetic field intensities. These tests show that the suspension viscosity decreases in a nonlinear fashion as the magnetic field intensity increases. This behavior is understood as a result of a weakening of the bonds in the crystal structures, which makes them more susceptible to breakups under the action of a shearing flow. The suspensions present a shear-thinning for every applied magnetic field, which is well described by a power-law model. Experiments in the regime of small amplitude oscillatory shear are also carried out. The viscoelastic modules are determined and we find that the storage modulus does not vanish at low frequencies, indicating the existence of a shear elastic modulus at equilibrium. Experiments using a step-strain in the presence of a magnetic field were also conducted. The stress relaxation function as a function of the magnetic field was obtained and a spectrum of relaxation times determined, showing complex memories of the examined suspensions with three relaxation times. The stress is found to relax to a residual stress, which decreases as the intensity of the applied magnetic field is increased. The results of this work can all be related to changes in the growth rate distribution and size distribution of the salt crystals with the intensity of an applied magnetic field. The present study could be important in the applications involving treatments of kidney stone formation by monitoring an external magnetic field.

Key-words: Magnetic Fields, NaCl microcrystals Suspension, Recrystallization, magneto-viscous effect, Pseudoplasticity, Stress Relaxation.

Sumário

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Objetivos	2
1.1.1	Objetivo General	2
1.1.2	Objetivos Específicos	3
2	TIPOS DE FLUJOS REOLÓGICOS Y MODELOS DE FLUJO NO-NEWTONIANOS	4
2.1	Cizallamiento Simple	4
2.1.1	Cizallamiento Simple Permanente	5
2.1.2	Impulso de deformación	6
2.1.3	Cizallamiento Oscilatorio	8
2.2	Modelos de flujo No-Newtonianos	13
2.2.1	Modelo Ley de Potencias	14
2.2.2	Modelo de Cross	15
2.2.3	Modelo de Carreau-Yasuda	16
2.2.4	Modelo de Vinogradov-Malkin	16
2.2.5	Modelo de Bingham	16
3	VISCOELASTICIDAD	17
3.1	Viscoelasticidad lineal	17
3.1.1	Modelo de Maxwell	19
3.1.2	Modelo generalizado de Maxwell	22
3.1.3	Relación entre la función relajación de tensiones y los módulos viscoelásticos	24
3.1.4	Cálculo de los módulos viscoelásticos para el Modelo Generalizado de Maxwell	26
3.1.5	Relación entre la tensión de relajación $\sigma(t)$ y el módulo de relajación de tensiones $\phi(s)$	28
3.1.6	Cálculo del tiempo de relajación usando la función de relajación de tensiones	29

3.1.7	Relaciones entre funciones materiales: La regla de Cox-Merz	31
4	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL-PARTE ESTÁTICA	32
4.1	Aparato Experimental	32
4.2	Procedimiento Experimental	37
5	RESULTADOS- PARTE ESTÁTICA	41
5.1	Morfología de las Microestructuras	42
5.2	Histogramas y Estadísticos Descriptivos	44
5.3	Ajuste de datos por una distribución teórica	52
5.4	Validación de la distribución teórica	56
5.5	Conclusiones del Capítulo	58
6	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL - PARTE DINÁMICA	59
6.1	Aparato Experimental	59
6.2	Reometría	63
6.2.1	Cálculo de la viscosidad en función del torque en un reómetro de discos paralelos.	63
7	RESULTADOS-PARTE DINÁMICA	67
7.1	Ensayos en cizallamiento simple permanente	67
7.1.1	Viscosidad dependiente del campo magnético externo	67
7.1.2	Efectos reológicos de la aplicación de un campo magnético	69
7.1.3	Curvas de Viscosidad	71
7.2	Evaluación de la Viscoelasticidad	75
7.2.1	Step-Strain	75
7.2.2	Ensayos oscilatorios o dinámicos	83
7.2.2.1	Barrido de deformación	83
7.2.2.2	Barrido de frecuencia	85
8	CONCLUSIONES	93
8.1	Consideraciones Finales	94
8.2	Posibles Trabajos Futuros	95
	BIBLIOGRAFÍA	96

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Representación gráfica del efecto de una esfera en el campo de flujo de un fluido. Fuente: (BOTELLA, 2005).	1
Figura 2.1 – Representación gráfica típica de la función de deformación (función 2.6) y de la función velocidad de cizalla (función 2.7) en un ensayo de Impulso de deformación.	7
Figura 2.2 – Respuesta típica de un fluido viscoelástico en un ensayo de Impulso de deformación (Step-Strain). En el gráfico se puede observar como la tensión se relaja gradualmente a través del tiempo. Fuente: (FERRY, 1980).	7
Figura 2.3 – Deformación oscilatoria aplicada a un cuerpo.	9
Figura 2.4 – Material viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase δ entre ambos.	9
Figura 2.5 – Representación típica de las tres posibilidades que puede tener un determinado fluido cuando se hace una aproximación por el modelo ley de potencias. Fuente: (MORRISON, 2001).	14
Figura 2.6 – Representación típica del modelo de Cross. Fuente (MORRISON, 2001).	15
Figura 3.1 – Representación gráfica del Modelo de Maxwell.	19
Figura 3.2 – Representación gráfica del Modelo de Maxwell generalizado.	22
Figura 3.3 –	28
Figura 4.1 – Cloruro de Sodio	33
Figura 4.2 – Microscopio Óptico Olympus BX51.	34
Figura 4.3 – Balanza Digital Shimadzu AY220.	35
Figura 4.4 – Imanes	36
Figura 4.5 – Gaussímetro modelo 410 Lakeshore.	36
Figura 4.6 – Pesaje de los componentes de la suspensión.	37
Figura 4.7 – Curva de Solubilidad de NaCl - De la gráfica se desprende que la solubilidad de NaCl para 20 gramos de H_2O a $20^\circ C$ y $70^\circ C$ es de 7gr y 7.5gr respectivamente.	38
Figura 4.8 – Calentamiento y enfriamiento de la solución.	38
Figura 4.9 – Suspensión de microcristales de cloruro de sodio al 1.14 % en volumen.	39

Figura 4.10–Imagen del grupo teste: A la izquierda se observa el imán débil (fraco) y a la derecha el imán fuerte, una lamina fue colocada en la parte superior del imán débil y la otra en la parte superior del imán fuerte.	39
Figura 4.11–Entorno gráfico del software analySIS.	40
Figura 4.12–Imagen de los agregados siendo modelados como una elipse.	40
Figura 5.1 – Microscopia óptica (ampliación 5x) de la recristalización del grupo de control A y el grupo teste B respectivamente, con 8.5 gramos de NaCl con un campo de 850 gauss. Grupo A sometido al campo produce el Grupo B.	41
Figura 5.2 – Microscopia óptica (ampliación 5x) de la recristalización del grupo de control C y el grupo teste D respectivamente, con 8.5 gramos de NaCl con un campo de 850 gauss. Grupo C sometido al campo produce el Grupo D.	41
Figura 5.3 – Microscopia óptica (ampliación 5x) de la recristalización del grupo de control A y el grupo teste B respectivamente, con 8.5 gramos de NaCl con un campo de 3500 gauss. Grupo A sometido al campo produce el Grupo B.	42
Figura 5.4 – Microscopia óptica (ampliación 5x) de la recristalización del grupo de control C y el grupo teste D respectivamente, con 8.5 gramos de NaCl con un campo de 3500 gauss. Grupo C sometido al campo produce el Grupo D.	42
Figura 5.5 – Algunas formas adoptadas por los microcristales en ausencia de campo magnético.	43
Figura 5.6 – Histogramas para una fracción volumétrica efectiva de 1.14 %.	44
Figura 5.7 – Estadísticos Descriptivos de la variable diámetro para los 3 casos.	49
Figura 5.8 – Primera Aproximación y Gráfica de Probabilidad para la variable diámetro (sin campo).	53
Figura 5.9 – Primera Aproximación y Gráfica de Probabilidad para la variable diámetro (campo débil).	54
Figura 5.10–Primera Aproximación y Gráfica de Probabilidad para la variable diámetro (campo fuerte).	55
Figura 5.11–Validación de la distribución teórica Log-normal de la variable diámetro para sus 3 casos. Para los 3 casos: Linea continua roja (Distribución teórica Log- Normal) y linea punteada verde (Distribución Empírica).	57
Figura 5.12–Superposición de los histogramas y funciones de densidad teórica mostradas en la figura (5.11) para la variable diámetro en sus tres casos.	58
Figura 6.1 – Reómetro Anton Paar-Modelo physica MCR 301.	60
Figura 6.2 – Esquema del reómetro Anton Paar-Modelo physica MCR 301.	60
Figura 6.3 – Sistema de filtros de aceite (los dos filtros de la izquierda), deshumificador (brazo blanco horizontal central) y filtro de partículas (filtro mas a la derecha).	61

Figura 6.4 – Compresor de la firma Schulz (modelo MSV6).	62
Figura 6.5 – Baño térmico Lauda con control digital de temperatura.	62
Figura 6.6 – Esquema del sensor de un reómetro de placas paralelas. Fuente: (MORRISON, 2001).	64
Figura 7.1 – Viscosidad η en función del tiempo para una suspensión de microcristales de NaCl sometida a una velocidad de cizalla constante $\dot{\gamma} = 5\text{s}^{-1}$. La viscosidad es evaluada para dos intensidades de campo magnético externo: $H=0$ (0A) (\square) y $H=0,687 \times 10^5$ A/m (1A) (\circ).	68
Figura 7.2 – Viscosidad η en función de la intensidad do campo magnético externo H para una suspensión de microcristales de NaCl. El campo crítico fue determinado como la media entre las intensidades de campo magnético del primero y segundo punto experimental. $H_{crit} = 1,99 \times 10^3$ A/m. La velocidad de cizalla fue mantenida constante en $\dot{\gamma} = 5\text{s}^{-1}$.	69
Figura 7.3 – Viscosidad η en función de la velocidad de cizalla para una suspensión de microcristales de NaCl. $H=0$ A/m (0A)	71
Figura 7.4 – Viscosidad η en función de la velocidad de cizalla para una suspensión de microcristales de NaCl. $H= 0,687 \times 10^5$ A/m. (1A)	72
Figura 7.5 – Viscosidad η en función de la velocidad de cizalla para una suspensión de microcristales de NaCl. $H=1,92 \times 10^5$ A/m (2A)	72
Figura 7.6 – Viscosidad η en función de la velocidad de cizalla para una suspensión de microcristales de NaCl para los campos: $H= 0$ (0A) A/m (\square), $H= 0,687 \times 10^5$ A/m (1A) (\bullet), $H= 1,92 \times 10^5$ A/m (2A) (\blacktriangledown) - Figura obtenida a partir de la superposición de las Figuras (7.3),(7.4) y (7.5)	73
Figura 7.7 – Función relajación de tensión en función del tiempo para $H = 0$ A/m (0A). La curva continua es un ajuste de los datos experimentales al modelo de Maxwell generalizado adaptado: $\phi(s) _H = \phi_R _H + \sum_{j=1}^3 \frac{\eta_j}{\tau_j} \exp(-s/\tau_j)$. En la esquina superior derecha son presentadas las amplitudes de tensión relacionadas a cada tiempo de relajación determinado.	76
Figura 7.8 – Función relajación de tensión en función del tiempo para $H = 0,687 \times 10^5$ A/m (1A). La curva continua es un ajuste de los datos experimentales al modelo de Maxwell generalizado adaptado: $\phi(s) _H = \phi_R _H + \sum_{j=1}^3 \frac{\eta_j}{\tau_j} \exp(-s/\tau_j)$. En la esquina superior derecha son presentadas las amplitudes de tensión relacionadas a cada tiempo de relajación determinado.	76

Figura 7.9 – Función relajación de tensión en función del tiempo para $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A). La curva continua es un ajuste de los datos experimentales al modelo de Maxwell generalizado adaptado: $\phi(s) _H = \phi_R _H + \sum_{j=1}^2 \frac{\eta_j}{\tau_j} \exp(-s/\tau_j)$. En la esquina superior derecha son presentadas las amplitudes de tensión relacionadas a cada tiempo de relajación determinado.	77
Figura 7.10–Función relajación de tensión en función del tiempo para $H = 2,12 \times 10^5$ A/m (3A). La curva continua es un ajuste de los datos experimentales al modelo de Maxwell generalizado adaptado: $\phi(s) _H = \phi_R _H + \sum_{j=1}^2 \frac{\eta_j}{\tau_j} \exp(-s/\tau_j)$. En la esquina superior derecha son presentadas las amplitudes de tensión relacionadas a cada tiempo de relajación determinado.	77
Figura 7.11–Tiempo de relajación principal τ_p en función de la intensidad del campo magnético H . La curva es un ajuste de los puntos experimentales a una ecuación del tipo $\tau_p = c_1 \exp(c_2 H)$, con $c_1 = 9,5 \times 10^{-1}$ y $c_2 = 1,02 \times 10^{-1}$. 81	81
Figura 7.12–Tensión residual en función de la intensidad del campo magnético aplicado. La curva es un ajuste de los datos experimentales a una ecuación del tipo: $\sigma_R(H) = c_1 H + c_2$, con $c_1 = -1,35 \times 10^{-3}$ y $c_2 = 3,0 \times 10^5$. 82	82
Figura 7.13–Modulo elástico G' en función de la deformación angular γ para una suspensión de microcristales de NaCl. $H=0$ A/m (0A) (\square), $H = 0,687 \times 10^5$ (1A) (\bullet) y $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A) (\times).	84
Figura 7.14– G' y G'' para $H=0$ A/m (0A) - (\square)- G' y (\bullet)- G''	85
Figura 7.15– G' y G'' para $H = 0,687 \times 10^5$ (1A) - (\square)- G' y (\bullet)- G''	85
Figura 7.16– G' y G'' para $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A) - (\square)- G' y (\bullet)- G''	86
Figura 7.17– G' y G'' para $H = 2,12 \times 10^5$ A/m (3A) - (\square)- G' y (\bullet)- G''	86
Figura 7.18–Módulo de almacenamiento (elástico) en función de la frecuencia angular del sistema. $H=0$ A/m (0A) (\square), $H = 0,687 \times 10^5$ (1A) (\bullet), $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A) (\times) y $H = 2,12 \times 10^5$ A/m (3A) (\circ).	88
Figura 7.19–Módulo viscoso en función de la frecuencia del sistema. $H=0$ A/m (0A) (\square), $H = 0,687 \times 10^5$ (1A) (\bullet), $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A) (\times) y $H = 2,12 \times 10^5$ A/m (3A) (\circ).	89
Figura 7.20–(\square) - G'_0 Módulo elástico y (\bullet) - G''_0 módulo de pérdida evaluados en condición de flujo tendiendo al equilibrio en función de la intensidad del campo magnético aplicado.	90
Figura 7.21–Dependencia de la viscosidad (\blacksquare) y de la viscosidad compleja (\square) con la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y la frecuencia (ω), respectivamente para un campo magnético $H=0$ A/m (0A)	90
Figura 7.22–Dependencia de la viscosidad (\bullet) y de la viscosidad compleja (\circ) con la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y la frecuencia (ω), respectivamente para un campo magnético $H= 0,687 \times 10^5$ A/m. (1A)	91

Figura 7.23–Dependencia de la viscosidad (\blacktriangledown) y de la viscosidad compleja (∇) con la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y la frecuencia (ω), respectivamente para un campo magnético $H= 1,92 \times 10^5$ A/m. (2A) 91

Figura 7.24–Superposición de las Figuras (7.21), (7.22) y (7.23). Las curvas superiores (\square y \blacksquare) son el resultado de aplicar un campo magnético de $H=0$ A/m (0A), las curvas intermedias (\circ y \bullet) son el resultado de aplicar un campo magnético de $H=0,687 \times 10^5$ A/m. (1A) y las curvas inferiores (∇ y \blacktriangledown) son el resultado de aplicar un campo magnético de $H=1,92 \times 10^5$ A/m. (2A). 92

Lista de Tablas

Tabla 1 – Diámetro Medio de las microestructuras en micrómetros.	49
Tabla 2 – Diámetro Mediano de las microestructuras en micrómetros.	50
Tabla 3 – Modelo Power Law (Ley de Potencias)	70
Tabla 4 – Modelo Dose -Response	70
Tabla 5 – Ajuste numérico para el caso $H= 0$ A/m (0A)	74
Tabla 6 – Ajuste numérico para el caso $H= 0,687 \times 10^5$ A/m (1A)	74
Tabla 7 – Ajuste numérico para el caso $H= 1,92 \times 10^5$ A/m (2A)	74
Tabla 8 – Cambio total de la tensión de relajación ($\Delta\sigma$) y $\Delta\phi(s)$ para cada campo magnético aplicado	78
Tabla 9 – Parámetros obtenidos producto del ajuste numérico realizado a la suspensión de microcristales de NaCl en el ensayo de Step-Strain para cada campo magnético.	79
Tabla 10 – Campo Magnético vs N° de tiempos relajación	80

1 Introducción

Una suspensión o tal vez mas ampliamente una dispersión, consiste en un conjunto de partículas discretas distribuidas aleatoriamente en un medio fluido. Generalmente dividimos las suspensiones en tres categorías: partículas solidas en un medio liquido (a menudo la palabra suspensión se restringe a este significado), gotas de un liquido en un medio liquido (o emulsión) y gas en un liquido (o espuma). Todas estas categorías tienen gran importancia practica, desde materiales biológicos como la leche, la sangre, la pintura, tinta, cerámica y muchas otras dispersiones industriales.

La adición de una esfera rígida a un liquido altera el campo de flujo. Esta perturbación hidrodinámica, calculado por primera vez por Einstein (sistema diluido), tiene un pequeño efecto sobre la viscosidad. Sin embargo, si las esferas son pequeñas ($< 1\mu m$) las fuerzas coloidales son enormes y la viscosidad puede aumentar en mas de un orden de magnitud.

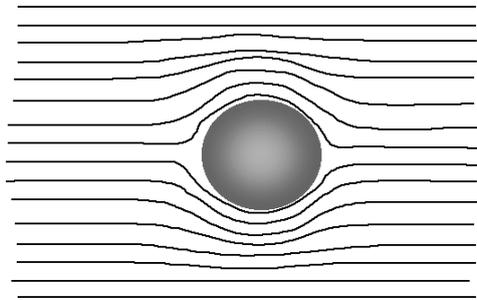


Figura 1.1 – Representación gráfica del efecto de una esfera en el campo de flujo de un fluido. Fuente: (BOTELLA, 2005).

Agregar partículas no cambia simplemente la magnitud de la viscosidad, sino también puede producir cambios respecto al comportamiento newtoniano, pudiendo combinarse comportamientos de pseudoplasticidad y dilatancia para una misma suspensión en distintas regiones de la velocidad de cizalla. Es decir se producen cambios en la viscosidad o tixotropía dependientes del tiempo que se pueden relacionar con la estructura de la suspensión.

La viscosidad de un fluido cargado con partículas es mayor que la de un fluido simple. La viscosidad de un sistema cargado depende de la fracción volumétrica de las

partículas, su forma, tamaño promedio, distribución de tamaño, velocidad de cizalla y la interacción entre las partículas (SCHWARZ, 2002). A mayor fracción volumétrica y a mayor relación de aspecto (fibra >plaqueta >esfera) de la partícula, mayor es el aumento de la viscosidad en comparación con un fluido simple.

En este estudio se trabajará con una suspensión diluida, es decir, el fluido de trabajo será una suspensión de microcristales de NaCl con una fracción volumétrica efectiva de 1.14%. Para suspensiones diluidas se disponen de numerosos resultados teóricos y varios de ellos han sido confirmados experimentalmente. Para el caso de las emulsiones también se han desarrollado simulaciones por computadora para ayudar a la interpretación de las observaciones experimentales y para predecir la microestructura compleja de las distribuciones de tamaño de gota (CUNHA; OLIVEIRA, 2019). Casi todos los sistemas de interés práctico son no diluidos. Las teorías para esos sistemas están menos desarrolladas y pueden volverse extremadamente complicadas. Sin embargo, existe información cuantitativa y semicuantitativa que está disponible para nuevos enfoques teóricos y para estudios experimentales sistemáticos sobre modelos de suspensiones bien caracterizados.

El objetivo de este trabajo fundamentalmente es verificar a un nivel dinámico, la influencia del campo magnético (H) y la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) en una suspensión de microcristales de NaCl al 1.14% en volumen, para tal fin, primeramente este sistema se analiza a nivel estático (ausencia de flujo) para luego con dicha base emprender el estudio a nivel dinámico (presencia de flujo) de dicha suspensión (ver sección 1.1). Este trabajo se divide en tres partes, la primera parte corresponde a los fundamentos teóricos y abarca el capítulo (2) y el capítulo (3). La segunda parte consiste en los ensayos estáticos y comprende los capítulos (4) y (5), y la tercera parte consiste en los ensayos dinámicos y abarca el capítulo (6) y el capítulo (7).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

- El objetivo principal de este trabajo, en el marco de una dinámica de fluidos, es verificar la influencia de la velocidad de cizalla/frecuencia ($\dot{\gamma}/\omega$) y del campo magnético aplicado (H) en una suspensión de microcristales de NaCl con fracción volumétrica efectiva de 1.14%. Para ello previamente se realizaron los experimentos estáticos, donde será realizada una caracterización microestructural utilizando como principal herramienta un microscopio óptico olympus BX51. A continuación serán realizados los experimentos dinámicos, donde será estudiada la respuesta reológica de la suspensión de NaCl utilizando un reómetro de placas paralelas MCR 301 de la firma Anton Paar, donde se implementarán diversos tipos de cizallamientos sobre el material como por ejemplo cizallamientos permanentes y transientes.

El presente estudio podría ser importante en aplicaciones que involucran tratamientos de formación de cálculos renales mediante el monitoreo de un campo magnético externo.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar una revisión bibliográfica sobre la teoría de la viscoelasticidad, específicamente sobre la teoría de la viscoelasticidad lineal.
- Realizar una metodología experimental para la preparación de suspensiones de microcristales de NaCl.
- Realizar una caracterización microestructural haciendo uso de un microscopio óptico para verificar si existen cambios en los tamaños y en la morfología de los microcristales después de ser sometidos a campos magnéticos de diversas intensidades.
- Realizar ensayos en cizallamiento simple permanente con la finalidad de verificar la influencia de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y del campo magnético aplicado (H) sobre la viscosidad (η) de la suspensión de NaCl.
- Realizar ensayos de Impulso de Deformación (Step-Strain) con la finalidad de estudiar las tensiones de relajación, los tiempos de relajación y la función de relajación de tensiones (módulo de relajación).
- Estudiar el comportamiento de la función de relajación de tensiones (módulo de relajación) usando un modelo de Maxwell generalizado con espectro de tiempos de relajación.
- Realizar ensayos oscilatorios con la finalidad de verificar la influencia de la frecuencia angular (ω) y del campo magnético aplicado (H) sobre las funciones viscoelásticas dinámicas (G' , G'' , η' , η'') de la suspensión estudiada.

2 Tipos de flujos reológicos y Modelos de flujo No-Newtonianos

Para resolver cualquier problema de flujo de fluidos en general es necesario conocer previamente la ecuación constitutiva del material.

Para obtener la ecuación constitutiva de un material se podría optar por investigar la estructura fisicoquímica del sistema, modelar las interacciones entre partículas y moléculas haciendo uso de las leyes de la física y derivarla a partir de estos principios. Sin embargo, en sistemas como suspensiones en general, coloides y polímeros, las interacciones entre partículas y moléculas son tan complejas que convierten esta tarea en casi imposible de realizar. Para resolver este problema de una manera mucho mas efectiva, se recurre a métodos experimentales que utilizan formas de flujo especiales y controladas. Estos flujos especiales y controlados son llamados de flujos estándar.

Los dos flujos estándar actualmente utilizados por los reólogos son el cizallamiento simple (cizalla simple) y la elongación. En este trabajo se estudiará y aplicará a nuestra suspensión de microcristales de NaCl, el cizallamiento simple. Este flujo en cizallamiento simple y todos sus derivados son producidos por un aparato experimental llamado **reómetro**.

2.1 Cizallamiento Simple

El campo de velocidades que corresponde a un flujo de cizalla simple se define analíticamente de la siguiente forma:

$$\vec{v} = (\dot{\gamma}_{21}x_2, 0, 0) \tag{2.1}$$

donde $\dot{\gamma}_{21} = dv_1/dx_2$, v_1 es la velocidad en la dirección del flujo y x_2 es la dirección perpendicular al flujo (dirección del gradiente de velocidad).

La aplicación a un fluido cualquiera de un flujo estándar de cizalla simple genera un campo de esfuerzos que está representado por un tensor, llamado tensor total de tensiones

y está dado por:

$$\boldsymbol{\Sigma} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} -p + \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & -p + \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & -p + \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

donde:

$\boldsymbol{\Sigma}$ es el tensor total de tensiones, p es la presión mecánica, \mathbf{I} es el tensor identidad y $\boldsymbol{\sigma}$ es el tensor esfuerzo deviatorico. El esfuerzo deviatorico causa deformación en un elemento de fluido.

El tensor total de tensiones ($\boldsymbol{\Sigma}$) tiene 5 componentes no nulas que, por ser simétrico ($\sigma_{21} = \sigma_{12}$) el tensor, se reduce a cuatro componentes.

Es importante resaltar que para fluidos incompresibles es imposible conocer la contribución de la presión y de la tensión normal en las mediciones de fuerzas normales sobre superficies. Experimentalmente se puede conocer la tensión de cizallamiento (σ_{12}) y dos diferencias de tensiones normales, definidas como:

- Tensión de cizallamiento: σ_{21}
- Primera diferencia de tensiones normales: $N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$
- Segunda diferencia de tensiones normales: $N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33}$

A continuación se describen tres tipos de flujos derivados del flujo estándar de cizallamiento simple: el cizallamiento simple permanente, Impulso de deformación y el cizallamiento oscilatorio.

2.1.1 Cizallamiento Simple Permanente

Este tipo de flujo de cizalla simple permanente se produce cuando el reómetro de cizalla gira siempre en el mismo sentido, es decir, cuando se aplica una cizalla continua a la muestra.

Los valores en estado permanente de las funciones materiales se obtienen aplicando al sistema un valor constante de cizalla y esperando el tiempo necesario para que la muestra alcance el estado permanente.

Con el objetivo de caracterizar completamente el comportamiento de un fluido en un flujo de cizalla simple permanente, se procede a definir sus funciones materiales:

- La viscosidad aparente:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

- El primer coeficiente de tensiones normales:

$$\psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\dot{\gamma}^2} \quad (2.4)$$

- El segundo coeficiente de tensiones normales:

$$\psi_2(\dot{\gamma}) = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2} = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{\dot{\gamma}^2} \quad (2.5)$$

En el caso de un fluido que presenta comportamiento de flujo newtoniano, ambos $\psi_1(\dot{\gamma})$ y $\psi_2(\dot{\gamma})$ son cero. Tal fluido es caracterizado reológicamente por su viscosidad constante.

2.1.2 Impulso de deformación

El Impulso de deformación (en inglés “Step-Strain”), es un tipo de flujo utilizado para caracterizar el comportamiento elástico de la microestructura de un fluido, a través de la determinación de la función relajación de tensiones y de su tiempo de relajación (ver subsección 7.2.1).

Este flujo por impulso de deformación consiste en lo siguiente:

Considérese un fluido inicialmente en reposo y en un determinado instante de tiempo (t_0) se aplica una determinada deformación, γ_0 , (o una velocidad de cizalla) por un periodo de tiempo pequeño ($\varepsilon = dt \ll 1s$). A continuación se observará como la tensión de relajación $\sigma(t)$ relaja en el tiempo.

La deformación $\gamma(t)$ en un flujo de Impulso de deformación está dado por la siguiente expresión:

$$\gamma(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & , \quad t < t_0 \\ \frac{\gamma_0}{\varepsilon}(t - t_0) & , \quad t_0 < t < t_0 + \varepsilon \\ \gamma_0 & , \quad t > t_0 + \varepsilon \end{cases} \quad (2.6)$$

La velocidad de cizalla $\dot{\gamma}(t)$ en un flujo de Impulso de deformación está dado por:

$$\dot{\gamma}(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & , \quad t < t_0 \\ \frac{\gamma_0}{\varepsilon} & , \quad t_0 < t < t_0 + \varepsilon \\ 0 & , \quad t > t_0 + \varepsilon \end{cases} \quad (2.7)$$

La expresión (2.7) también puede reescribirse como:

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \delta(t) \quad (2.8)$$

Donde:

$\delta(t)$ es la función delta de Dirac o función impulso unitario y está dado por la siguiente expresión:

$$\delta(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & , t < t_0 \\ \frac{1}{\varepsilon} & , t_0 < t < t_0 + \varepsilon \\ 0 & , t > t_0 + \varepsilon \end{cases} \quad (2.9)$$

Como se puede observar las funciones (2.6) y (2.7) son las representaciones analíticas típicas de la deformación $\gamma(t)$ y velocidad de cizalla $\dot{\gamma}(t)$ en un ensayo de Impulso de deformación (Step-Strain), respectivamente.

A continuación se muestran las representaciones gráficas típicas de las funciones (2.6) y (2.7):

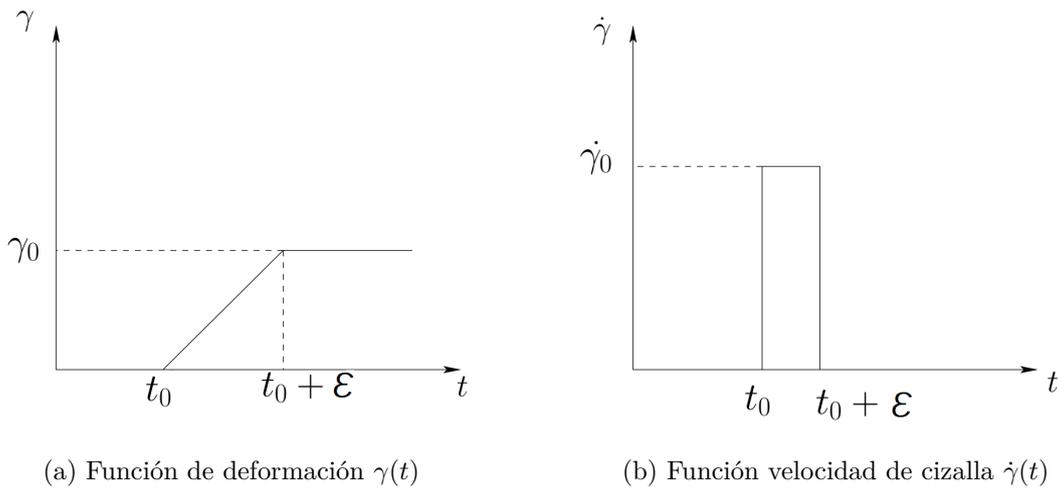


Figura 2.1 – Representación gráfica típica de la función de deformación (función 2.6) y de la función velocidad de cizalla (función 2.7) en un ensayo de Impulso de deformación.

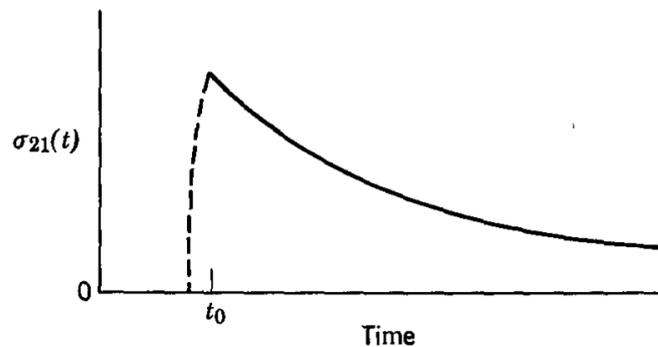


Figura 2.2 – Respuesta típica de un fluido viscoelástico en un ensayo de Impulso de deformación (Step-Strain). En el gráfico se puede observar como la tensión se relaja gradualmente a través del tiempo. Fuente: (FERRY, 1980).

A continuación se definen las funciones materiales para el flujo impulso de deformación:

- Módulo de relajación de tensión:

$$\phi(t, \gamma_0) = \frac{\sigma(t, \gamma_0)}{\gamma_0} \quad (2.10)$$

- Módulo de relajación de la primera diferencia de tensiones normales:

$$\phi_{\psi_1}(t, \gamma_0) = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\gamma_0^2} \quad (2.11)$$

- Módulo de relajación de la segunda diferencia de tensiones normales:

$$\phi_{\psi_2}(t, \gamma_0) = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{\gamma_0^2} \quad (2.12)$$

Observación:

$\phi_{\psi_2}(t, \gamma_0)$ es rara vez medido ya que es pequeño y requiere de equipo especializado. Notar que las funciones materiales para el experimento de Impulso de deformación son funciones del tiempo y de la deformación γ_0 . Para pequeñas deformaciones, $\phi(t, \gamma_0)$ y $\phi_{\psi_1}(t, \gamma_0)$ son solo dependientes del tiempo; este limite es llamado de régimen de Viscoelasticidad lineal. En el régimen de viscoelasticidad lineal $\phi(t, \gamma_0)$ se escribe como $\phi(t)$.

En la subsección (3.1.5), se mostrará la aplicación de la teoría de la Viscoelasticidad lineal a este tipo de flujo con la finalidad de obtener una relación entre la tensión de relajación $\sigma(t)$ y el módulo o función de relajación de tensiones $\phi(t)$ (se definirá en la ecuación 3.15).

2.1.3 Cizallamiento Oscilatorio

Este tipo de cizallamiento es el que se aplica en los llamados **ensayos oscilatorios o dinámicos** (ver subsección 7.2.2) con la finalidad de estudiar las propiedades elásticas y viscosas de un determinado fluido. Este cizallamiento consiste en la aplicación por parte del reómetro de una deformación que varia sinusoidalmente (armónicamente) con el tiempo y que además se encuentra oscilando a una frecuencia angular ω . La deformación esta dado por:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.13)$$

Mientras que el esfuerzo varia con la misma frecuencia angular ω , pero presentando un desfase δ con respecto a la deformación.

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.14)$$

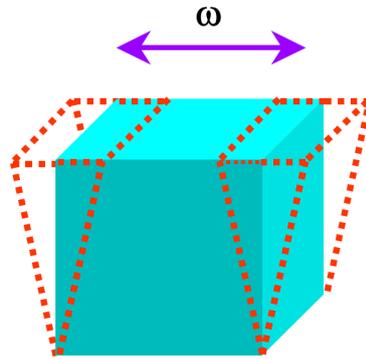


Figura 2.3 – Deformación oscilatoria aplicada a un cuerpo.

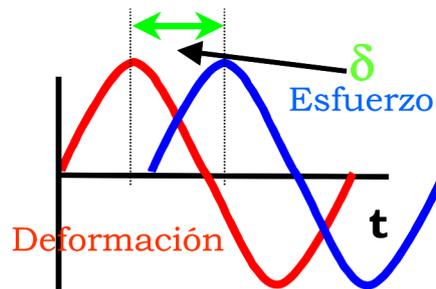


Figura 2.4 – Material viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase δ entre ambos.

Ahora se procederá a analizar en mayor profundidad el cizallamiento oscilatorio.

Sea la deformación en un cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud dado por la siguiente expresión:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.15)$$

en que ω es la frecuencia de la oscilación y γ_0 es la amplitud de la deformación ($\gamma_0 \ll 1$). Derivando la ecuación (2.15), obtenemos la velocidad de cizalla:

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \text{cos}(\omega t) \quad (2.16)$$

donde: $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 \omega$

La perturbación originada por el cizallamiento, en este caso oscilatorio, generará en el sistema una respuesta que será representada por la tensión $\sigma(t)$. Se propone para un fluido viscoelástico escribir la tensión $\sigma(t)$ de la siguiente manera:

$$\sigma(t) = A(\omega) \gamma_0 \text{sen}(\omega t + \alpha); \quad 0 \leq \alpha \leq \pi/2 \quad (2.17)$$

y en términos de la velocidad de cizalla $\gamma(t)$ tenemos:

$$\sigma(t) = B(\omega)\dot{\gamma}_0 \cos(\omega t - \beta); \quad 0 \leq \beta \leq \pi/2 \quad (2.18)$$

Podemos observar en la ecuación (2.17) que α es la diferencia de fase entre la deformación (entrada) y la tensión (salida) y además $\beta = \pi/2 - \alpha$.

Representando las ecuaciones (2.17) y (2.18) en función de los términos de las componentes de tensión en fase y fuera de fase con γ_0 y $\dot{\gamma}_0$:

$$\sigma(t) = G'(\omega)\gamma_0 \sin(\omega t) + G''(\omega)\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.19)$$

también:

$$\sigma(t) = \eta'(\omega)\dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) + \eta''(\omega)\dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) \quad (2.20)$$

Se define $G'(\omega)$ como módulo elástico o módulo de almacenamiento, dado que está asociado al carácter elástico del fluido, o sea, con la energía almacenada durante la deformación, $G''(\omega)$ es conocido como, módulo de pérdida o módulo viscoso y está asociado al carácter viscoso del fluido y, por tanto a la disipación de energía durante el flujo, $\eta'(\omega)$ es la llamada viscosidad dinámica o componente viscoso y está asociado a efectos disipativos, $\eta''(\omega)$ es la viscosidad de almacenamiento o componente elástico y está asociado al almacenamiento de energía.

Las propiedades $G'(\omega)$, $G''(\omega)$, $\eta'(\omega)$ y $\eta''(\omega)$ son llamadas de propiedades o funciones viscoelásticas lineales y son obtenidas en régimen de pequeña amplitud, es decir, un régimen de pequeñas deformaciones (régimen lineal).

Es importante también observar que para un sólido elástico ideal, se tiene que $G''(\omega) = 0$ y sustituyendo esta expresión en la ecuación (2.19), tenemos:

$$\sigma(t) = G'(\omega)\gamma(t) \quad (2.21)$$

También para un fluido newtoniano se cumple que $\eta''(\omega) = 0$, sustituyendo esta expresión en la ecuación (2.20), tenemos:

$$\sigma(t) = \eta'(\omega)\dot{\gamma}(t) \quad (2.22)$$

Expandiendo las ecuaciones (2.17) y (2.18) y comparando miembro a miembro con las ecuaciones (2.19) y (2.20) se obtiene:

$$\begin{cases} G'(\omega) = A(\omega)\cos(\alpha) \\ G''(\omega) = A(\omega)\sen(\alpha) \\ \eta'(\omega) = B(\omega)\cos(\beta) \\ \eta''(\omega) = B(\omega)\sen(\beta) \end{cases} \quad (2.23)$$

Del sistema de ecuaciones (2.23) se pueden deducir las siguientes relaciones:

$$(A(\omega))^2 = (G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2 \quad (2.24)$$

$$\tan(\alpha) = \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \quad (2.25)$$

y también:

$$(B(\omega))^2 = (\eta'(\omega))^2 + (\eta''(\omega))^2 \quad (2.26)$$

$$\tan(\beta) = \frac{\eta'(\omega)}{\eta''(\omega)} \quad (2.27)$$

Es importante mencionar en la ecuación (2.25) que la relación del módulo de pérdida con el módulo de almacenamiento se conoce como factor de pérdida o tangente de pérdida.

En un sólido perfectamente elástico se cumple que $\delta = 0^\circ$ ó $\tan(\delta) = 0$ y G' predomina completamente sobre G'' , sin embargo, en un fluido perfectamente viscoso se cumple que $\delta = 90^\circ$ ó $\tan(\delta) = \infty$ y además G'' predomina completamente sobre G' y en materiales viscoelásticos se cumple que $0^\circ < \delta < 90^\circ$ ó $0 < \tan(\delta) < \infty$ dependiendo de la escala de tiempo y temperatura. Cuando el comportamiento viscoso y el comportamiento elástico son iguales ($G' = G''$) a $\delta = 45^\circ$ ó $\tan(\delta) = 1$, significa que el material está haciendo una transición de líquido a sólido o viceversa.

Ahora se abordará el cizallamiento oscilatorio usando la teoría de la variable compleja.

Para ello definiremos que la deformación impuesta al sistema, está dado por:

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.28)$$

derivando la ecuación (2.28) obtenemos la velocidad de cizalla:

$$\dot{\gamma}(t) = i\omega\gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.29)$$

donde la amplitud de la velocidad de cizalla está dado por: $\dot{\gamma}_0 = i\omega\gamma_0$

Se definirá la tensión en un cizallamiento oscilatorio para un ángulo de desfase φ de la siguiente manera:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \psi)} \quad (2.30)$$

que escrito de otra manera es:

$$\sigma(t) = \sigma' e^{i\omega t} \quad (2.31)$$

donde: $\sigma' = \sigma_0 e^{i\psi}$ y σ_0 es la amplitud de la tensión de cizallamiento o amplitud compleja.

En las ecuaciones (2.21) y (2.22) mostramos como se relaciona la tensión con la deformación y la velocidad de cizalla, entonces de manera análoga, se tiene:

$$\sigma(t) = G^*(\omega)\gamma(t) = G^*(\omega)\gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.32)$$

y

$$\sigma(t) = \eta^*(\omega)\dot{\gamma}(t) = \eta^*(\omega)i\omega\gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.33)$$

igualando las ecuaciones (2.32) y (2.33) tenemos:

$$G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega) \quad (2.34)$$

donde: $G^*(\omega)$ es llamado de módulo complejo y $\eta^*(\omega)$ de viscosidad compleja.

Definiendo que:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.35)$$

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (2.36)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.35) y (2.36) en (2.34), tenemos:

$$G'(\omega) + iG''(\omega) = i\omega\eta'(\omega) + \omega\eta''(\omega) \quad (2.37)$$

igualando los términos semejantes, podemos concluir que las relaciones entre los módulos viscoelásticos están dados por:

$$G'(\omega) = \omega\eta''(\omega) \quad (2.38)$$

$$G''(\omega) = \omega\eta'(\omega) \quad (2.39)$$

Donde: G' , G'' , η' , η'' son las funciones materiales para un cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud.

Nota:

G' , G'' , η' , η'' también son llamadas de funciones viscoelásticas dinámicas.

2.2 Modelos de flujo No-Newtonianos

Los modelos de flujo no-newtonianos se caracterizan principalmente por ignorar los efectos elásticos del fluido no-newtoniano dejando a la viscosidad como la principal variable de interés. La descripción precisa del flujo, necesaria para el diseño de sistemas de bombeo, tuberías, etc, requiere una ecuación constitutiva que exprese una relación entre σ y $\dot{\gamma}$ en cualquier punto, otro propósito general de estos modelos es obtener soluciones analíticas para diferentes escenarios de flujo encontrados en el ámbito académico o en la industria.

El modelo de flujo viene representado por una ecuación constitutiva que está dado por la siguiente expresión:

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (2.40)$$

donde σ es el tensor de esfuerzos deviatorico, $\eta(\dot{\gamma})$ es la viscosidad del fluido en función de la velocidad de cizalla y $\dot{\gamma}$ es el tensor de velocidad de cizalla. Esta ecuación (2.40) se le conoce como ecuación constitutiva del fluido newtoniano generalizado (FNG). La cuestión que queda pendiente, llegados a este punto, es la determinación de la forma funcional de $\eta(\dot{\gamma})$.

Pasos para obtener la forma funcional de $\eta(\dot{\gamma})$:

1. En un reómetro, realizar un ensayo en cizallamiento simple permanente con la finalidad de obtener la curva de viscosidad (η vs $\dot{\gamma}$).
2. Plotear en un software de análisis de datos o en excel, la nube de puntos (medidas que establecen la correspondencia entre las variables x e y) obtenidas en el paso 1.
3. Dar una forma analítica a los resultados experimentales. Para tal fin realizar un ajuste numérico a la nube de puntos utilizando alguna forma funcional de $\eta(\dot{\gamma})$ existente.

A continuación se presentan algunas formas funcionales para $\eta(\dot{\gamma})$:

2.2.1 Modelo Ley de Potencias

El modelo de ley de potencias (en inglés, “Power Law”) propuesto por Ostwald (OSTWALD, 1925) y de Waele (WAELE, 1923) es un modelo simple que representa exactamente la región cizallante adelgazante de la curva de viscosidad (η vs $\dot{\gamma}$) pero desprecia la región newtoniana observada a bajas velocidades de cizalla.

El modelo de la ley de potencias puede escribirse:

$$\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.41)$$

Aplicando logaritmos a ambos miembros de la ecuación (2.41) se obtiene la ecuación lineal:

$$\log \eta = \log K + (n - 1)\log \dot{\gamma} \quad (2.42)$$

Vemos en la ecuación (2.41) que contiene dos parámetros que se obtienen del ajuste con los puntos experimentales. K recibe el nombre de índice de consistencia, estando directamente relacionado con la viscosidad del material. n recibe el nombre de índice de flujo y su valor expresa el comportamiento Newtoniano ($n = 1$), pseudoplástico (en inglés, “shear thinnig”) ($n < 1$) y dilatante (en inglés, “shear-thickening”). La ley de potencias solo permite modelar adecuadamente sistemas en los que $\log \eta$ frente a $\log \dot{\gamma}$ sea una línea recta. Sus grandes ventajas son, no obstante, la gran cantidad de materiales que se ajustan a dicha ecuación y su sencillez matemática.

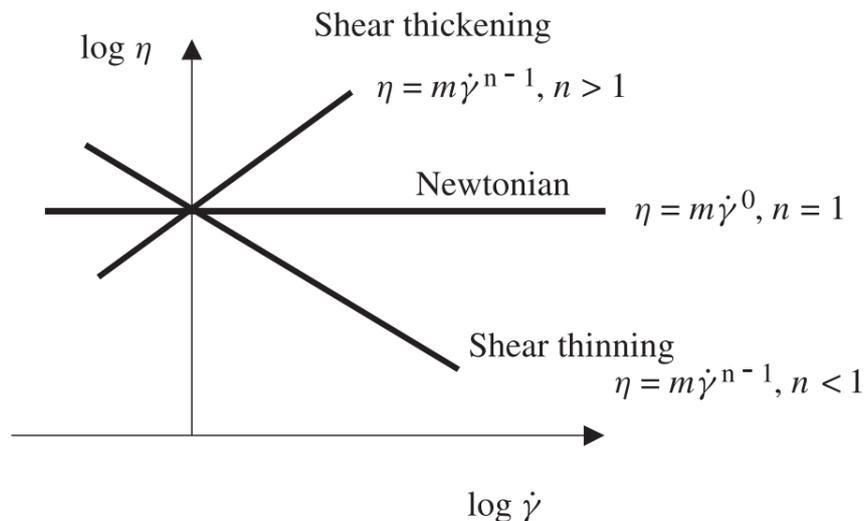


Figura 2.5 – Representación típica de las tres posibilidades que puede tener un determinado fluido cuando se hace una aproximación por el modelo ley de potencias. Fuente: (MORRISON, 2001).

2.2.2 Modelo de Cross

El modelo de Cross ([CROSS, 1965](#)) es una de las expresiones más usadas para modelizar el comportamiento de fluidos no-newtonianos, a bajas y altas velocidades de cizalla.

Experimentalmente se observa que la región de comportamiento no-Newtoniano, donde la ley de potencias se puede ajustar razonablemente bien, está flanqueada por dos regiones de comportamiento newtoniano, tal como muestra la figura (2.6). En este caso la ley de potencias no es capaz de ajustar todos los puntos experimentales y es necesario hacer uso de otros modelos más exitosos. Cross obtuvo la siguiente ecuación con cuatro parámetros:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^n} \quad (2.43)$$

para describir el comportamiento general mostrado en la figura (2.6). En dicha ecuación η_0 y η_{∞} son las viscosidades en los límites Newtonianos observados en las regiones de baja y alta cizalla, respectivamente; λ es una constante de tiempo relacionada con las velocidades de ruptura estructural resultantes de la cizalla y de la agitación térmica. La ecuación de Cross representa uno de los pocos casos en los que se obtuvo una dependencia $\eta(\dot{\gamma})$ partiendo de un análisis de la cinética de la microestructura del fluido.

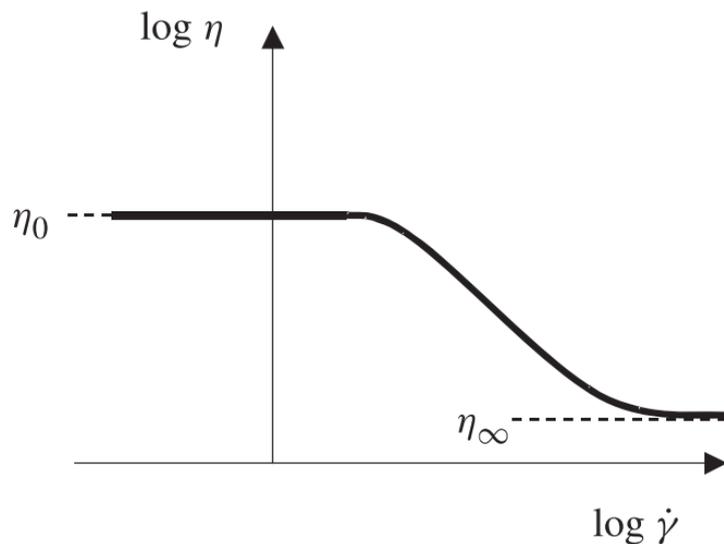


Figura 2.6 – Representación típica del modelo de Cross. Fuente ([MORRISON, 2001](#)).

2.2.3 Modelo de Carreau-Yasuda

Carreau (CARREAU, 1972) y Yasuda (YASUDA, 1981) desarrollaron un modelo que considera las regiones newtonianas observadas y ajusta un amplio intervalo de velocidades de deformación; este contiene cinco parámetros:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{1-n}{a}}} \quad (2.44)$$

η_0 y η_{∞} son, respectivamente, las viscosidades newtonianas en los límites de bajas y altas velocidades de cizalla; el exponente a está relacionado con la curvatura de la región de transición desde el límite newtoniano de bajas velocidades de cizalla y la región no-newtoniana; el parámetro λ es una constante de tiempo que determina la transición entre las regiones newtonianas y la no-newtoniana; finalmente, el parámetro n determina la pendiente de la región no-newtoniana.

2.2.4 Modelo de Vinogradov-Malkin

El modelo de Vinogradov-Malkin (VINOGRADOV; MALKIN, 1980) también contiene cinco parámetros y está dado por:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{1 + p_1\dot{\gamma}^n + p_2\dot{\gamma}^{2n}} \quad (2.45)$$

2.2.5 Modelo de Bingham

Modelo de Bingham (BINGHAM, 1916) es un modelo empírico de dos parámetros que representa el comportamiento reológico de los materiales que tienen un esfuerzo de cedencia (yield stress) λ_y , por debajo del cual el material no fluye. Ejemplos típicos de fluidos de Bingham son las emulsiones y suspensiones poliméricas. En el intervalo de flujo, por encima del esfuerzo de cedencia, un fluido de bingham se comporta como un líquido newtoniano y puede por lo tanto, representarse como:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \begin{cases} \infty & , \lambda \leq \lambda_y \\ \eta_p + \frac{\lambda_y}{\dot{\gamma}} & , \lambda > \lambda_y \end{cases} \quad (2.46)$$

Los dos parámetros de este modelo son el esfuerzo de cedencia o yield stress λ_y , que es un parámetro siempre positivo que determina la tensión mínima necesaria para que el material comience a fluir y la viscosidad plástica η_p que es el valor de la viscosidad del fluido en altas velocidades de cizalla.

3 Viscoelasticidad

Los materiales viscoelásticos reales son aquellos materiales que presentan un comportamiento dual. Es decir, presentan tanto un comportamiento elástico como viscoso.

En el caso de materiales viscoelásticos, una de sus características principales es la dependencia del tiempo en su respuesta a las tensiones y deformaciones. Consecuentemente, es necesaria la inclusión del tiempo para definir adecuadamente sus propiedades viscoelásticas.

Que un material se comporte básicamente como un sólido o básicamente como un líquido dependerá de la escala de tiempo experimental.

Los físicos han reconocido durante mucho tiempo que no existe una línea divisoria clara entre un sólido y un líquido. Un mismo material puede comportarse de una manera que se reconoce como característica de un sólido o de un líquido según la naturaleza de la prueba a la que se somete. Sin embargo, podemos especificar ciertos criterios imprecisos mediante los cuales podemos reconocer el comportamiento de un tipo líquido y lo distinguimos del comportamiento de un tipo sólido. Por ejemplo, en un líquido, la tensión no aumenta necesariamente a medida que aumenta la deformación; la magnitud de la tensión está asociada con la velocidad a la que cambia la deformación más que con la deformación en sí misma (RIVLIN; SAWYERS, 1971).

Los materiales viscoelásticos son innumerables, entre los que se pueden mencionar las suspensiones, las emulsiones, que sirven para aplicaciones en pinturas y adhesivos (OLIVEIRA; CUNHA, 2015), los polímeros en estado sólido, los polímeros fundidos, materiales de construcción, los asfaltos, plásticos, las pastas dentífricas, los fluidos orgánicos como la sangre y el líquido sinovial, etcétera.

3.1 Viscoelasticidad lineal

El principio más básico que gobierna el comportamiento mecánico y reológico de las suspensiones es el comportamiento de relajación de tensiones (ver subsección 2.1.2). Cuando a un sistema se aplica una deformación instantánea γ_0 , la tensión resultante puede medirse en función del tiempo $\sigma(t)$ (Ver figura 2.2). Para materiales en régimen no lineal, la relajación de tensiones resulta en un modulo de relajación que es también función de la

deformación $\phi(\gamma_0, t)$, donde:

$$\phi(\gamma_0, t) = \frac{\sigma(\gamma_0, t)}{\gamma_0} \quad (3.1)$$

Sin embargo para deformaciones muy pequeñas, el modulo de relajación no es función de la deformación y es por lo tanto solo función del tiempo:

$$\phi(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (3.2)$$

Esta relación lineal (ecuación 3.2) es el principio fundamental detrás de la viscoelasticidad lineal. Esta ecuación nos dice que existe una dependencia lineal de la relajación de tensiones $\sigma(t)$ con la deformación γ_0 .

Para materiales viscoelásticos la relajación de tensiones $\sigma(t)$ son función, no solo de la deformación aplicada γ_0 , sino también del pasado completo de la deformación; por ello son llamados de fluidos con memoria “débil” o simplemente fluidos con “memoria”. Esto implica que en la viscoelasticidad se buscará establecer relaciones entre la tensión, la deformación y el tiempo.

Para que un material tenga un comportamiento viscoelástico lineal se deben cumplir dos condiciones:

1. Se debe cumplir el principio fundamental expresado matemáticamente por la ecuación (3.2). Esta ecuación es satisfecha cuando la deformación y velocidad de cizalla son infinitesimales.
2. Las relaciones esfuerzo-deformación, que además son dependientes del tiempo, pueden ser descritas por ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes.

De acuerdo con (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989) la principal consecuencia de la linealidad es el hecho de poder aplicar el principio de superposición de efectos del sistema.

Una buena razón para estudiar el comportamiento viscoelástico lineal de los fluidos es que nos permite tener una buena base para estudiar los modelos viscoelásticos no-lineales (BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987).

Experimentalmente las bajas deformaciones se consiguen en un reómetro, asegurando así un régimen de viscoelasticidad lineal. Estas bajas deformaciones trae como consecuencia que su estructura molecular queda casi intacta, la cual le confiere la capacidad de ser una buena herramienta de caracterización.

Una de las formas mas simples de describir la viscoelasticidad lineal es haciendo uso de modelos mecánicos, que consisten en la combinación de elementos elásticos y viscosos, representados por resortes y amortiguadores (sistema embolo-pistón) respectivamente.

Una ecuación general que describe la viscoelasticidad lineal, fue propuesto por Oldroyd (OLDROYD, 1956) y está dado por:

$$(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}) \boldsymbol{\sigma}(t) = (\beta_0 + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} + \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \beta_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}) \boldsymbol{\gamma}(t) \quad (3.3)$$

donde, α_n y β_n son parámetros materiales que pueden ser medidos experimentalmente y $\boldsymbol{\sigma}(t)$ y $\boldsymbol{\gamma}(t)$ son respectivamente el tensor de tensiones deviatorico y el tensor deformación.

3.1.1 Modelo de Maxwell

La ecuación constitutiva de maxwell fue la primera tentativa de describir el efecto de la viscoelasticidad de un determinado material viscoelástico.

Este modelo representa la idea de un fluido viscoelástico con características de sólido elástico como de un fluido newtoniano.

El sólido elástico es representado por un resorte (en portugués, “mola”) con comportamiento $\sigma = G\gamma$ en que σ es la tensión sobre el resorte, G es el módulo de elasticidad y γ es la deformación del resorte. El fluido newtoniano es representado por un amortiguador (en portugués, “amortecedor”) con comportamiento $\sigma = \eta\dot{\gamma}$, en serie, donde σ es la tensión en el amortiguador, μ es la viscosidad y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla en el amortiguador. Este modelo está representado por la figura (3.1).

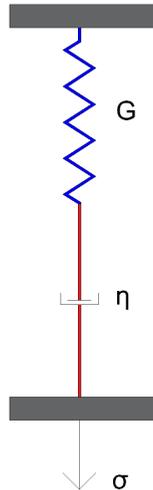


Figura 3.1 – Representación gráfica del Modelo de Maxwell.

Analizando la figura (3.1), la deformación en el fluido está dada por la suma de la deformación del resorte mas la deformación del amortiguador.

$$\gamma = \gamma_v + \gamma_e \quad (3.4)$$

En consecuencia, derivando la ecuación (3.4) respecto al tiempo, obtenemos:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e \quad (3.5)$$

y de la figura (3.1) se cumple también:

$$\sigma_e = \sigma_v = \sigma \quad (3.6)$$

De la ley de Hooke ($\sigma = G\gamma$), despejando γ se tiene:

$$\gamma = \frac{\sigma}{G} \quad (3.7)$$

Luego:

$$\dot{\gamma}_e = \frac{\dot{\sigma}}{G} \quad (3.8)$$

Análogamente para el amortiguador:

$$\dot{\gamma}_v = \frac{\sigma}{\eta} \quad (3.9)$$

Sustituyendo la ecuación (3.8) y la ecuación (3.9) en la ecuación (3.5):

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (3.10)$$

reordenando la ecuación (3.10) y haciendo $\eta = \eta_0$ y $\tau = \eta_0/G$, obtenemos:

$$\sigma + \tau \frac{d\sigma}{dt} = \eta_0 \frac{d\gamma}{dt} \quad (3.11)$$

donde, la ecuación (3.11) representa la forma diferencial de la ecuación Constitutiva de Maxwell para el comportamiento viscoelástico lineal, τ es el tiempo de relajación del fluido y η_0 es la viscosidad a una velocidad de cizalla próxima a cero (En un régimen de pequeñas deformaciones, la viscosidad solo se puede obtener a una velocidad de cizalla próxima a cero).

También se puede deducir que la ecuación (3.11) predice, como cabe esperar, que cuando la acción mecánica es duradera en el tiempo, el esfuerzo terminará alcanzando un valor estacionario ($\frac{d\sigma}{dt} \rightarrow 0$) dominando entonces la respuesta viscosa ($\sigma = \eta\dot{\gamma}$), mientras que si la acción sobre el sistema es muy breve ($\frac{d\sigma}{dt} \rightarrow \infty$) dominará la respuesta elástica ($\frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} = \dot{\gamma} \Rightarrow \sigma = G\gamma$).

La solución de la ecuación diferencial ordinaria lineal (3.11) es obtenida usando el método del factor integrante (F.I).

Haciendo: $F.I = e^{1/\tau t}$, multiplicando este factor a ambos miembros de la ecuación (3.11) y dividiendo la nueva expresión entre τ , tenemos:

$$\frac{\sigma}{\tau} e^{\frac{t}{\tau}} + \frac{d\sigma}{dt} e^{\frac{t}{\tau}} = \frac{\eta_0}{\tau} e^{\frac{t}{\tau}} \dot{\gamma} \quad (3.12)$$

Simplificando tenemos:

$$\frac{d}{dt}(\sigma e^{\frac{t}{\tau}}) = \frac{\eta_0}{\tau} e^{\frac{t}{\tau}} \dot{\gamma} \quad (3.13)$$

Integrando la ecuación (3.13), obtenemos:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_0}{\tau} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{(t-t')}{\tau}} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.14)$$

La ecuación (3.14) también es llamada de integral de convolución (CUNHA; ALBERNAZ, 2013), notar que los límites de integración ($-\infty < t' \leq t$) indican que la tensión σ evaluada en el tiempo t depende de la historia de la velocidad de cizalla para todo el tiempo t' anterior a t , es decir, el fluido tiene memoria.

Definiendo la función:

$$\phi(t - t') = \frac{\eta_0}{\tau} e^{-\frac{(t-t')}{\tau}} \quad (3.15)$$

Por lo tanto la ecuación (3.14) se puede reescribir como:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \phi(t - t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.16)$$

La función $\phi(t - t')$ es llamado de función memoria de Maxwell, función relajación de tensiones o simplemente módulo de relajación (en inglés, “ stress relaxation function”). Se puede observar que $\phi(t - t')$ es una función positiva y dependiente del tipo de fluido (η es un coeficiente de ϕ), y también se puede apreciar que $\phi(t - t')$ tiende a cero a medida que $(t - t')$ se hace grande.

La ecuación (3.14) debe ser vista sobre el principio de casualidad, el cual afirma que la tensión depende de la historia de la carga, es decir, la tensión en el tiempo presente t depende de la velocidad de cizalla o historia de la deformación en tiempos anteriores a t' (GREEN; RIVLIN, 1959). En este contexto, la exponencial mostrada en la ecuación (3.15) puede ser entendida como un factor multiplicativo que asume valores mayores para tiempos mas próximos del tiempo t y menores para tiempos distantes de t , por lo tanto indicando que la tensión es mas susceptible a la historia mas reciente de la deformación. En función de eso, se dice que los fluidos de Maxwell presentan memoria, ya que su estado actual depende de los estados pasados y ademas de eso su memoria decrece rápidamente para eventos que hayan ocurrido en instantes de tiempo mas alejados del presente, mostrando que este modelo se adecua al principio de *fading memory* (PEREIRA, 2019).

Para flujos con campos de tensión y deformaciones tridimensionales la ecuación (3.16) puede escribirse en forma tensorial de la siguiente manera:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^t \phi(t-t') \dot{\boldsymbol{\gamma}}(t') dt' \quad (3.17)$$

donde, $\boldsymbol{\sigma}$ es el tensor de tensiones deviatorico y $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ es el tensor velocidad de cizalla, $\phi(t-t')$ es el factor relajación de tensiones (módulo de relajación), t' es un tiempo presente y t es un tiempo pasado.

3.1.2 Modelo generalizado de Maxwell

El modelo generalizado de Maxwell también conocido como el modelo de Maxwell-Wiechert, es un modelo generalizado que consiste de un numero arbitrario de modelos de Maxwell conectados en paralelo, permitiendo una aproximación mas realista (ver figura 3.2).

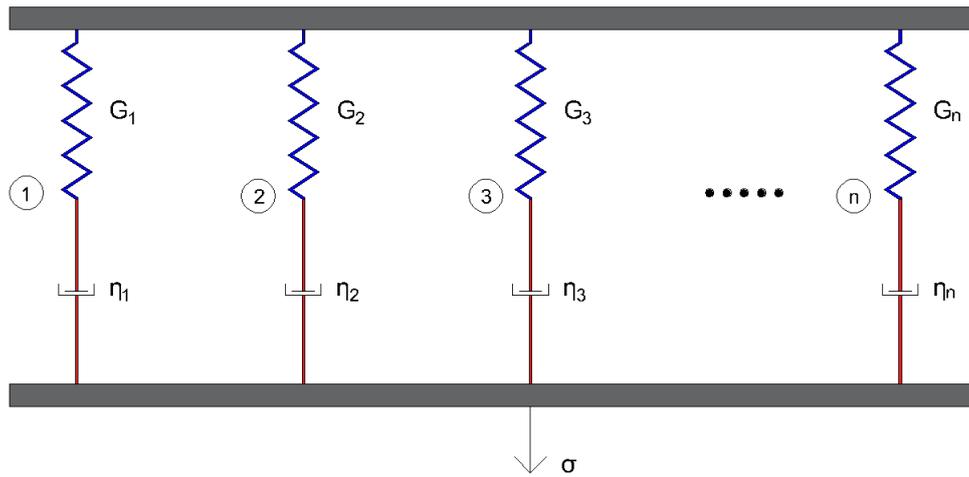


Figura 3.2 – Representación gráfica del Modelo de Maxwell generalizado.

Sabemos del Modelo de Maxwell que para un elemento de Maxwell (elemento resorte-amortiguador) la tensión está dada por:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_0}{\tau} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{(t-t')}{\tau}} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.18)$$

De la figura (3.2) podemos observar que la tensión total (σ) sentida por el material formado por los n elementos de Maxwell está dado por las tensiones originadas en cada elemento de Maxwell es decir:

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^n \sigma_i(t) \quad (3.19)$$

sustituyendo la ecuación (3.18) en (3.19), obtenemos:

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i}{\tau_i} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{(t-t')}{\tau_i}} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.20)$$

reacomodando la expresión (3.20), tenemos:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \left[\sum_{i=1}^n \frac{\eta_i}{\tau_i} e^{-\frac{(t-t')}{\tau_i}} \right] \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.21)$$

colocando la expresión (3.21) en términos del modulo de relajación, tenemos:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \left[\sum_{i=1}^n \phi_i(t-t') \right] \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.22)$$

De la ecuación (3.22) podemos definir la función relajación de tensiones para el modelo de maxwell generalizado:

$$\phi(s) = \sum_{i=1}^n \phi_i(t-t') = \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i}{\tau_i} e^{-\frac{(t-t')}{\tau_i}} \quad (3.23)$$

donde, $s = t - t'$,

Se puede observar en la ecuación (3.23) que las constantes η_i y τ_i son los llamados espectros de viscosidad y tiempos de relajación respectivamente. También de esta misma ecuación (3.23) podemos interpretar que la relajación de la tensión aplicada a un material viscoelástico se desenvuelve como un efecto combinado de la relajación de los n elementos de Maxwell que la componen, es decir, existen n tiempos de relajación que caracterizan a un fluido viscoelástico.

En este punto podemos definir el modelo de maxwell generalizado adaptado de la siguiente forma:

$$\sigma(t) = \sigma_R + \int_{-\infty}^t \left[\sum_{i=1}^n \phi_i(t-t') \right] \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.24)$$

donde, $\sigma(t)$ es la tensión total y σ_R es la tensión residual que es una constante diferente de cero.

A continuación podemos definir la función relajación de tensiones para el modelo de Maxwell generalizado adaptado,

$$\phi(s) = \phi_R + \sum_{i=1}^n \frac{\eta_i}{\tau_i} e^{-\frac{s}{\tau_i}} \quad (3.25)$$

definiendo:

$$A_i = \frac{\eta_i}{\tau_i} \quad (3.26)$$

se puede reescribir la ecuación (3.25) de la siguiente forma:

$$\phi(s) = \phi_R + \sum_{i=1}^n A_i e^{-\frac{s}{\tau_i}} \quad (3.27)$$

donde, $\phi(s)$ es la función relajación de tensiones, ϕ_R es la función relajación de tensiones residual, A_i es la amplitud de tensión, $s = t - t'$ es el tiempo, τ_i es el tiempo de relajación. Esta ecuación (3.27) será usada posteriormente en la subseccion (7.2.1) para realizar ajustes numéricos no lineales.

3.1.3 Relación entre la función relajación de tensiones y los módulos viscoelásticos

Sabemos del modelo de Maxwell para un régimen viscoelástico lineal que la tensión está dad por:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \phi(t - t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.28)$$

donde:

$$\phi(t - t') = \frac{\eta_0}{\tau} e^{-\frac{(t-t')}{\tau}} \quad (3.29)$$

haciendo en la ecuación (3.28) y (3.29) el siguiente cambio de variable: $s = t - t'$, tenemos:

$$\phi(s) = \int_0^{+\infty} \phi(s) \dot{\gamma}(t - s) ds \quad (3.30)$$

donde:

$$\phi(s) = \frac{\eta_0}{\tau} \exp(-s/\tau) \quad (3.31)$$

Además sabemos que la velocidad de cizalla en un cizallamiento oscilatorio, está dado por:

$$\dot{\gamma}(t') = \gamma_0 \cos(\omega t') \quad (3.32)$$

pero como:

$$s = t - t' \quad \leftrightarrow \quad t' = t - s \quad (3.33)$$

sustituyendo la ecuación (3.33) en (3.32), tenemos:

$$\dot{\gamma}(t - s) = \gamma_0 \cos(\omega t - \omega s) \quad (3.34)$$

Ahora sustituyendo la ecuación (3.34) en (3.30), obtenemos:

$$\sigma(t) = \int_0^{+\infty} \phi(s) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t - \omega s) ds \quad (3.35)$$

Luego:

$$\sigma(t) = \left(\int_0^{+\infty} \phi(s) \cos(\omega s) ds \right) \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) + \left(\int_0^{+\infty} \phi(s) \sin(\omega s) ds \right) \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) \quad (3.36)$$

comparando la ecuación (3.36) con la ecuación (2.20), se tiene finalmente, las importantes relaciones:

$$\eta'(\omega) = \int_0^{+\infty} \phi(s) \cos(\omega s) ds \quad (3.37)$$

$$\eta''(\omega) = \int_0^{+\infty} \phi(s) \sin(\omega s) ds \quad (3.38)$$

alternativamente, utilizando la teoría de la variable compleja, se tiene que:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) = \int_0^{+\infty} \phi(s) e^{-i\omega s} ds \quad (3.39)$$

Aplicando transformada de Fourier seno o coseno, se puede obtener la función $\phi(s)$ de dos maneras diferentes, obteniendo:

$$\phi(s) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \eta'(\omega) \cos(\omega s) d\omega \quad (3.40)$$

$$\phi(s) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \eta''(\omega) \sin(\omega s) d\omega \quad (3.41)$$

En este punto se puede definir una propiedad muy importante del fluido que puede ser evaluada a través de un ensayo cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud es la llamada viscosidad efectiva (μ). Esta propiedad es evaluada a partir del modulo viscoso $\eta'(\omega)$ en la condición limite de ausencia de cizallamiento (casi reposo), es decir, cuando la frecuencia angular tiende a cero. Esta condición se define matemáticamente como:

$$\mu = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) \quad (3.42)$$

y usando la ecuacion (3.37) podemos concluir que:

$$\mu = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \int_0^{+\infty} \phi(s) ds \quad (3.43)$$

3.1.4 Cálculo de los módulos viscoelásticos para el Modelo Generalizado de Maxwell

Sea un fluido de Maxwell sometido a un cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud, en estas condiciones la tensión está dada por:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\tau_1} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{(t-t')}{\tau_1}} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (3.44)$$

donde, η_1 es la viscosidad del fluido y τ_1 es el tiempo de relajación.

Definase también que:

$$\sigma(t) = \dot{\gamma}(t) \eta^*(\omega) \quad (3.45)$$

además sabemos que la deformación angular está dada por:

$$\gamma(t') = \gamma_0 e^{i\omega t'} \quad (3.46)$$

derivando la expresión anterior tenemos:

$$\dot{\gamma}(t') = i\omega \gamma_0 e^{i\omega t'} \quad (3.47)$$

sustituyendo la (3.47) en la ecuación (3.44), obtenemos:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\tau_1} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{(t-t')}{\tau_1}} i\omega \gamma_0 e^{i\omega t'} dt' \quad (3.48)$$

En la ecuación (3.48) haciendo el siguiente cambio de variable: $s=t-t'$, tenemos:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\tau_1} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{s}{\tau_1}} i\omega \gamma_0 e^{i\omega(t-s)} dt' \quad (3.49)$$

reacomodando la ecuación (3.49), tenemos:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\tau_1} i\omega \gamma_0 e^{i\omega t} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{s}{\tau_1}} e^{-i\omega s} ds \quad (3.50)$$

sustituyendo la (3.46) en la ecuación (3.50), obtenemos:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1}{\tau_1} \dot{\gamma}(t) \int_0^{+\infty} e^{-\frac{s}{\tau_1}} e^{-i\omega s} ds \quad (3.51)$$

resolviendo la ecuación (3.51), obtenemos:

$$\sigma(t) = \frac{\eta_1 \dot{\gamma}(t)}{1 + i\omega \tau_1} \quad (3.52)$$

sustituyendo la ecuación (3.52) en la definición (3.45), obtenemos:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_1}{1 + i\omega\tau_1} \quad (3.53)$$

multiplicando y dividiendo la ecuación (3.53) por su conjugada, tenemos:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_1 - i\omega\tau_1\eta_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} \quad (3.54)$$

reacomodando la expresión (3.54), tenemos:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} - i \left(\frac{\omega\tau_1\eta_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} \right) \quad (3.55)$$

Además sabemos que:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (3.56)$$

En las ecuaciones (3.55) y (3.56), comparando términos semejantes podemos deducir que:

$$\eta'(\omega) = \frac{\eta_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} \quad (3.57)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{\eta_1\tau_1\omega}{1 + \omega^2\tau_1^2} \quad (3.58)$$

para el cálculo del modulo elástico (G') usaremos la siguiente definición:

$$G^* = i\omega\eta^* \quad (3.59)$$

sustituyendo la ecuación (3.54) en la ecuación (3.59):

$$G^*(\omega) = \frac{i\omega\eta_1}{1 + i\omega\tau_1} \quad (3.60)$$

siguiendo el proceso análogo al realizado en la ecuación (3.54), obtenemos:

$$G'(\omega) = \omega\eta''(\omega) = \frac{\eta_1\tau_1\omega^2}{1 + \omega^2\tau_1^2} \quad (3.61)$$

$$G''(\omega) = \omega\eta'(\omega) = \frac{\eta_1\omega}{1 + \omega^2\tau_1^2} \quad (3.62)$$

Ahora calcularemos los módulos viscoelásticos dinámicos para el modelo de maxwell generalizado, es decir, un fluido que está compuesto por N elementos de Maxwell, utilizando el principio de superposición, tenemos:

$$\eta'(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{\eta_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (3.63)$$

$$\eta''(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{\eta_i \tau_i \omega}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (3.64)$$

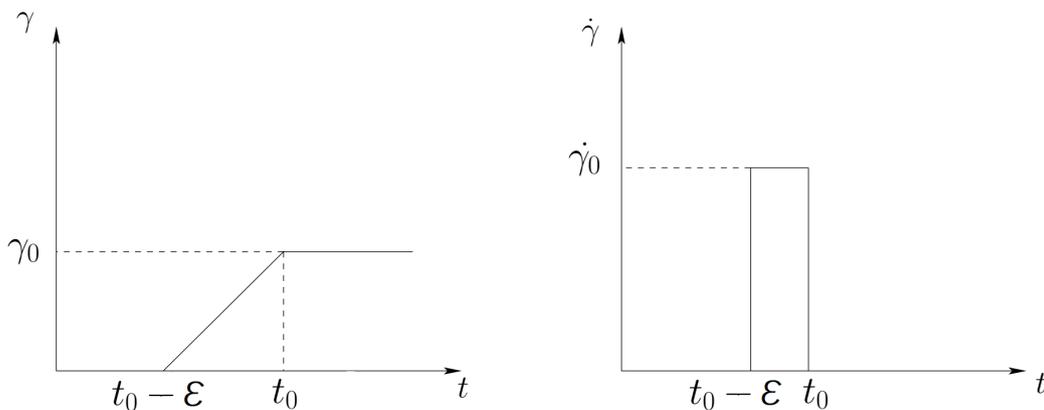
$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{\eta_i \tau_i \omega^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (3.65)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{\eta_i \omega}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (3.66)$$

3.1.5 Relación entre la tensión de relajación $\sigma(t)$ y el módulo de relajación de tensiones $\phi(s)$

En este apartado se quiere determinar una expresión matemática que relaciona la tensión de relajación $\sigma(t)$ y el módulo de relajación de tensiones $\phi(s)$ en un ensayo de Impulso de Deformación en el marco de la **viscoelasticidad lineal**.

Sea un fluido viscoelástico en reposo en una región entre dos placas paralelas para un tiempo $t < t_0$. En el tiempo $t = t_0$ la placa superior es instantáneamente movida en la dirección del eje x, en otras palabras, el fluido siente una deformación γ_0 (ver Figura 3.3a). De este modo es posible determinar una relación entre el tensor de tensiones $\sigma(t)$, en $t > t_0$ y la función $\phi(s)$ para el caso viscoelástico lineal ($\gamma_0 \ll 1$).



(a) Función de deformación $\gamma(t)$

(b) Función velocidad de cizalla $\dot{\gamma}(t)$

Figura 3.3

Sea obtener una expresión para el tensor de tensiones $\sigma(t)$ en régimen de viscoelasticidad lineal, para el caso de un ensayo de Impulso de deformación:

La velocidad de cizalla aplicada ($\dot{\gamma}$) en un periodo de tiempo pequeño $[t_0, t_0 - \epsilon]$ está dado por (ver Figura 3.3b):

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{\gamma_0}{t_0 - (t_0 - \epsilon)} = \frac{\gamma_0}{\epsilon} \quad (3.67)$$

Utilizando el gráfico (3.3b) y asociando el resultado obtenido en la ecuación (3.67), el tensor de tensiones queda de la siguiente manera:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \phi(t - t') \dot{\gamma}(t') dt' = \frac{\gamma_0}{\epsilon} \int_{t_0 - \epsilon}^{t_0} \phi(t - t') dt' \quad (3.68)$$

como la función velocidad de cizalla $\dot{\gamma}(t)$ puede ser entendida como una función del tipo impulso unitario, entonces el interés es cuando $\epsilon \rightarrow 0$ y luego aplicando el teorema de L'Hospital, se obtiene:

$$\sigma(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\gamma_0 \frac{d}{d\epsilon} \left(\int_{t_0 - \epsilon}^{t_0} \phi(t - t') dt' \right)}{\frac{d}{d\epsilon}(\epsilon)} \quad (3.69)$$

Por lo tanto el tensor de tensiones para el caso de un fluido viscoelástico en un ensayo de Impulso de Deformación (Step-Strain) está dado por:

$$\sigma(t) = \gamma_0 \phi(t - t_0) \quad (3.70)$$

La ecuación (3.70) confirma el hecho que un fluido viscoelástico, en función de sus características elásticas, no es instantáneo ya que la tensión responde con un atraso en relación a la deformación aplicada. Además permite obtener experimentalmente la función relajación de tensiones $\phi(t - t_0)$ de un determinado fluido viscoelástico, bastando que se aplique una deformación al material en un pequeño espacio de tiempo y se evalúe en seguida la ecuación (3.70) a los datos experimentales. Además a partir de la función relajación de tensiones se puede obtener el tiempo de relajación principal de un fluido y sus módulos elásticos y viscosos (PEREIRA, 2019).

3.1.6 Cálculo del tiempo de relajación usando la función de relajación de tensiones

En esta sección se calculará el tiempo de relajación principal τ_p para un fluido viscoelástico.

Partiendo de la siguiente expresión:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\eta''(\omega)/\omega}{\eta'(\omega)} \quad (3.71)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.37) y (3.38) en la expresión (3.71) y por comodidad el limite se resolverá por partes:

Calculando el numerador:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\eta''(\omega)}{\omega} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \int_0^{+\infty} \frac{\phi(s) \operatorname{sen}(\omega s)}{s} ds = \lim_{\omega \rightarrow 0} \int_0^{+\infty} s\phi(s) \cos(\omega s) ds = \int_0^{+\infty} s\phi(s) ds = \beta \quad (3.72)$$

Por lo tanto el numerador es:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\eta''(\omega)}{\omega} = \beta \quad (3.73)$$

Calculando el denominador:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \int_0^{+\infty} \phi(s) \cos(\omega s) ds = \int_0^{+\infty} \phi(s) ds = \mu \quad (3.74)$$

Por lo tanto el denominador es:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \mu \quad (3.75)$$

Sustituyendo (3.73) y (3.75), tenemos:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\eta''(\omega)/\omega}{\eta'(\omega)} = \frac{\beta}{\mu} \quad (3.76)$$

Haciendo un análisis dimensional a la ecuación (3.76), sabiendo que s tiene unidad de tiempo y $\phi(s)$ tiene unidad de tensión, tenemos que:

$$[\beta] = Pa.s^2 \text{ y } [\mu] = Pa.s$$

entonces las dimensiones de la ecuacion (3.76) es la unidad de tiempo.

Luego de la ecuación (3.76) se obtendrá el tiempo de relajación principal (τ_p) y está dado por:

$$\tau_p = \frac{\int_{-\infty}^t s\phi(s) \cos(\omega s) ds}{\int_{-\infty}^t \phi(s) ds} \quad (3.77)$$

3.1.7 Relaciones entre funciones materiales: La regla de Cox-Merz

- Definición 1:

Cox y Merz constataron empíricamente que para muchos sistemas, frecuentemente, la viscosidad en un cizallamiento simple permanente corresponde a la viscosidad compleja, si la velocidad de cizalla en s^{-1} fuera representada en la misma escala que la frecuencia angular (en radianes por segundo) (CASTRO; COVAS; DIOGO, 2001):

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \Big|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (3.78)$$

- Definición 2:

Cuando la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y la frecuencia (ω) de la oscilación tienden a cero se suele cumplir (BOTELLA, 2005):

$$\eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} = \eta'(\omega) \Big|_{\omega \rightarrow 0} \quad (3.79)$$

4 Metodología experimental-Parte Estática

En este capítulo serán descritas y analizadas las metodologías experimentales utilizadas en la visualización de microestructuras complejas de una suspensión de microcristales de cloruro de sodio (NaCl) bajo los efectos de campos magnéticos estáticos, tanto fuertes como débiles (fracos).

En este estudio será utilizada una suspensión de microcristales de NaCl con una fracción volumétrica efectiva de 1.14 %. Todos los experimentos fueron realizados a una temperatura constante de 25°C y presión de ambiente.

A continuación será presentado la lista de los materiales utilizados y la metodología experimental.

4.1 Aparato Experimental

- Cloruro de sodio (NaCl)
- Microscopio óptico
- Balanza digital
- Imanes
- Termómetro
- Gaussímetro
- Calentador
- Becker
- Agua destilada
- Pipeta graduada
- Espátula

A continuación se dará una descripción de los principales materiales utilizados:

- **Cloruro de Sodio**

El cloruro de sodio (NaCl) es una de las principales sales responsables por el funcionamiento normal de nuestro organismo, su exceso y su falta puede traer enfermedades al cuerpo humano.

En nuestro estudio experimental será usado cloruro de sodio (NaCl) de la firma êxodo científica (P.M 58.44) como único soluto de nuestra suspensión, Figura (4.1).

El cloruro de sodio, popularmente conocido como sal o sal de cocina, es una sustancia largamente utilizada, formada en la proporción de un átomo de cloro por cada átomo de sodio. Su fórmula química es NaCl. La sal es esencial para la vida animal y es también un importante conservante de alimentos y un popular tempero.

La sal es producido en diversas formas: sal no refinada (como la sal marina), sal refinado (sal de cocina), y sal yodada. Es un sólido cristalino blanco en condiciones normales.



Figura 4.1 – Cloruro de Sodio

- **Microscopio Óptico**

En nuestro estudio se usó el microscopio óptico Olympus BX51 acoplado al software Rheoplus, Figura (4.2). Para estudiar las muestras de la suspensión conductora se usó un aumento de 5x.

El BX51 es un microscopio robusto con controles frontales fáciles de operar en un diseño compacto.

Este microscopio de investigación incluye el sistema óptico de corrección a infinito UIS (Universal Infinity System) de Olympus, aceptando las tecnologías en fluorescencia o el contraste de interferencia diferencial DIC (Nomarski).

Características y Beneficios

- Luz transmitida desde la base con ajuste de foco. Lámpara halógena de 12v/100w.
- Integra dos filtros de densidad neutra, uno de ellos para balancear la luz del día, y una bahía vacía para un filtro de fluorescencia opcional.
- Su alta intensidad de luz y el botón de preselección aseguran una óptima brillantez para el trabajo fotográfico.
- El amplio campo de visión de 22mm reduce el tiempo de observación.
- Imágenes de amplio campo de visión, brillantez, nítidas y con elevado contraste.
- Condensador universal de 8 posiciones que permite observación continua sobre todos los rangos de magnificación 1.25x-100x.



Figura 4.2 – Microscopio Óptico Olympus BX51.

• Balanza Digital

En este estudio experimental fue utilizado una balanza analítica de la firma Shimadzu modelo AY220, Figura (4.3). Esta tiene capacidad para pesar hasta 220 g de muestra con resolución de cuatro decimales. Antes de ser utilizada, la balanza debe permanecer en “Stand-by” (esto es, modo de calentamiento) durante por lo menos cuatro horas. La lectura de la masa de una muestra debe ser hecha con las puertas de la cámara de pesaje cerradas para evitar que corrientes de aire influyan en el resultado de la medición. La calibración y la verificación de la precisión de la balanza son hechas con peso-padrón de 200 gr. Ya la verificación del funcionamiento del plato es realizada con un peso-padrón de 50 gr, la temperatura de operación de la balanza varía de 5°C a 40°C.



Figura 4.3 – Balanza Digital Shimadzu AY220.

- **Imanes**

En este trabajo fue utilizado dos tipos de imanes, un imán débil (fraco) de ferrita (850 gauss), Figura (4.4a), y un imán fuerte también de ferrita (3500 gauss), Figura (4.4b).

Los imanes de Ferrita son producidos utilizando óxidos de hierro y carbonato de estroncio Y-30 o de bario Y-25. La Ferrita es un material ferromagnético, compuesto de hierro, boro, bario, estroncio o molibdeno. La Ferrita tiene alta permeabilidad magnética, que forma ligaciones que guardan sus propiedades magnéticas mejores que el hierro. La ferrita es resistente a elevadas temperaturas: aproximadamente 300 °C y a la corrosión.

Por tratarse de un tipo de Ferrita que puede ser fabricado con diversos tipos de composiciones, algunos poseen campos magnéticos considerables como los usados en altavoces y otros tipos un poco mas débiles y mas económicos como los imanes usados en los refrigeradores. Son mucho resistentes a la oxidación, por eso no necesitan de tratamientos o acabamientos superficiales. Soportan temperaturas elevadas que puede llegar a 180°C sin perder su campo magnético. Pueden ser usados como herramientas diamantadas, por lo tanto debido a su dureza son muy quebradizos.

Los imanes de Neodimio, también llamados de superimanes, o aun, menos específicamente de imanes de Tierras Raras, son poderosos imanes permanentes hechos a partir de una combinación de neodimio, hierro e boro. Son los imanes mas potentes de la actualidad, ellos son 18 veces mas fuertes que los tradicionales imanes de Ferrita.

A pesar de poseer fuerza magnética muy superior a los demás imanes permanentes, son muy frágiles y susceptibles a la corrosión. Para garantizar mejor resistencia mecánica, y contra la corrosión, los imanes de Neodimio son revestidos con una capa protectora, normalmente de níquel, mas también es posible utilizar otros materiales, como cobre o zinc.



(a) imán de ferrita de 850 gauss.



(b) imán de Neodimio de 3500 gauss.

Figura 4.4 – Imanes

- **Gaussímetro**

El gaussímetro, también conocido como Gaussmeter, es un instrumento para medir la densidad del flujo magnético de diversos tipos de imanes permanentes o productos que tengan estos imanes, muy usados en laboratorios para control de calidad.

Dentro de las principales aplicaciones del Gaussmeter, se destacan: mediciones de campos magnéticos de imanes permanentes, medida de campos de armadillas o separadores magnéticos, medidas de campo DC de altavoces, bobinas y solenoides, motores con imanes permanentes, fijadores, mediciones de campos residuales en materiales ferrosos, entre otros.

En este trabajo fue utilizado un gaussímetro de efecto Hall modelo 410 de la firma Lakeshore, Figura (4.5). El gaussímetro fue usado para calcular la intensidad del campo magnético medio de los imanes, las medidas fueron realizadas en varios puntos de los imanes y a través de una media, el campo fue calculado para cada tipo de imán, obteniendo 850 gauss para el imán de ferrita y 3500 gauss para el imán de neodimio.



Figura 4.5 – Gaussímetro modelo 410 Lakeshore.

4.2 Procedimiento Experimental

A continuación se describirá el proceso utilizado para la obtención de las muestras de una suspensión de microcristales de cloruro de sodio.

En nuestro caso la suspensión de microcristales de cloruro de sodio fue generada a partir de la sobresaturación de una solución de cloruro de sodio.

Para la obtención de la suspensión de microcristales de cloruro de sodio se aplicó el método de cristalización por calentamiento a una solución sobresaturada de cloruro de sodio.



(a) Pesaje de 8.5 gramos de sal.



(b) Pesaje de 20 gramos de agua.

Figura 4.6 – Pesaje de los componentes de la suspensión.

Para obtener la solución sobresaturada de cloruro de sodio se mezcló 8.5 gramos de cloruro de sodio, figura (4.6a) y 20 gramos de agua destilada, Figura (4.6b), en un becker de 50ml, lo que corresponde a una sobresaturación del 121.42 %, Figura (4.7), produciendo una solución de fracción volumétrica efectiva de 1.14 %, en seguida, para producir los microcristales de cloruro de sodio, de manera simultanea se calentó y se imprimió una agitación mecánica a la solución sobresaturada a 70°C de temperatura y 900 rpm respectivamente por un intervalo de tiempo de 30 minutos, figura (4.8a) y luego fue puesto a enfriar hasta la temperatura de ambiente en un becker de 400ml conteniendo agua fría durante 10 minutos, Figura (4.8b), ocasionando baja solubilidad en la solución sobresaturada y produciendo así la cristalización.

Siguiendo el procedimiento arriba mostrado, finalmente obtenemos **una suspensión de microcristales que tiene como base en una solución sobresaturada de cloruro de sodio con 1.14 % de fracción volumétrica efectiva a una temperatura de 25 grados Celcius** (ver Figura 4.9).

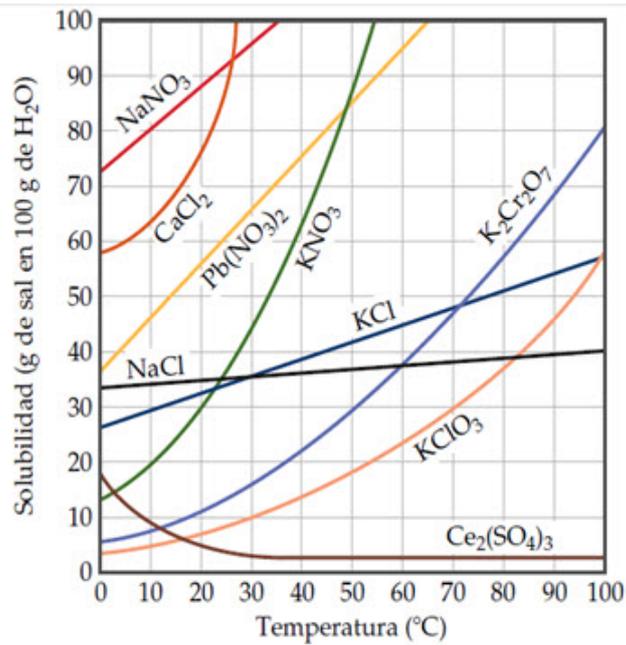


Figura 4.7 – Curva de Solubilidad de NaCl - De la gráfica se desprende que la solubilidad de NaCl para 20 gramos de H_2O a $20^{\circ}C$ y $70^{\circ}C$ es de 7gr y 7.5gr respectivamente.



(a) Calentamiento y agitación mecánica de la solución.



(b) Enfriamiento de la solución.

Figura 4.8 – Calentamiento y enfriamiento de la solución.

Una vez generada la suspensión, Figura (4.9), esta fue pipeteada en 3 láminas para microscopia óptica, en seguida, las láminas con su respectivo contenido fueron separadas en 2 grupos: grupo 1, denominado grupo de control, conformado por una lámina, siendo definido como las sustancias que no estarán sometidas al campo magnético y el grupo 2, denominado grupo de teste, conformado por dos láminas, siendo definido como las sustancias que estarán sometidas al campo magnético.

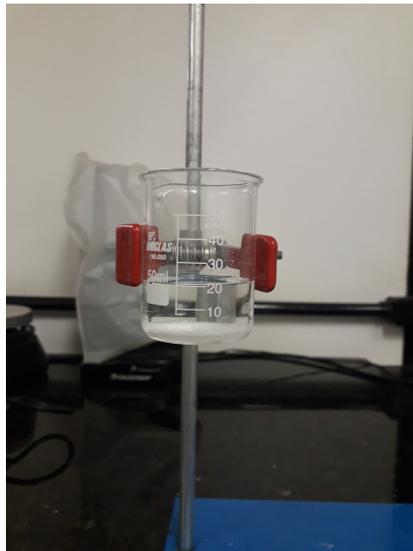


Figura 4.9 – Suspensión de microcristales de cloruro de sodio al 1.14 % en volumen.

A continuación las láminas del grupo teste fueron sometidas al campo magnético por un período de tiempo de 30 minutos, en cuanto la del grupo de control fue colocado distante de la influencia de estos campos magnéticos también por 30 minutos. En el grupo teste, figura (4.10) , una lámina fue sometida a un campo débil (fraco) de 850 gauss y la otra a un campo fuerte de 3500 gauss.



Figura 4.10 – Imagen del grupo teste: A la izquierda se observa el imán débil (fraco) y a la derecha el imán fuerte, una lamina fue colocada en la parte superior del imán débil y la otra en la parte superior del imán fuerte.

Luego, cada una de las laminas fue llevada al microscopio óptico para el análisis respectivo.

También fue propuesto analizar el tamaño medio de las microestructuras cristalinas (agregados), para ello, se utilizó una ampliación de 5X en el microscopio. Preliminarmente por simple inspección se observó, un mayor tamaño de los microcristales en el grupo teste respecto al grupo de control.

Para la estimación del diámetro medio de cada agregado, fue utilizado el microscopio óptico olympus BX51 junto con el software analySIS, figura (4.11), proporcionado por el

propio fabricante.

Para poder calcular el diámetro medio de cada agregado, cada agregado fue modelado como una elipse, Figura (4.12). Una vez modelado el agregado, el software calcula de manera automática el diámetro medio de la elipse.

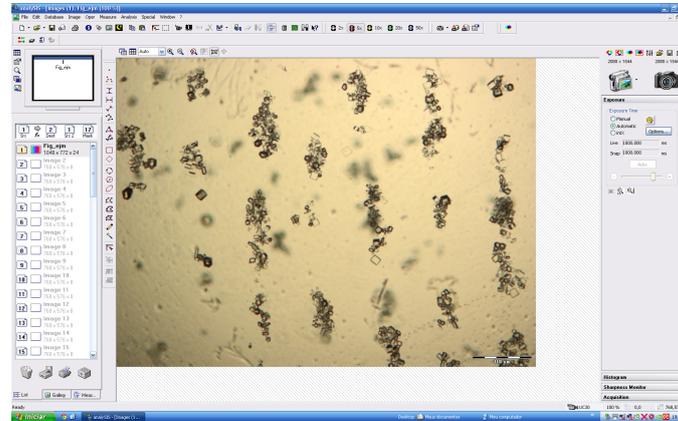


Figura 4.11 – Entorno gráfico del software analySIS.

Otra manera de obtener el diámetro medio de cada agregado (con un error relativo aproximado del 5%), es calculando el semieje mayor y menor de la elipse con el software analySIS y luego aplicar la siguiente expresión (ADRAIN, 1818):

$$D_m \approx 2 \left[\frac{2a + b}{3} \right] \quad (4.1)$$

donde:

- a: Semieje mayor de la elipse
- b: Semieje menor de la elipse

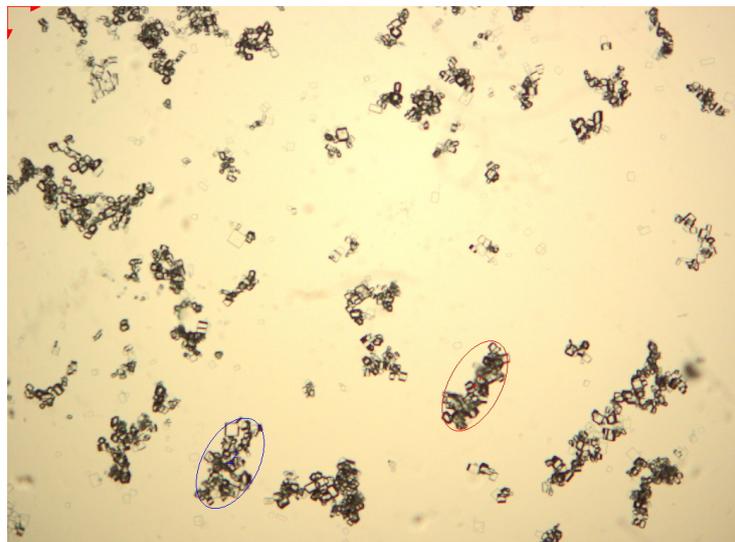


Figura 4.12 – Imagen de los agregados siendo modelados como una elipse.

5 Resultados- Parte Estática

De acuerdo a lo expuesto en la metodología experimental. En este capítulo se presentan los resultados experimentales estáticos y la caracterización microestructural para una suspensión de NaCl al 1.14 % en volumen. Este capítulo comprende la morfología de las microestructuras, los histogramas y estadísticos descriptivos, el ajuste de datos por una distribución teórica, la validación de la distribución teórica y las conclusiones del capítulo.

A continuación se presentan los resultados estáticos cuando la suspensión fue sometido a un campo débil (fraco) de 850 gauss y a un campo fuerte de 3500 gauss.

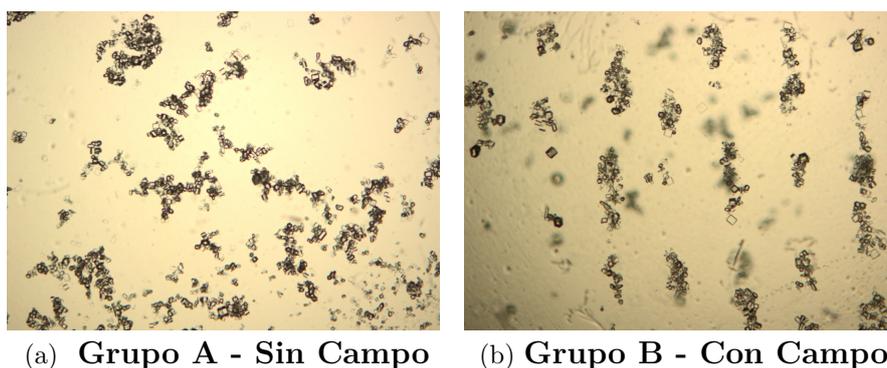


Figura 5.1 – Microscopía óptica (ampliación 5x) de la recristalización del grupo de control A y el grupo teste B respectivamente, con 8.5 gramos de NaCl con un campo de 850 gauss. **Grupo A sometido al campo produce el Grupo B.**

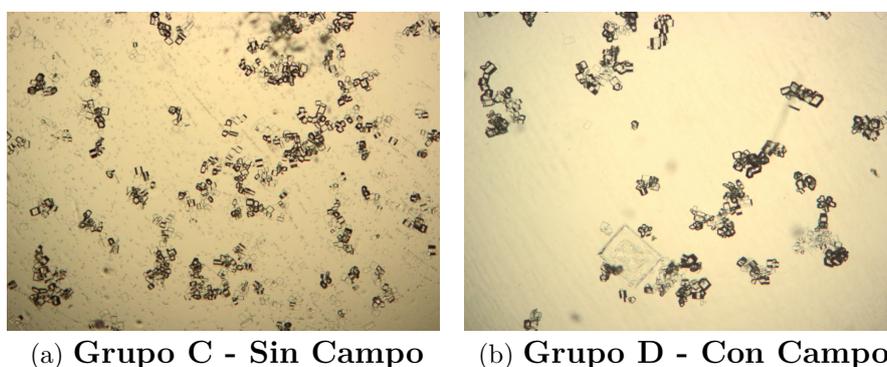
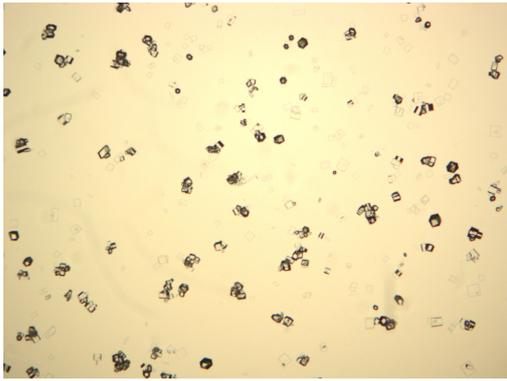
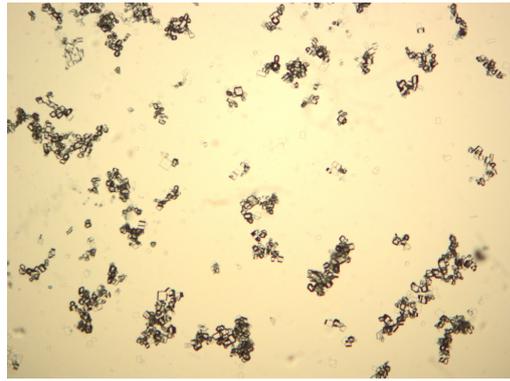


Figura 5.2 – Microscopía óptica (ampliación 5x) de la recristalización del grupo de control C y el grupo teste D respectivamente, con 8.5 gramos de NaCl con un campo de 850 gauss. **Grupo C sometido al campo produce el Grupo D.**

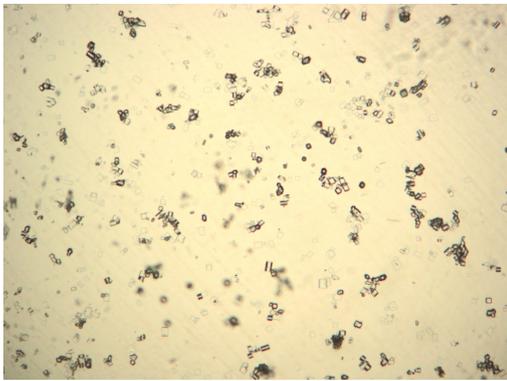


(a) **Grupo A - Sin Campo**

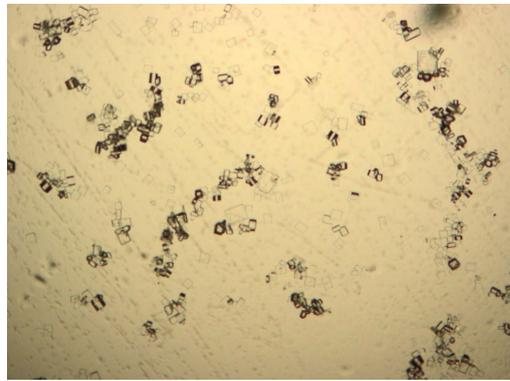


(b) **Grupo B - Con Campo**

Figura 5.3 – Microscopia óptica (ampliación 5x) de la recristalización del grupo de control A y el grupo teste B respectivamente, con 8.5 gramos de NaCl con un campo de 3500 gauss. **Grupo A sometido al campo produce el Grupo B.**



(a) **Grupo C - Sin Campo**



(b) **Grupo D - Con Campo**

Figura 5.4 – Microscopia óptica (ampliación 5x) de la recristalización del grupo de control C y el grupo teste D respectivamente, con 8.5 gramos de NaCl con un campo de 3500 gauss. **Grupo C sometido al campo produce el Grupo D.**

5.1 Morfología de las Microestructuras

Se observa de las Figuras (5.1), (5.2), (5.3) y (5.4) la formación regular de microcristales de cloruro de sodio tanto para los grupos de control como para los del grupo teste. Además en el análisis de las imágenes microscópicas se observó diferencia en los tamaños y morfología de los microcristales.

A continuación se pasa a describir las principales diferencias y características morfológicas de los grupos control y teste.

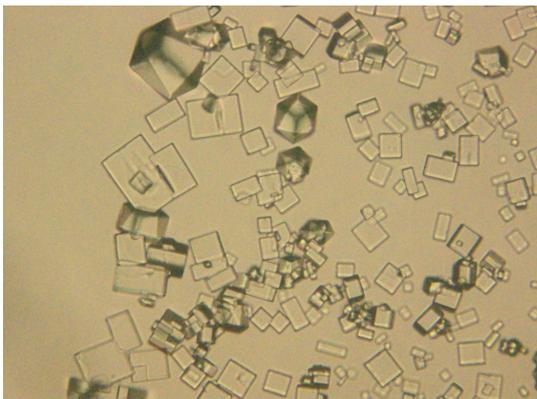
Grupo Control (Ausencia de Campo):

- Se observó que los cristales que conforman las microestructuras poseen forma cúbica y octaédrica (ver Figura 5.5a).

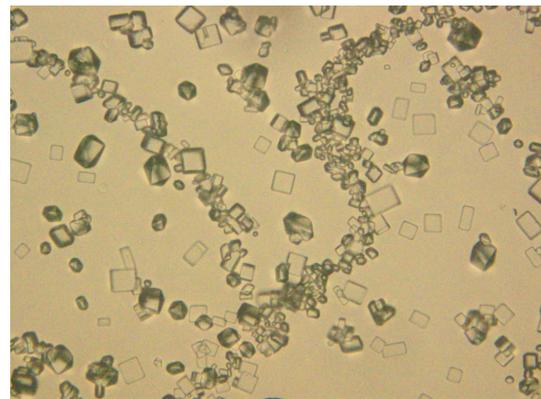
- Fueron apreciadas estructuras de microcristales con formas más diversas e indefinidas, algunas de ellas con formas de dendritas y en algunos casos con formas tipo cadena (ver Figura 5.5b).
- Se observó la formación de microestructuras con una tendencia a la isotropía (baja relación de aspecto) y poco compactas (mayor porosidad).
- No se observó una alta sobreposición de los microcristales en su estructura y como consecuencia tendrían un espesor más fino.

Grupo Teste (Sometido al Campo):

- Se observó que los cristales que conforman las microestructuras poseen forma cúbica y octaédrica (ver Figura 5.5a).
- Fueron apreciadas estructuras de microcristales con formas más uniformes y definidas (tipo elípticas).
- Se observó la formación de microestructuras con una tendencia a la anisotropía (alta relación de aspecto) y más compactas (menor porosidad).
- Las microestructuras están conformadas por una mayor cantidad de cristales en su interior respecto al grupo control.
- Los microcristales respecto al caso del grupo control están más sobrepuestos unos con otros y por lo tanto tendrían un espesor mas grueso.



(a) Se puede observar que las unidades básicas que conforman las microestructuras poseen forma cúbica y octaédrica (ampliación 20x).

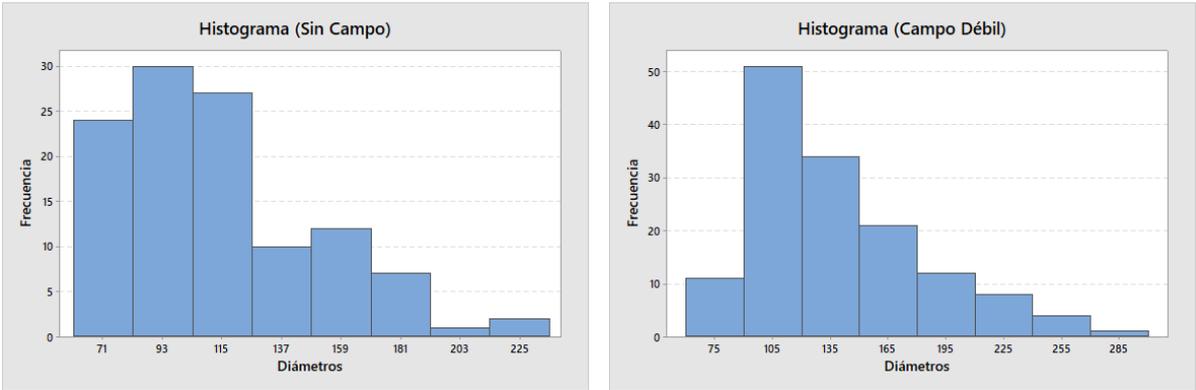


(b) Microestructura con forma tipo Cadena (ampliación 20x).

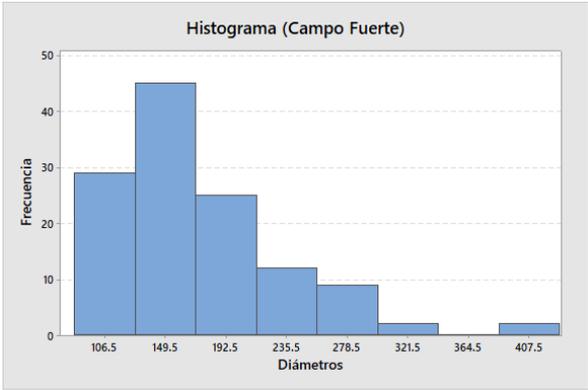
Figura 5.5 – Algunas formas adoptadas por los microcristales en ausencia de campo magnético.

5.2 Histogramas y Estadísticos Descriptivos

Con el objetivo de estudiar el formato (forma) de los datos de la variable continua diámetro en sus tres casos y por consiguiente visualizar el panorama general de los datos, se planteo graficar los **histogramas** para la variable diámetro (sin campo), variable diámetro (campo débil) y variable diámetro (campo fuerte), para ello previamente se construyeron las tablas de frecuencias para cada caso, siguiendo los pasos del libro (FONSECA; MARTINS, 1996). A partir de las tablas de frecuencia y usando el software estadístico Minitab se obtuvieron los siguientes histogramas:



(a) Histograma para la variable diámetro (sin campo). (b) Histograma para la variable diámetro (campo débil).



(c) Histograma para la variable diámetro (campo fuerte).

Figura 5.6 – Histogramas para una fracción volumétrica efectiva de 1.14 %.

De los histogramas de la Figura (5.6), se pueden extraer las siguientes informaciones:

- De los 3 histogramas se puede observar visualmente que en el eje de los diámetros (eje horizontal), la media se encuentra a la derecha de la mediana, indicando que la media es mayor a la mediana. Además como la media de los diámetros es mayor a la mediana de los diámetros ($\bar{x} > Me$) entonces, los histogramas tienen un sesgo hacia la derecha.

- Los histogramas tienen una alta variabilidad de diámetros, es decir una alta dispersión, debido a que las barras mas altas (mayor frecuencia) están mas alejadas respecto de la media. Esta variabilidad en los tamaños nos indica que en nuestra suspensión para sus tres casos, existe polidispersidad en el tamaño de las microestructuras.
- La cantidad de microestructuras, expresado en porcentaje, que tienen los mayores tamaños (mediano - grande) para los casos sin campo, campo débil y campo fuerte son 71.68 %, 74.64 % y 79.83 % respectivamente. Esta afirmación nos indica que con el aumento del campo magnético se están produciendo microestructuras de tamaños mayores.
- Aplicando la regla de Chebyshev (LEVINE; BERENSON; STEPHAN, 2000), se concluye que por lo menos el 75 % y el 88.89 % de los datos de la variable diámetro (en sus tres casos) deben estar contenidos dentro de una distancia de ± 2 desviación estándar y ± 3 desviación estándar respectivamente, respecto de la media.

Con la finalidad de sintetizar nuestros datos recolectados experimentalmente, a continuación se propone calcular los **estadísticos descriptivos** de la variable continua diámetro para sus tres casos (sin campo, campo débil y campo fuerte). Las expresiones para calcular los principales estadísticos descriptivos univariados muestrales para datos agrupados, están dados por las siguientes expresiones:

- Media o Media Aritmética (\bar{x}):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \times f_i}{n} \quad (5.1)$$

donde:

x_i : Punto medio de cada clase (marca de clase)

f_i : Frecuencias absolutas

n : Tamaño de la muestra

- Mediana (Me):

$$Me = L_i + \omega \left(\frac{\frac{n}{2} - F_{i-1}}{f_i} \right) \quad (5.2)$$

donde:

L_i : Limite inferior del intervalo donde esta la Me (clase mediana)

ω : Ancho de la clase mediana

n : Tamaño de la muestra

F_{i-1} : Frecuencia absoluta acumulada anterior a la clase mediana

f_i : Frecuencia absoluta de la clase mediana

- Primer cuartil (Q_1):

$$Q_1 = L_i + \omega \left(\frac{\frac{n}{4} - F_{i-1}}{f_i} \right) \quad (5.3)$$

donde:

L_i : Limite inferior del intervalo donde esta Q_1 (clase Q_1)

ω : Ancho de la clase Q_1

n : Tamaño de la muestra

F_{i-1} : Frecuencia absoluta acumulada anterior a la clase Q_1

f_i : Frecuencia absoluta de la clase Q_1

- Tercer cuartil (Q_3):

$$Q_3 = L_i + \omega \left(\frac{\frac{3n}{4} - F_{i-1}}{f_i} \right) \quad (5.4)$$

donde:

L_i : Limite inferior del intervalo donde esta Q_3 (clase Q_3)

ω : Ancho de la clase Q_3

n : Tamaño de la muestra

F_{i-1} : Frecuencia absoluta acumulada anterior a la clase Q_3

f_i : Frecuencia absoluta de la clase Q_3

- Percentiles (P_i):

$$P_i = L_i + \omega \left[\frac{\frac{in}{100} - F_{i-1}}{f_i} \right] \quad (5.5)$$

donde:

P_i : Es el i-avo percentil, $i = 1, 2, 3, \dots, 99$

L_i : Limite inferior del intervalo donde esta P_i (clase P_i)

ω : Ancho de la clase P_i

n : Tamaño de la muestra

F_{i-1} : Frecuencia absoluta acumulada anterior a la clase P_i

f_i : Frecuencia absoluta de la clase P_i

- Desviación Estándar ó Desvio Padrão (S):

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n f_i(x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (5.6)$$

reescribiendo la ecuación: (5.6) tenemos:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n f_i x_i^2}{n - 1} - \bar{x} \quad (5.7)$$

donde:

S: Desviación estándar de la muestra

f_i : frecuencia de cada una de las clases

x_i : punto medio de cada clase (marca de clase)

\bar{x} : media de la muestra

n: tamaño de la muestra

- Coefficiente de Variación (C.V):

$$C.V = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (5.8)$$

donde:

S: Desviación estándar de la muestra

\bar{x} : Media de la muestra

- Rango intercuartil ó Amplitud intercuartil (IQR):

$$IQR = Q_3 - Q_1 \quad (5.9)$$

donde:

Q_3 : Tercer cuartil

Q_1 : Primer cuartil

- Asimetría (AS):

$$AS \approx 3 \left(\frac{\bar{x} - Me}{S} \right) \quad (5.10)$$

donde:

\bar{x} : media de la muestra

Me: mediana de la muestra

S: Desviación Estándar de la muestra

si:

$AS = 0$, Se dice que la distribución es simétrica

$AS > 0$, Se dice que la distribución es asimétrica hacia la derecha o positiva

$AS < 0$, Se dice que la distribución es asimétrica hacia la izquierda o negativa

- Curtosis (K):

$$K = \frac{Q_3 - Q_1}{2(P_{90} - P_{10})} \quad (5.11)$$

donde:

Q_3 : Tercer cuartil

Q_1 : primer cuartil

P_{90} : 90º percentil

P_{10} : 10º percentil

Producto de la aplicación de las expresiones mostradas previamente (ecuaciones 5.1 a 5.11), a continuación se muestran los resultados de los estadísticos descriptivos:

Estadísticos descriptivos: Sem Campo

Estadísticas

Variable	N	Media	Desv.Est.	Varianza	CoefVar	Suma	Mínimo	Q1	Mediana
Sem Campo	113	113.30	35.52	1261.62	31.35	12803.46	60.52	86.94	105.23
Variable	Q3	Máximo	Rango	IQR	Asimetría	Curtosis			
Sem Campo	129.44	233.03	172.51	42.50	0.99	0.68			

(a) Estadísticos Descriptivos para la variable diámetro (sin campo)

Estadísticos descriptivos: Campo Fraco

Estadísticas

Variable	N	Media	Desv.Est.	Varianza	CoefVar	Suma	Mínimo	Q1	Mediana
Campo Fraco	142	138.14	45.09	2033.27	32.64	19615.33	62.44	105.27	127.49
Variable	Q3	Máximo	Rango	IQR	Asimetría	Curtosis			
Campo Fraco	164.29	296.09	233.65	59.02	0.99	0.67			

(b) Estadísticos Descriptivos para la variable diámetro (campo debil)

Estadísticos descriptivos: Campo Forte

Estadísticas

Variable	N	Media	Desv.Est.	Varianza	CoefVar	Suma	Mínimo	Q1	Mediana
Campo Forte	124	174.23	59.98	3597.47	34.43	21604.25	87.64	129.00	159.48
Variable	Q3	Máximo	Rango	IQR	Asimetría	Curtosis			
Campo Forte	204.96	428.02	340.39	75.96	1.42	2.78			

(c) Estadísticos Descriptivos para la variable diámetro (campo fuerte)

Figura 5.7 – Estadísticos Descriptivos de la variable diámetro para los 3 casos.

A continuación se procederá a analizar los estadísticos descriptivos: **Media**, **Mediana**, **Coeficiente de Variación** y **Rango intercuartil**.

Del estadístico **Media** (\bar{x}), ver figura (5.7), se puede observar que los resultados fueron $113.30 \mu\text{m}$, $138.34 \mu\text{m}$ y $174.23 \mu\text{m}$ para los casos: sin campo, campo débil y campo fuerte respectivamente (ver Tabla 1).

	Sin Campo	Campo Débil	Campo Fuerte
\bar{x}	113.30	138.14	174.23
n	113	142	124

Tabla 1 – Diámetro Medio de las microestructuras en micrómetros.

Estableciendo una relación de orden se tiene que:

$$\bar{x}_{sin_campo} < \bar{x}_{débil} < \bar{x}_{fuerte} \quad (5.12)$$

Del estadístico **Mediana (Me)**, ver figura (5.7), se puede observar que los resultados fueron $105.23 \mu\text{m}$, $127.49 \mu\text{m}$ y $159.48 \mu\text{m}$ para los casos: sin campo, campo débil y campo fuerte respectivamente (ver Tabla 2).

	Sin Campo	Campo Débil	Campo Fuerte
Me	105.23	127.49	159.48
n	113	142	124

Tabla 2 – Diámetro Mediano de las microestructuras en micrómetros.

Estableciendo una relación de orden se tiene que:

$$Me_{sin_campo} < Me_{débil} < Me_{fuerte} \quad (5.13)$$

De los estadísticos descriptivos **Media** y **Mediana** se concluye que el tamaño de las microestructuras aumenta conforme aumenta la intensidad del campo magnético, esto puede deberse a la interacción entre las celdas unitarias de NaCl, los iones disueltos, las moléculas de agua y el campo magnético. Este comportamiento de aumento de tamaño, también fue observado en la formación de partículas de $CaCO_3$ descrito por (HIGASHITANI et al., 1993).

Del estadístico **Coefficiente de Variación (C.V)**, ver Figura (5.7), se puede observar que los resultados fueron 31.35 %, 32.64 % y 34.43 % para los casos: sin campo, campo débil y campo fuerte respectivamente. Estableciendo una relación de orden se tiene que:

$$C.V_{sin_campo} < C.V_{débil} < C.V_{fuerte} \quad (5.14)$$

Del estadístico **Rango Intercuartil (IQR)**, ver Figura (5.7), se puede observar que los resultados fueron $42.50 \mu\text{m}$, $59.02 \mu\text{m}$ y $75.96 \mu\text{m}$ para los casos: sin campo, campo débil y campo fuerte respectivamente. Estableciendo una relación de orden se tiene que:

$$IQR_{sin_campo} < IQR_{débil} < IQR_{fuerte} \quad (5.15)$$

De los estadísticos descriptivos **Coefficiente de Variación** y **Rango Intercuartil** se concluye que la variabilidad de los tamaños (diámetros) de las microestructuras aumenta conforme aumenta la intensidad del campo magnético, lo cual nos indica que el campo magnético afecta el tamaño del microcristal, produciendo una variación en los tamaños (diámetros).

Del estadístico descriptivo **Asimetría**, ver figura (5.7), se puede observar que los resultados fueron: 0.99, 0.99 y 1.42 para los casos: sin campo, campo débil y campo fuerte respectivamente. En los tres casos los resultados fueron números positivos mayores que cero, por lo tanto podemos decir que la distribución de la variable diámetro en sus tres casos es asimétrica hacia la derecha o positiva ($\bar{x} > Me$).

5.3 Ajuste de datos por una distribución teórica

Para identificar cual distribución teórica de probabilidad se ajusta mejor a los datos experimentales asociados a la variable continua diámetro en sus tres casos, se ejecutarán dos pasos:

1. Primera Aproximación:

Se utilizarán los datos experimentales asociados a la variable diámetro en sus tres casos y el software Minitab. En esta primera aproximación se seleccionará la distribución que tiene el menor valor del estadístico Anderson-Darling ajustado (AD*).

El estadístico de bondad de ajuste de Anderson-Darling (AD) es una medida de las desviaciones entre la línea ajustada (con base en la distribución seleccionada) y la función de paso no paramétrica (con base en los puntos de datos).

2. Gráfica de Probabilidad:

Seleccionada la distribución teórica con menor valor del estadístico Anderson-Darling (AD), se procederá a realizar una prueba mas exhaustiva llamada *Prueba de Anderson-Darling (Prueba AD)* (LAW; KELTON, 2000). La prueba consiste en calcular un P-value a partir del estadístico anderson-darling (AD) y compararlo con cierto nivel de significancia. Por lo general, un nivel de significancia (denotado como α o alfa) de 0.05 funciona adecuadamente. Un nivel de significancia de 0.05 indica un riesgo del 5% de concluir que los datos no siguen la distribución. El estadístico de AD y el P-Value son calculados y proporcionados por el software Minitab por un gráfico llamado *Gráfica de Probabilidad*.

Interpretacion P-Value:

Si:

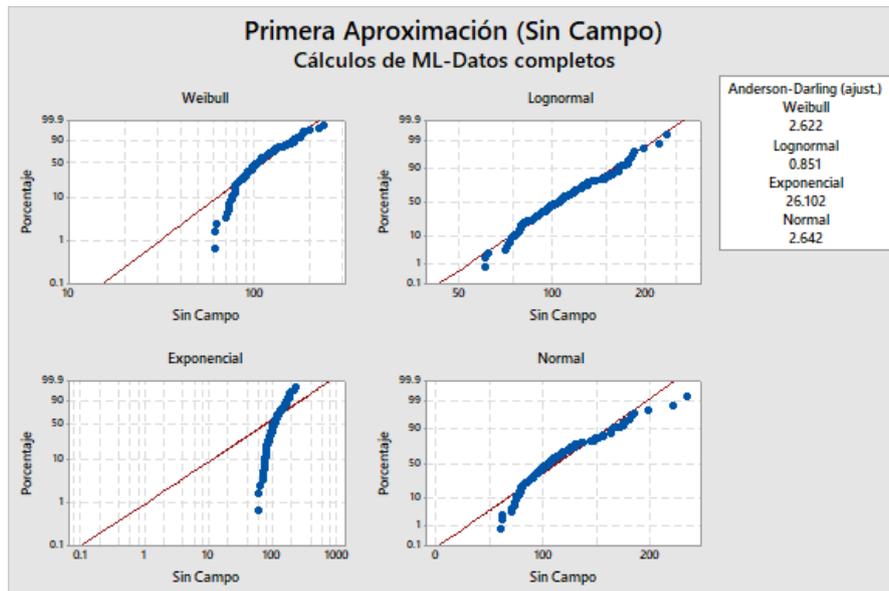
- $P \leq \alpha$: Los datos no siguen la distribución (Rechaza H_0).

Si el valor P es menor que o igual al nivel de significancia, la decisión es rechazar la hipótesis nula y concluir que sus datos no siguen la distribución.

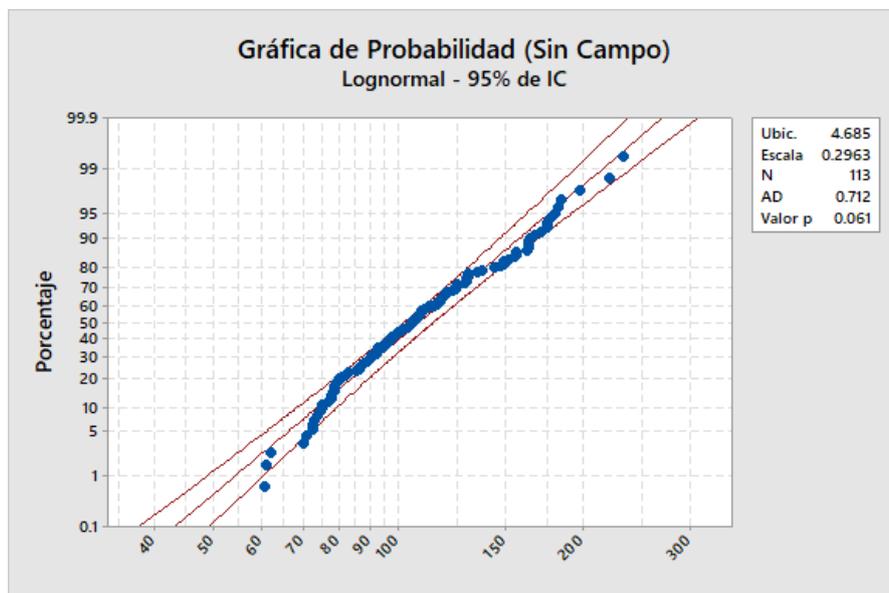
- $P > \alpha$: No se puede concluir que los datos no siguen la distribución (No se puede rechazar H_0).

Si el valor P es mayor que el nivel de significancia, la decisión es que no se puede rechazar la hipótesis nula. No existe suficiente evidencia para concluir que los datos no siguen la distribución. Entonces se puede suponer que los datos siguen la distribución teórica.

A continuación se muestran los resultados de las gráficas asociadas a la *Primera Aproximación* (Primer Paso) y las *Gráficas de Probabilidad* (Segundo Paso) para la variable diámetro en sus 3 casos.

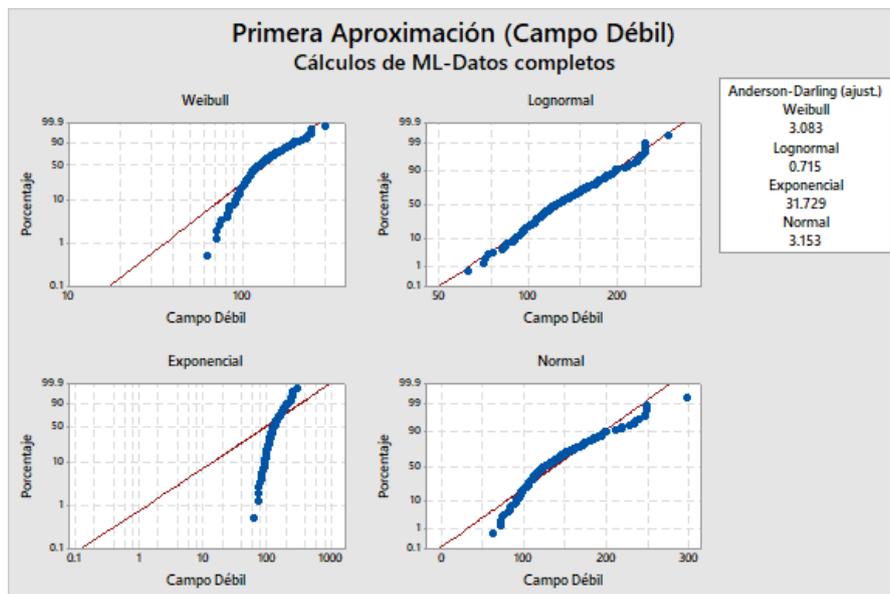


(a) Primera Aproximación para la variable diámetro (sin campo)

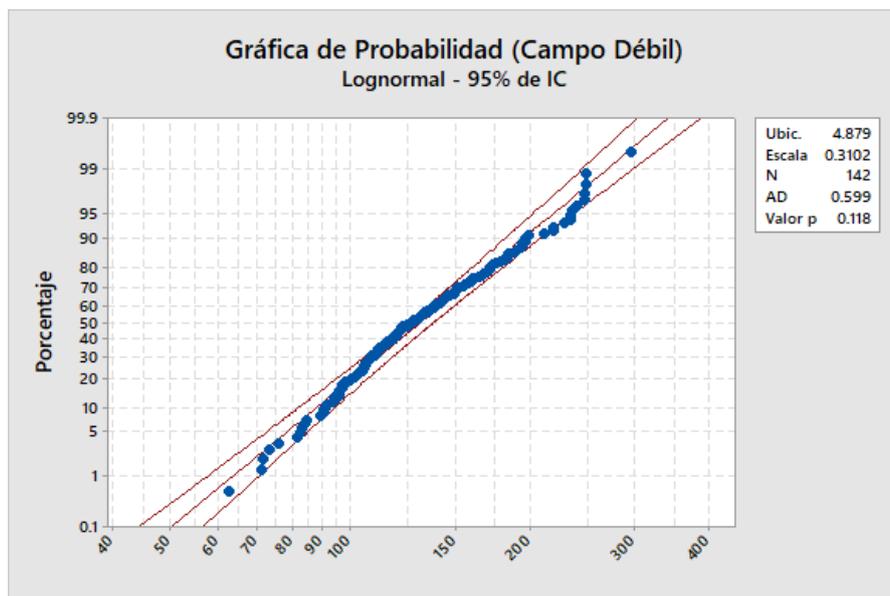


(b) Gráfica de Probabilidad para la variable diámetro (sin campo)

Figura 5.8 – Primera Aproximación y Gráfica de Probabilidad para la variable diámetro (sin campo).

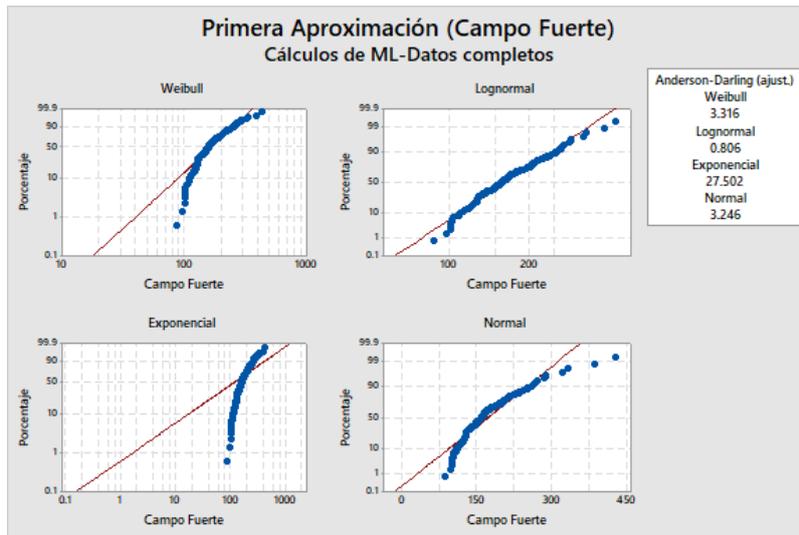


(a) Primera Aproximación para la variable diámetro (campo débil)

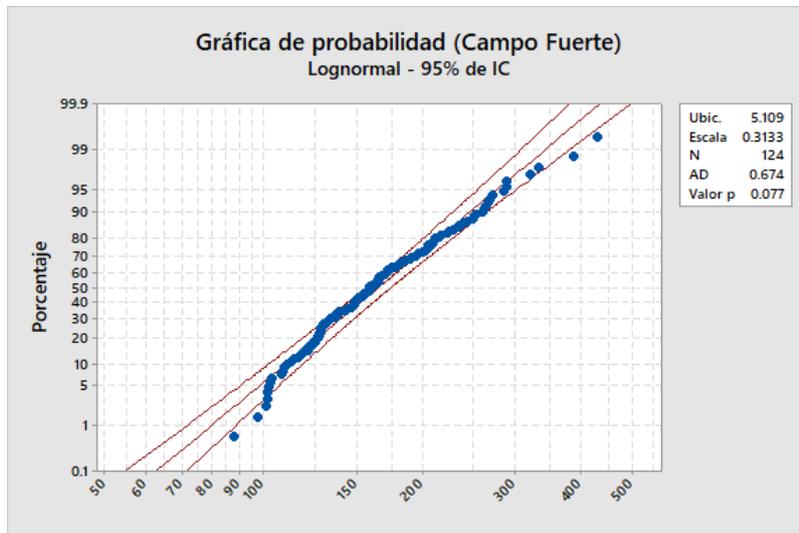


(b) Gráfica de Probabilidad para la variable diámetro (campo débil)

Figura 5.9 – Primera Aproximación y Gráfica de Probabilidad para la variable diámetro (campo débil).



(a) Primera Aproximación para la variable diámetro (campo fuerte)



(b) Gráfica de Probabilidad para la variable diámetro (campo fuerte)

Figura 5.10 – Primera Aproximación y Gráfica de Probabilidad para la variable diámetro (campo fuerte).

Como se aprecia en la Figura (5.8a), en esta primera aproximación queda claro que, de las cuatro distribuciones usadas (normal, log-normal, exponencial y weibull), la que mejor se ajusta a los datos es la log-normal, los puntos se sitúan muy cerca de la línea y el comportamiento de los mismos no sigue un patrón curvilíneo como en el caso de la weibull y exponencial. Además este gráfico nos proporciona el estadístico de Anderson-Darling ajustado (AD^*), el cual es un reflejo de cuán lejos se encuentran los puntos respecto de la recta. Por tanto, cuanto menor sea el valor de dicho estadístico, mejor será la bondad del ajuste. Del gráfico, ver Figura (5.8a), se desprende que aparentemente la distribución log-normal ($AD^*=0.851$) proporciona un mejor ajuste de los datos.

Para conocer si realmente los datos siguen una distribución log-normal, usaremos el paso N°2, el cual nos dice que se tiene que calcular el P-Value a partir del estadístico anderson-darling (AD). En la Gráfica de Probabilidad, ver Figura (5.8b), podemos apreciar

que a un 95 % de confianza, el P-Value (P) es mayor que 0.05. Esto quiere decir que no se puede concluir que los datos no siguen la distribución log-normal, es decir, no existe suficiente evidencia para concluir que los datos no siguen dicha distribución. Entonces se puede asumir que los datos siguen una distribución *Log-Normal*.

Aplicando este análisis de manera análoga a los otros casos (ver Figuras 5.9 y 5.10) podemos concluir que los datos de la variable diámetro en sus tres casos (sin campo, campo débil y campo fuerte) siguen una distribución **Log-Normal**. Se identificó que otra distribución que se adecua de forma excelente a los datos es la distribución Log-logística.

5.4 Validación de la distribución teórica

Con la finalidad de validar si efectivamente los datos siguen una distribución *Log-Normal*. Se construyó un histograma de frecuencias y se trazo su respectivo polígono de frecuencias (línea punteada) que en el gráfico es llamado de “Distribución Empírica”, a continuación se adicionó la función densidad de la distribución teórica log-normal (línea continua) que en el gráfico es llamado de distribución teórica log-normal (ver Figura 5.11).

La función de densidad de la distribución teórica log-normal se define de la siguiente manera:

Una variable aleatoria X tiene una distribución log-normal cuando su logaritmo natural $Y = LN(X)$ tiene una distribución normal. Luego, la función de densidad de la distribución teórica Log-normal está dada por:

$$f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (5.16)$$

donde:

X : Variable continua diámetro

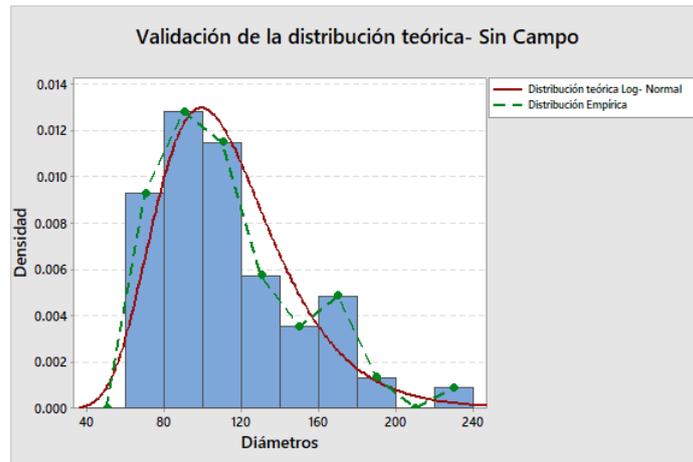
μ : Media poblacional

σ : Desviación estandar poblacional

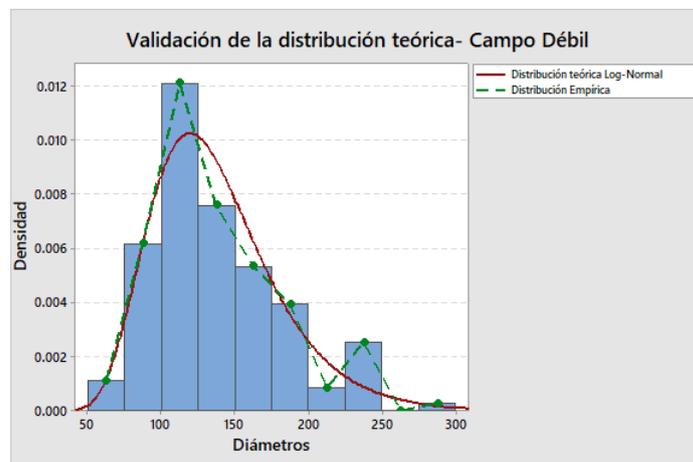
Como puede observarse en la Figura (5.11) la distribución empírica se aproxima muy bien a la distribución teórica Log-normal, es decir, los datos experimentales se asemejan muy bien a la función de densidad de la distribución teórica Log-Normal (Ec. 5.16), lo cual nos confirma que efectivamente los datos siguen una distribución Log-Normal.

En la Figura (5.12) se puede apreciar la superposición de los tres histogramas y funciones de densidad teórica mostradas en la Figura (5.11) para la variable diámetro en sus tres casos. Se puede observar que a medida que la intensidad del campo aumenta, el punto máximo o elevación máxima de la función densidad, disminuye. Este comportamiento se debe a un aumento de la desviación estándar, es decir a medida que aumenta la intensidad

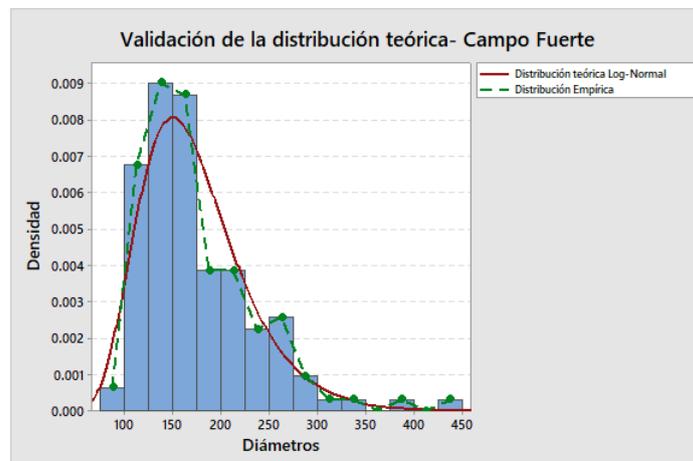
del campo, aumenta la variabilidad de los tamaños de los microcristales (ver Figura 5.12).



(a) Validación de la distribución teórica para la variable diámetro (sin campo).



(b) Validación de la distribución teórica para la variable diámetro (campo débil).



(c) Validación de la distribución teórica para la variable diámetro (campo fuerte)

Figura 5.11 – Validación de la distribución teórica Log-normal de la variable diámetro para sus 3 casos. Para los 3 casos: Línea continua roja (Distribución teórica Log- Normal) y línea punteada verde (Distribución Empírica).

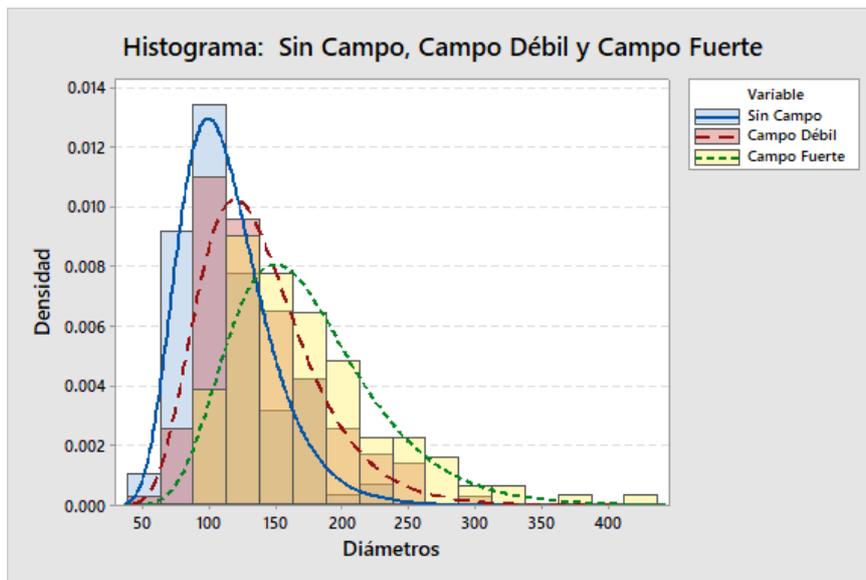


Figura 5.12 – Superposición de los histogramas y funciones de densidad teórica mostradas en la figura (5.11) para la variable diámetro en sus tres casos.

5.5 Conclusiones del Capítulo

- Se observó que las microestructuras cristalinas (agregados) al ser sometidos a un campo magnético (débil o fuerte) sufren una alteración en la configuración inicial de los mismos, apreciándose diferencia en los tamaños y morfología de las microestructuras.
- Se evidenció que las microestructuras cristalinas al ser sometidas a un campo magnético (débil o fuerte) poseen formas más uniformes, definidas (tipo elípticas), con una tendencia a la anisotropía (alta relación de aspecto) y más compactas (menor porosidad). Observándose una mayor sobreposición de los microcristales en su interior.
- De los estadísticos descriptivos Media y Mediana se demostró que el tamaño de las microestructuras aumenta conforme la intensidad del campo magnético aumenta, esto puede deberse a la interacción entre las celdas unitarias de NaCl, los iones disueltos, las moléculas de agua y el campo magnético. Esto nos sugiere un fortalecimiento de las fuerzas atractivas en su microestructura.
- De los estadísticos descriptivos Coeficiente de Variación y Rango Intercuartil se demostró que la variabilidad de los tamaños (diámetros) de las microestructuras aumenta conforme aumenta la intensidad del campo magnético, lo cual nos indica que el campo magnético afecta el tamaño de la microestructura, produciendo una variación en los tamaños (diámetros).
- Se demostró que a un 95 % de confianza, las distribuciones teóricas que se adecuan muy bien a los datos experimentales son las distribuciones Log-Normal y Log-Logística.

6 Metodología Experimental - Parte Dinámica

En este capítulo se describen los materiales, la metodología experimental utilizada para realizar los llamados ensayos dinámicos para una suspensión de microcristales de NaCl al 1.14 % en fracción volumétrica efectiva y también se dará una breve introducción a la reometría. La metodología experimental utilizada nos sirve para calcular propiedades reológicas como la viscosidad aparente, la función relajación de tensiones, los módulos viscoelásticos entre otras propiedades materiales que caracterizan a los fluidos.

Los ensayos experimentales fueron realizados en un reómetro de placas paralelas de la firma Anton Paar (Modelo physica MCR 301). Los ensayos a realizar pueden ser clasificados de acuerdo al tipo de flujo impuesto. Todos los ensayos fueron realizados a una temperatura de 25°C y se utilizó una varilla móvil PP20.

Los ensayos realizados en este trabajo fueron los siguientes:

- Ensayo en cizallamiento simple permanente
- Ensayo en cizallamiento oscilatorio de pequeña deformación
- Ensayo de Impulso de Deformación (Step-Strain)

6.1 Aparato Experimental

Las propiedades reológicas de la suspensión de microcristales de NaCl fueron determinadas experimentalmente a través de un reómetro de placas paralelas de la firma Anton Paar (modelo physica MCR 301), como mostrado en la Figura (6.1). Este instrumento nos permite medir las propiedades reológicas de los mas diversos fluidos sean newtonianos o no newtonianos, con o sin influencia del campo magnético para diversos tipos de cizallamiento como por ejemplo, el cizallamiento simple permanente y el cizallamiento oscilatorio. Este instrumento se encuentra en una sala a temperatura controlada y dispuesta en una mesa de soporte rígido con la finalidad de aislarlo de las vibraciones externas.



Figura 6.1 – Reómetro Anton Paar-Modelo physica MCR 301.

El reómetro de placas paralelas, algunas veces llamado como reómetro placa y placa consiste de dos placas paralelas y planas. De manera análoga al sistema de cono y placa, la placa inferior está normalmente estacionaria, mientras que la placa superior está rotando (tipo Searle). La geometría del reómetro de placas paralelas se muestra en la Figura (6.2).

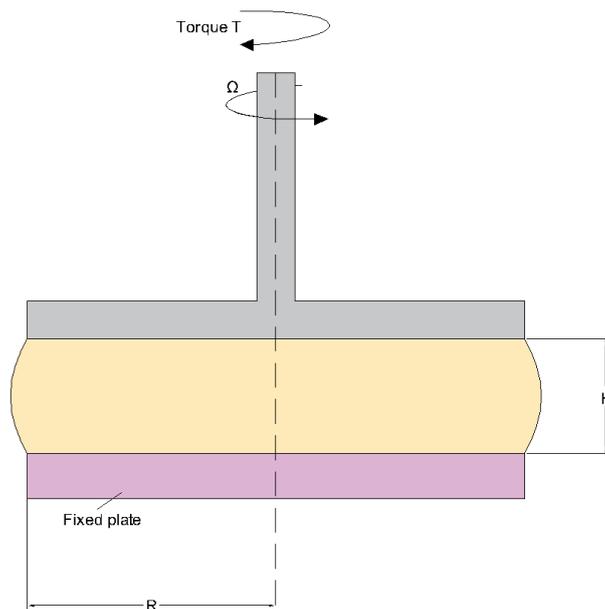


Figura 6.2 – Esquema del reómetro Anton Paar-Modelo physica MCR 301.

La abertura o la distancia entre placas (“gap”), H , deberá ser mucho mas pequeña que el radio de las placas, R , para asegurar un flujo homogéneo en toda la abertura. La desventaja, en comparación con el sistema cono y placa, es que la velocidad de cizalladura aumenta con la distancia desde el eje rotacional ($0 \leq r \leq R$). En el centro ($r = 0$), la velocidad de cizalladura es $\dot{\gamma} = 0$ y en el borde ($r = R$) este alcanza su máximo. Para el análisis de las mediciones, se usa la velocidad de cizalladura máxima en el borde. La altura de la abertura H también afecta la velocidad de cizalladura, la cual está dada por:

$$\dot{\gamma}_r = \frac{r \cdot \Omega}{H} \quad (6.1)$$

La velocidad de cizalladura máxima en el borde de la placa está dada por:

$$\dot{\gamma}_r = \frac{R \cdot \Omega}{H} \quad (6.2)$$

Las ecuaciones (6.1) y (6.2) ilustran la importancia de la altura de la abertura. Con una velocidad rotacional constante (Ω) un aumento en la abertura resulta en una velocidad de cizalladura más pequeño. Por lo tanto, un amplio rango de velocidades de cizalladura podrían acomodarse a este dispositivo. Es importante resaltar que nuestro reómetro Anton Paar posee la tecnología TruGap la cual permite la obtención de espaciamentos entre discos (H) menores que 0.5 mm.

El reómetro Anton Paar es alimentado por aire comprimido generado por el compresor de la firma Schulz (modelo MSV6), del tipo médico-odontológico (ver Figura 6.4). El sistema antes de llegar al reómetro es limpio y deshumidificado a través de filtros y deshumidificadores (ver Figura 6.3).



Figura 6.3 – Sistema de filtros de aceite (los dos filtros de la izquierda), deshumidificador (brazo blanco horizontal central) y filtro de partículas (filtro mas a la derecha).



Figura 6.4 – Compresor de la firma Schulz (modelo MSV6).

El sistema de aire comprimido posibilita un torque de operación en el intervalo de 0.1 mNm a 200 mNm . La resolución del torque del reómetro es de 0.2 mNm . Es importante que el torque sea controlado de tal manera que el torque se encuentra en el intervalo adecuado de operación según el fabricante.

La temperatura de la muestra es controlada por un sistema Peltier acoplado al disco fijo, el cual funciona en base en el efecto Peltier. Este dispositivo permite un control efectivo y preciso de la temperatura de la muestra, variando de -40°C a 200°C . Con el fin de minimizar errores experimentales, el sistema Peltier necesita de un control externo de temperatura, el cual es proporcionado por el baño térmico de la firma Lauda (modelo Ecoline RE104), ver Figura 6.5, acoplado el reómetro, el cual es calibrado a una temperatura de 25°C para la realización de los experimentos. Es importante resaltar que el sistema Peltier no puede ser utilizado en ensayos en el que campos magnéticos externos son aplicados a la muestra, por lo tanto, el control de temperatura es realizado solamente a través del baño térmico.



Figura 6.5 – Baño térmico Lauda con control digital de temperatura.

El reómetro está conectado a un computador y es operado a través del software Rheoplus (Proporcionado por el fabricante). A continuación en partidas proporcionadas por el software Rheoplus son definidas, dependiendo del tipo de ensayo, todas las condiciones necesarias para la realización del experimento. Por ejemplo son definidos parámetros como la velocidad de cizalla (constante o en rango), la temperatura del experimento, la corriente eléctrica (en caso de experimentos con campos magnéticos), la frecuencia angular (ω) y el paso de deformación γ_0 (ensayo de Impulso de Deformación). Además de eso, el software presenta en tiempo real, los datos recolectados dispuestos en forma de gráficos y tablas permitiendo también la exportación de los datos.

6.2 Reometría

La reometría es la rama de la reología que se ocupa de la medición experimental de las características reológicas de los materiales como, por ejemplo, la viscosidad y la diferencia de tensiones normales.

Los ensayos reométricos nos permiten estimar la variación en el tiempo de la tensión y la deformación de un material. En cuanto las propiedades reológicas de un fluido newtoniano son completamente caracterizadas a través de una sola medición (permitiendo definir la viscosidad), en el estudio de los fluidos no newtonianos es preciso identificar la dependencia entre la tensión y la velocidad de cizalla y en el caso de materiales viscoelásticos, que exhiben efectos de memoria es, también necesario observar el comportamiento a lo largo de un cierto periodo de tiempo. Un reómetro debe provocar preferencialmente una deformación que pueda ser cuantificada con precisión a través de la resolución de las ecuaciones de balance. Caso contrario la solución aproximada tendría un error que deberá necesariamente ser aceptable para que los resultados sean creíbles. Por este motivo las mediciones reológicas son generalmente efectuadas en regímenes simples de deformación en el que solo existe una componente de velocidad en una sola dirección (régimen laminar). Estos flujos son generalmente llamados de flujos *viscométricos*.

6.2.1 Cálculo de la viscosidad en función del torque en un reómetro de discos paralelos.

El flujo entre dos discos circulares paralelos en rotación resulta cuando un disco está fijo y el otro rota a una velocidad de rotación Ω (BIRD; CURTISS, 1959). Esto es el caso de un reómetro de placas paralelas. El análisis bidimensional necesario es resuelto más fácilmente usando coordenadas cilíndricas (r, θ, z) como se muestra en la Figura (6.6).

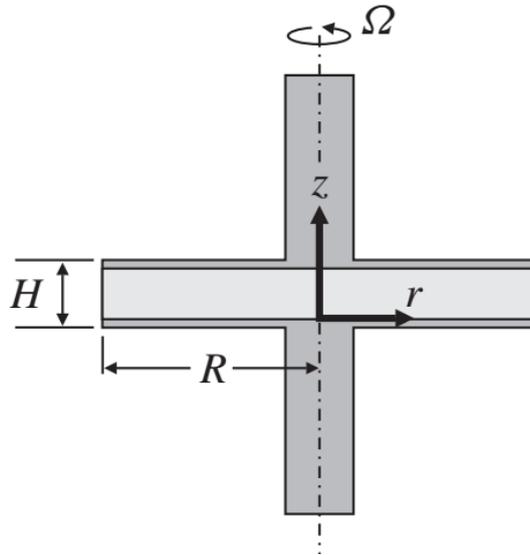


Figura 6.6 – Esquema del sensor de un reómetro de placas paralelas. Fuente: (MORRISON, 2001).

Las restricciones geométricas de la configuración de los discos reducen la velocidad a:

$$\vec{u} = (0, u_{\theta}(r, \theta, z), 0) \quad (6.3)$$

como se espera, la ecuación de continuidad revela que u_{θ} no es función de θ .

$$\frac{\partial u_{\theta}}{\partial \theta} = 0 \quad (6.4)$$

Asumiendo que un flujo de cizalla simple toma lugar con una componente de velocidad en la dirección θ y un gradiente en dirección z , este puede escribirse:

$$u_{\theta} = A(r)z + B(r) \quad (6.5)$$

Las condiciones de frontera respectivas son:

$$u_{\theta} = 0 \quad \text{en} \quad z = 0 \quad (6.6)$$

$$u_{\theta} = r\Omega \quad \text{en} \quad z = h \quad (6.7)$$

Estas condiciones de frontera permiten resolver para $A(r)$ y $B(r)$, donde $B(r) = 0$ y $A(r) = r\Omega \frac{z}{H}$. Esto conduce a un perfil de velocidad:

$$u_{\theta} = r\Omega \frac{z}{H} \quad (6.8)$$

Usando la ecuación (6.3), una evaluación de las componentes del tensor de deformación conduce a:

$$\dot{\gamma}_{z\theta} = \dot{\gamma}_{\theta z} = \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \quad (6.9)$$

$$\dot{\gamma}_{r\theta} = \dot{\gamma}_{\theta r} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u_\theta}{r} \right) \quad (6.10)$$

Sustituyendo el campo de velocidad, Ec. (6.8), las componentes en el tensor velocidad de deformación son:

$$\dot{\gamma}_{z\theta} = \dot{\gamma}_{\theta z} = \frac{r\Omega}{H} \quad (6.11)$$

$$\dot{\gamma}_{r\theta} = \dot{\gamma}_{\theta r} = 0 \quad (6.12)$$

Definiendo la velocidad de deformación así:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_R \frac{r}{R} \quad (6.13)$$

con una velocidad de deformación en el borde exterior de los discos $\dot{\gamma}_R$ está dado por:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{R\Omega}{H} \quad (6.14)$$

Con la suposición adicional de que la presión permanece constante en la dirección θ , el análisis de la componente θ de la ecuación de movimiento da:

$$0 = -\frac{\partial \sigma_{z\theta}(z, r)}{\partial z} \quad (6.15)$$

la cual después de la integración resulta en:

$$\sigma_{z\theta} = C(r) \quad (6.16)$$

Con el fin de determinar la tensión de cizalladura, se tiene que medir y encontrar la viscosidad en radios específicos. De aquí, es más práctico medir el torque, \mathcal{T} , requerido para girar el disco superior. El torque en el disco superior está dado por:

$$\mathcal{T} = \int_0^R (-\sigma_{z\theta}|_{z=H})(r)(2\pi r dr) \quad (6.17)$$

La viscosidad en cualquier posición r está dada por:

$$\eta(r) = \frac{-\sigma_{z\theta}(r)}{\dot{\gamma}(r)} \quad (6.18)$$

Sustituyendo la ecuación (6.18) en la ecuación (6.19) da:

$$\mathcal{T} = 2\pi \int_0^R \eta \dot{\gamma}(r) r^2 dr \quad (6.19)$$

Usando la velocidad de cizalla definida en la ecuación (6.13), es posible reemplazar r por $\dot{\gamma}$:

$$\mathcal{T} = 2\pi \frac{R^3}{\dot{\gamma}_R} \int_0^{\dot{\gamma}_R} \eta \dot{\gamma}^3 d\dot{\gamma} \quad (6.20)$$

Y después de diferenciar ambos lados de la ecuación (6.20) usando la regla de Leibnitz, puede resolverse para una función de viscosidad definida por:

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{1}{2\pi R^3} \frac{\mathcal{T}}{\dot{\gamma}_R} \left[3 + \frac{d \ln \left(\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3} \right)}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right] \quad (6.21)$$

Para el caso particular de un fluido newtoniano se cumple que:

$$\frac{d \ln \left(\frac{\mathcal{T}}{2\pi R^3} \right)}{d \ln \dot{\gamma}_R} = \frac{d(\dot{\gamma}_R)}{d(\dot{\gamma}_R)} = 1 \quad (6.22)$$

Entonces finalmente, sustituyendo la ecuación (6.14) en la ecuación (6.21), la viscosidad estará dada por:

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{2\mathcal{T}H}{\pi\Omega R^4} \quad (6.23)$$

La ecuación (6.23) es utilizada por el software del reómetro de placas paralelas para proporcionar un valor de viscosidad que requiere de la medida de un único torque (\mathcal{T}).

7 Resultados-Parte Dinámica

De acuerdo a lo expuesto en la metodología experimental. En este capítulo se presentan los resultados experimentales dinámicos (experimentos reométricos) donde se procede a realizar una caracterización reológica para una suspensión de microcristales de NaCl al 1.14 % de fracción volumétrica efectiva.

7.1 Ensayos en cizallamiento simple permanente

A continuación se realizarán ensayos en cizallamiento simple permanente, es decir, cuando el reómetro de cizalla gira en el mismo sentido. En otras palabras, cuando se aplica una cizalla continua a la muestra.

Los valores en estado permanente de las funciones materiales se obtienen aplicando al sistema un valor constante de cizalla y esperando el tiempo necesario para que la muestra alcance el estado permanente.

7.1.1 Viscosidad dependiente del campo magnético externo

Con la finalidad de explorar la dependencia de la viscosidad aparente con el tiempo se propuso realizar un gráfico “viscosidad vs tiempo”. Para obtener la viscosidad sin aplicación del campo (curva superior) se aplicó a la muestra una velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) de $5s^{-1}$ durante un intervalo de tiempo de 900 segundos a una temperatura constante de 25 grados Celsius. El espaciamiento entre discos (gap) utilizado fue de 0.2 mm y para obtener la viscosidad con aplicación del campo magnético (curva inferior) se aplicó el mismo procedimiento anterior con la diferencia que previamente la muestra fue sometida a un campo magnético externo de $H = 0,687 \times 10^5$ A/m (1A) durante un intervalo de tiempo de 10 minutos.

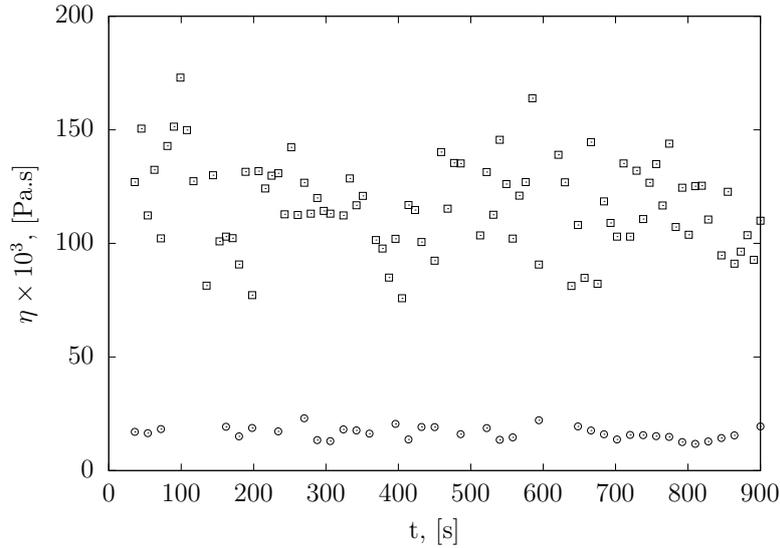


Figura 7.1 – Viscosidad η en función del tiempo para una suspensión de microcristales de NaCl sometida a una velocidad de cizalla constante $\dot{\gamma} = 5s^{-1}$. La viscosidad es evaluada para dos intensidades de campo magnético externo: $H=0$ (0A) (\square) y $H=0,687 \times 10^5$ A/m (1A) (\circ).

En la figura (7.1), la curva superior nace de la muestra que no fue sometida al campo magnético y la curva inferior nace de la misma muestra que fue sometida a un campo magnético ($H = 0,687 \times 10^5 A/m$).

Podemos apreciar en la curva superior e inferior, que la viscosidad aparente (η) es independiente del tiempo ($\eta_{aparente} = constante$), es decir, no hay dependencia de la viscosidad aparente con el tiempo (permanente) .

Otro aspecto importante que se puede observar es la caída de la viscosidad, pasando de 0.12 *pa.s* (sin campo) a 0.017 *pa.s* (con campo). Este hecho se debe a que las estructuras mayores creadas por el campo magnético se quiebran mas rápidamente en comparación con las estructuras que no fueron sometidas al campo magnético. Esta mayor quiebra o ruptura de las microestructuras en presencia del campo magnético, puede deberse al aumento del tamaño de las microestructuras (ver subsección 5.2) sumado al posible debilitamiento de las ligaciones internas (fuerzas eléctricas, iónicas y atractivas) de las microestructuras cristalinas ocasionado por el campo magnético, convirtiendo a las microestructuras en más susceptibles de ser quebrado por el **torque** (causado por el cizallamiento simple permanente).

De lo analizado en la figura (7.1) podemos formular la siguiente hipótesis, la cual llamaremos de “**La Hipótesis Básica**”.

“A nivel de una dinámica de fluidos, podemos hipotetizar que el campo magnético convierte a las microestructuras en menos elásticas, mas susceptibles a ser quebradas por una velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y por lo tanto mas inestables”.

Es decir a un nivel dinámico, el campo magnético externo altera la configuración inicial de las microestructuras cristalinas.

7.1.2 Efectos reológicos de la aplicación de un campo magnético

Con el objetivo de conocer la dependencia de la viscosidad con el campo magnético externo se propuso realizar un gráfico “viscosidad vs campo magnético”. Para la obtención de cada punto fue realizado previamente un gráfico “viscosidad vs tiempo” y a continuación se calculó la viscosidad media en un intervalo de tiempo de 1800 segundos para cada campo magnético aplicado. El experimento fue realizado con una velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) de $5s^{-1}$ a una temperatura constante de 25 grados Celsius y el espaciamiento entre discos utilizado (gap) fue de 0.1 mm.

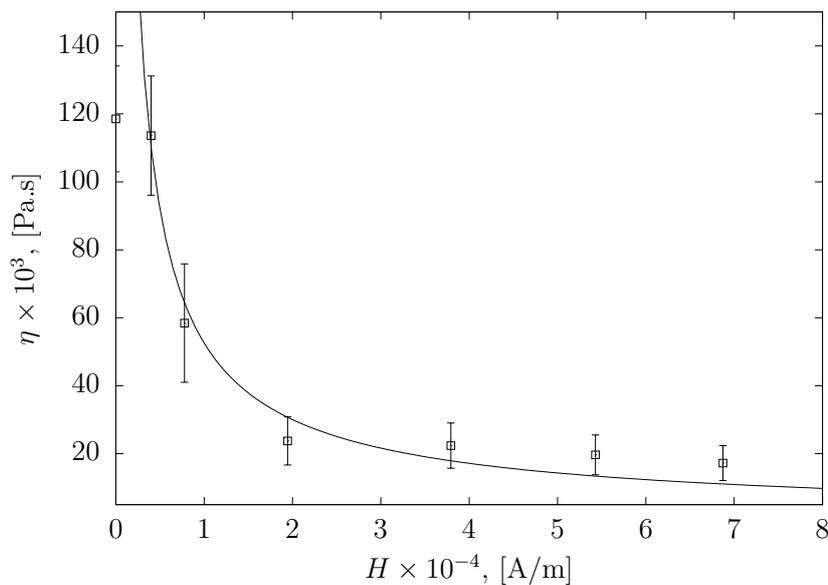


Figura 7.2 – Viscosidad η en función de la intensidad do campo magnético externo H para una suspensión de microcristales de NaCl. El campo crítico fue determinado como la media entre las intensidades de campo magnético del primero y segundo punto experimental. $H_{crit} = 1,99 \times 10^3$ A/m. La velocidad de cizalla fue mantenida constante en $\dot{\gamma} = 5s^{-1}$

Se puede observar en la Figura (7.2), que la viscosidad de la suspensión disminuye de manera no lineal conforme aumenta la intensidad del campo magnético. Este hecho se puede deber a que las estructuras mayores creadas por los campos magnéticos mas intensos (evidenciadas en los experimentos estáticos) se quiebran mas rápidamente en comparación con las estructuras que fueron sometidas a campos magnéticos menos intensos. Esta quiebra o ruptura de las microestructuras se puede explicar a través de la **Hipótesis Básica** definida en la subsección anterior (7.1.1).

Otro aspecto interesante a notar en la figura (7.2) es el llamado campo critico, es decir aquel campo a partir del cual comienza a observarse la quiebra de las microestructuras que en nuestro caso esta dado por la media entre el primer y segundo punto experimental dando como resultado un campo critico de $H_{crit} = 1,99 \times 10^3$ A/m.

La curva continua es el resultado de realizar un ajuste a los datos experimentales dando como resultado una curva de tipo ley de potencias (power law): ax^b . Otra función que se adecua con una mayor precisión a los datos experimentales es la función dose-response usado en farmacología, a continuación se muestra un resumen de estas funciones:

Model	Power law
Equation	$y = ax^b$
a	$89,09575 \pm 67,72724$
b	$-0,80738 \pm 0,08803$
R-Square	0,97352
Adj. R-Suare	0,9669

Tabla 3 – Modelo Power Law (Ley de Potencias)

Model	Dose Response
Equation	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + 10^{[(Log X_0 * p)]}}$
A_1	$0,02075 \pm 0,00144$
A_2	$0,11869 \pm 0,00308$
$Log X_0$	$7248,73311 \pm 216,85907$
p	$-3,87207E - 4 \pm 9,7995E - 5$
R-Square	0,99795
Adj. R-Suare	0,99589

Tabla 4 – Modelo Dose -Response

7.1.3 Curvas de Viscosidad

Para obtener las Figuras (7.3),(7.4) y (7.5) se utilizó un espaciamiento entre discos (gap) de 0.1 mm a una temperatura fija de 25 °C y la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) que se utilizó varió de 0.01 s^{-1} a 100 s^{-1} .

Observación:

En la figura (7.3) la muestra no fue sometida a campo magnético algún. En las Figuras (7.4) y (7.5) la muestra si fue sometida previamente a los campos $H = 0,687 \times 10^5 \text{ A/m}$ (1A), $H = 1,92 \times 10^5 \text{ A/m}$ (2A) respectivamente, por un intervalo de tiempo de 10 minutos para cada campo, para luego a continuación aplicar el procedimiento descrito en esta subsección (subsección 7.1.3).

Estos campos magnéticos fueron generados por el propio reómetro y transmitidos a la muestra a través de su célula magnética.

A continuación se muestran los resultados:

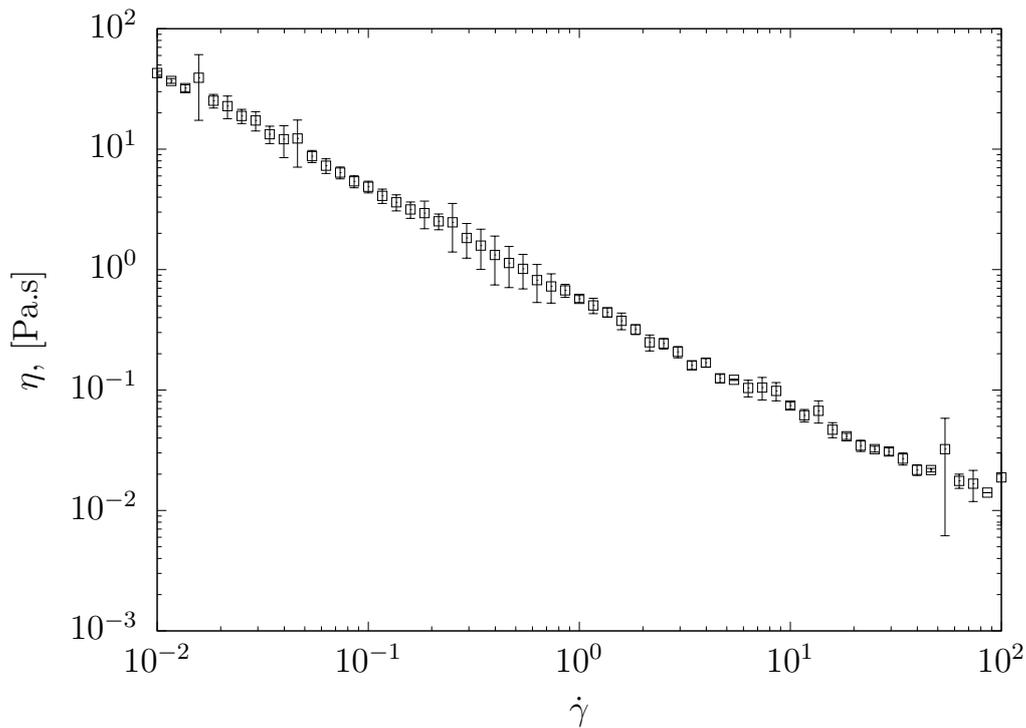


Figura 7.3 – Viscosidad η en función de la velocidad de cizalla para una suspensión de microcristales de NaCl. $H=0 \text{ A/m}$ (0A)

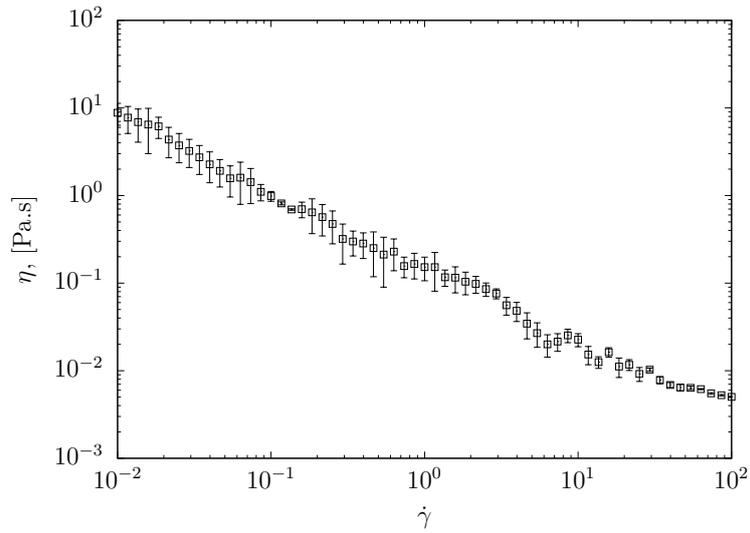


Figura 7.4 – Viscosidad η en función de la velocidad de cizalla para una suspensión de microcristales de NaCl. $H= 0,687 \times 10^5$ A/m. (1A)

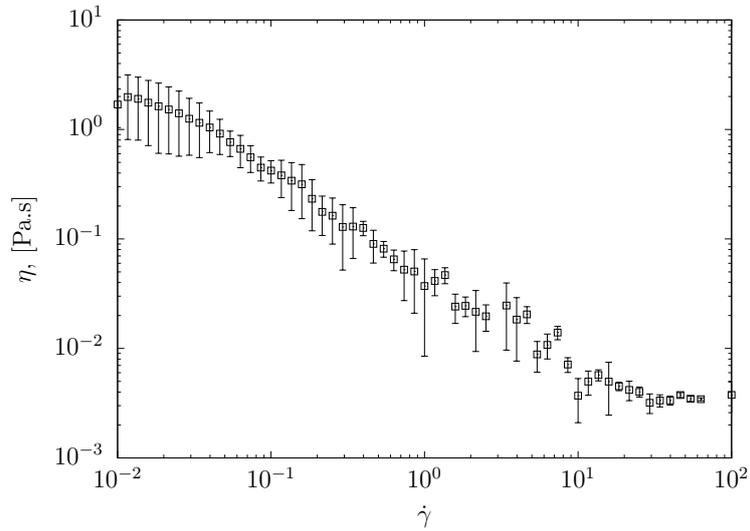


Figura 7.5 – Viscosidad η en función de la velocidad de cizalla para una suspensión de microcristales de NaCl. $H=1,92 \times 10^5$ A/m (2A)

Se puede observar en las Figuras (7.3),(7.4) y (7.5) que la suspensión para cada campo magnético aplicado (sin campo y con campo) presenta un comportamiento pseudoplástico, es decir, la viscosidad aparente de la suspensión disminuye a medida que la velocidad de cizalla aumenta.

Esta caída de la viscosidad (para cada campo magnético) se produce debido a dos mecanismos físicos diferentes. Del intervalo 10^{-2} a 10^0 se produce un estiramiento, rotación y también un alineamiento de las microestructuras con las líneas de corriente del flujo, disminuyendo así la disipación de energía y por lo tanto produciendo una caída de la viscosidad. Para el otro intervalo 10^0 a 10^2 se produce una quiebra o ruptura de las microestructuras por acción de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) ocasionando así una caída de la viscosidad.

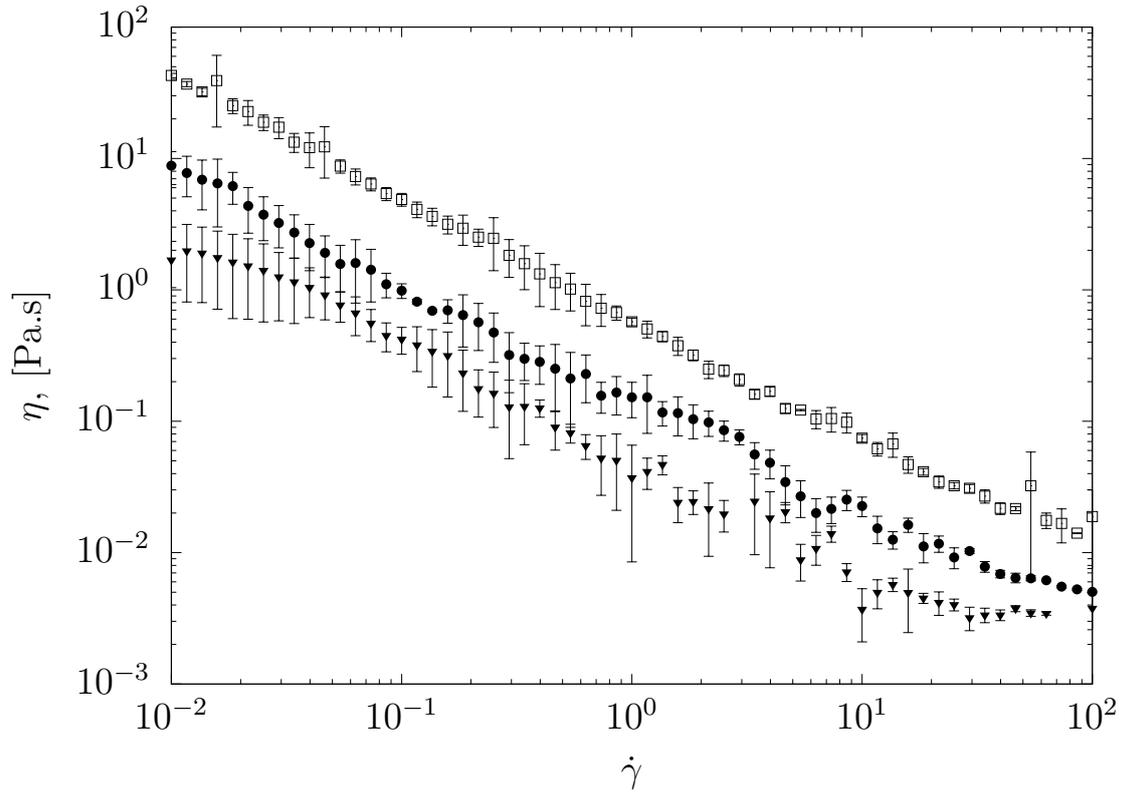


Figura 7.6 – Viscosidad η en función de la velocidad de cizalla para una suspensión de microcristales de NaCl para los campos: $H=0$ (0A) A/m (\square), $H=0,687 \times 10^5$ A/m (1A) (\bullet), $H=1,92 \times 10^5$ A/m (2A) (\blacktriangledown) - Figura obtenida a partir de la superposición de las Figuras (7.3),(7.4) y (7.5)

Haciendo una comparación entre los tres campos, Figura (7.6), podemos observar en el intervalo 10^{-2} a 10^0 que conforme aumenta la intensidad del campo magnético la viscosidad de la suspensión disminuye. Este hecho se debe a que el campo contribuye a un mayor estiramiento, rotación de las microestructuras y también a un mejor alineamiento de las microestructuras con las líneas de corriente, ocasionando una menor disipación de energía y por consiguiente una mayor caída de la viscosidad. En el intervalo 10^0 a 10^2 también se puede apreciar una caída de la viscosidad aparente. Este hecho se puede explicar a través de la llamada Hipótesis Básica (ver. subsección 7.1.1). Es decir a medida que el campo magnético aumenta, aparece un aumento de tamaño de la microestructura cristalina y un posible debilitamiento de las ligaciones internas de las microestructuras cristalinas, convirtiendo a las microestructuras en más fáciles de ser quebrados por el torque (causado por el cizallamiento simple permanente) y por consiguiente aumentando la velocidad de ruptura de las microestructuras. En síntesis, el descenso de la viscosidad aparente (η) se debe al efecto combinado de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y el campo magnético aplicado (H). Realizando un ajuste a los datos experimentales se obtiene que las curvas se ajustan muy bien a la ley de potencias: ax^b .

A continuación se muestra el ajuste numérico para cada campo magnético:

Model	Power law
Equation	$y = ax^b$
a	$0,66591 \pm 0,07686$
b	$-0,91397 \pm 0,02769$
R-Square	0,98291
Adj. R-Suare	0,98262

Tabla 5 – Ajuste numérico para el caso $H= 0$ A/m (0A)

Model	Power law
Equation	$y = ax^b$
a	$0,11858 \pm 0,00895$
b	$-0,94451 \pm 0,01804$
R-Square	0,99314
Adj. R-Suare	0,99302

Tabla 6 – Ajuste numérico para el caso $H= 0,687 \times 10^5$ A/m (1A)

Model	Power law
Equation	$y = ax^b$
a	$0,10954 \pm 0,01159$
b	$-0,65236 \pm 0,02653$
R-Square	0,96804
Adj. R-Suare	0,96747

Tabla 7 – Ajuste numérico para el caso $H= 1,92 \times 10^5$ A/m (2A)

7.2 Evaluación de la Viscoelasticidad

En esta sección se realizará una caracterización viscoelástica bajo el marco de un régimen lineal, es decir, un régimen de pequeñas deformaciones. Para tal fin se realizará el ensayo de Step-Strain o Impulso de Deformación y los ensayos oscilatorios o dinámicos.

7.2.1 Step-Strain

Una de las propiedades más interesantes de los materiales viscoelásticos es que tienen memoria parcial¹, es decir, los esfuerzos generados en los materiales viscoelásticos no relajan inmediatamente, sino que decae con el tiempo. El tiempo para que ocurra el decaimiento es una especie de “tiempo de memoria” o tiempo de relajación para el fluido (MORRISON, 2001).

Con el objetivo de investigar la relajación de esfuerzos en una suspensión de microcristales de NaCl para diferentes campos magnéticos se utilizará el experimento conocido como Step-Strain o Impulso de Deformación en flujo cortante (shear flow). Para tal fin se realizará un gráfico “ $\phi(s)$ vs s ” para cada campo magnético. Donde $\phi(s)$ es la función relajación de tensiones y s es el tiempo del ensayo.

En el reómetro, para la realización del experimento, un paso de deformación (ángulo de deformación) se impone a través del movimiento rápido de una de las placas a cierta distancia. Esto causa que la tensión de cizallamiento aumente rápidamente hasta un cierto valor máximo (σ_{max}). Debido a que los sistemas permanecen estacionarios después de aplicar el paso de deformación, el esfuerzo disminuye con el tiempo. Hay que resaltar que el paso de deformación a aplicar tiene que ser el menor posible de forma que se garantice que el régimen de flujo es de pequeña deformación, o sea, Viscoelasticidad lineal. Sin embargo hay que tener cuidado con este paso de deformación ya que cuanto menor sea este parámetro, menor será el torque aplicado y, por lo tanto, se podría entrar en una condición de torque menor que el torque mínimo, a partir del cual las medidas no tienen significado alguno. La deformación impuesta fue $\gamma_0 = 0,002$, la temperatura fue fijada en 25°C y el espaciamiento entre discos (gap) fue de 0,1mm.

Observación:

En la Figura (7.7) la muestra no fue sometida a campo magnético algún. En las Figuras (7.8),(7.9) y (7.10) la muestra sí fue sometida previamente a los campos $H = 0,687 \times 10^5$ A/m (1A), $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A) y $H = 2,12 \times 10^5$ A/m (3A) respectivamente, por un intervalo de tiempo de 10 minutos para cada campo, para luego a continuación aplicar el procedimiento descrito en esta subsección (subsección 7.2.1).

¹ Para ser exactos realmente se debería utilizar el término “fluido con memoria parcial” mas en la práctica se suele utilizar simplemente el término “fluido con memoria”.

Estos campos magnéticos fueron generados por el propio reómetro y transmitidos a la muestra a través de su célula magnética.

A continuación se muestran los resultados:

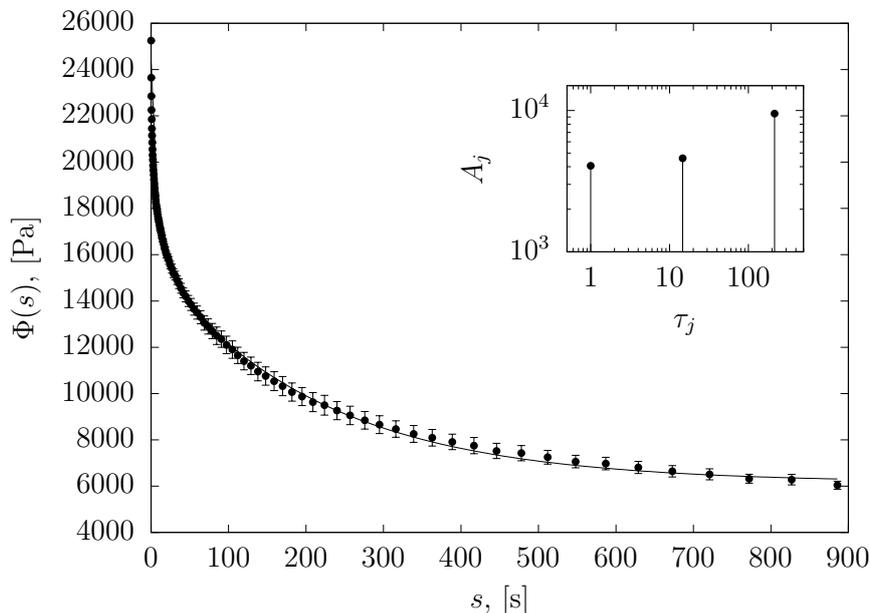


Figura 7.7 – Función relajación de tensión en función del tiempo para $H = 0$ A/m (0A). La curva continua es un ajuste de los datos experimentales al modelo de Maxwell generalizado adaptado: $\phi(s)|_H = \phi_R|_H + \sum_{j=1}^3 \frac{\eta_j}{\tau_j} \exp(-s/\tau_j)$. En la esquina superior derecha son presentadas las amplitudes de tensión relacionadas a cada tiempo de relajación determinado.

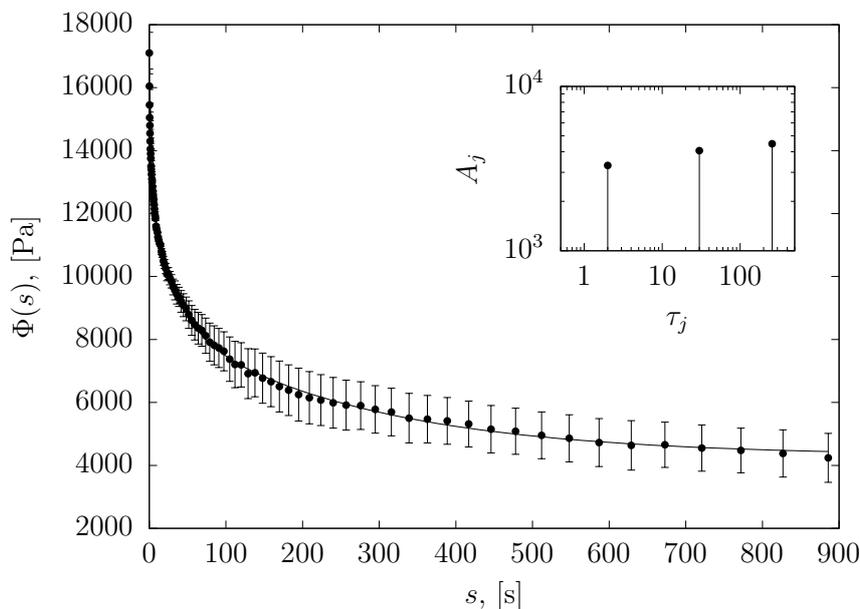


Figura 7.8 – Función relajación de tensión en función del tiempo para $H = 0,687 \times 10^5$ A/m (1A). La curva continua es un ajuste de los datos experimentales al modelo de Maxwell generalizado adaptado: $\phi(s)|_H = \phi_R|_H + \sum_{j=1}^3 \frac{\eta_j}{\tau_j} \exp(-s/\tau_j)$. En la esquina superior derecha son presentadas las amplitudes de tensión relacionadas a cada tiempo de relajación determinado.

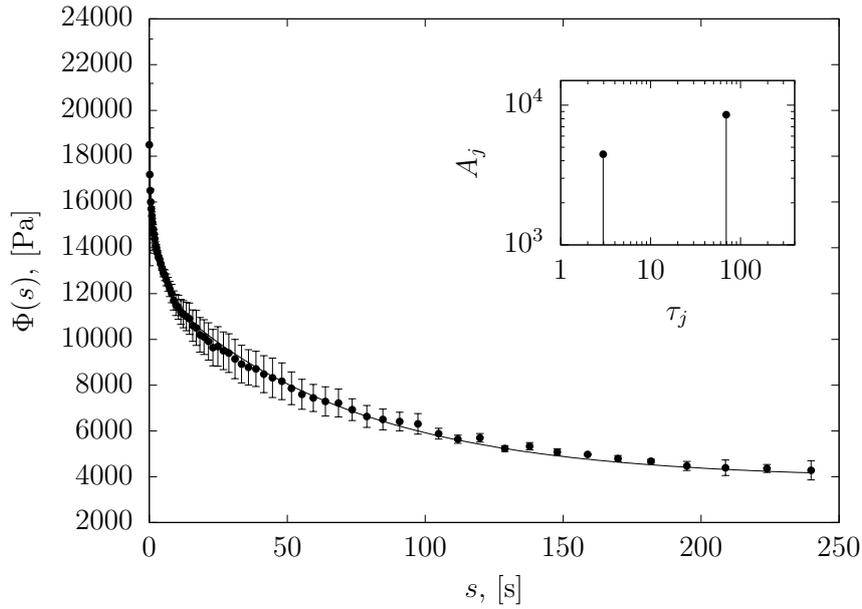


Figura 7.9 – Función relajación de tensión en función del tiempo para $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A). La curva continua es un ajuste de los datos experimentales al modelo de Maxwell generalizado adaptado: $\phi(s)|_H = \phi_R|_H + \sum_{j=1}^2 \frac{\eta_j}{\tau_j} \exp(-s/\tau_j)$. En la esquina superior derecha son presentadas las amplitudes de tensión relacionadas a cada tiempo de relajación determinado.

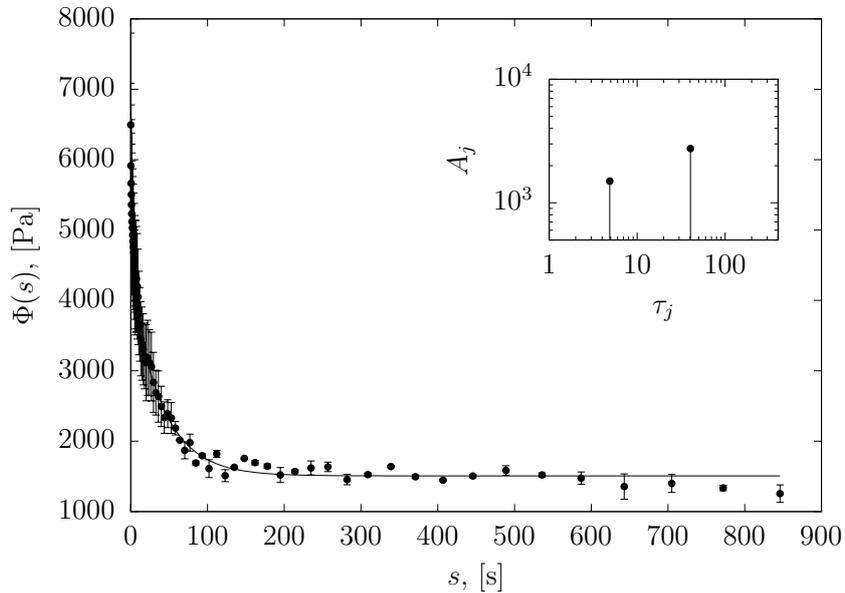


Figura 7.10 – Función relajación de tensión en función del tiempo para $H = 2,12 \times 10^5$ A/m (3A). La curva continua es un ajuste de los datos experimentales al modelo de Maxwell generalizado adaptado: $\phi(s)|_H = \phi_R|_H + \sum_{j=1}^2 \frac{\eta_j}{\tau_j} \exp(-s/\tau_j)$. En la esquina superior derecha son presentadas las amplitudes de tensión relacionadas a cada tiempo de relajación determinado.

Se puede observar de la Figura (7.7) a la Figura (7.10) que, la función de relajación de tensiones $\phi(s)$ se relaja desde una función de relajación máxima ϕ_{max} a una función de

relajación mínima ϕ_{min} . Apreciándose que la función de relajación de tensiones $\phi(s)$ relaja hacia un valor constante diferente de cero ($\phi(s) \neq 0$).

Esta función de relajación de tensiones $\phi(s)$ que a lo largo del tiempo se aproxima “asintóticamente” a un valor constante diferente de cero ($\phi(s) \neq 0$), se denomina función de relajación de tensiones residual (ϕ_R) y es diferente de cero ($\phi_R \neq 0$).

En consecuencia como $\sigma = \phi\gamma_0$, podemos deducir que la tensión se relaja gradualmente a lo largo del tiempo desde una tensión máxima a una tensión mínima constante y diferente de cero, llamada de tensión residual (σ_R), hasta entrar en un estado de permanencia con el tiempo. La tensión residual se define de la siguiente manera:

$$\sigma_R = \Phi_R\gamma_0 \quad (7.1)$$

donde, $\sigma_R \neq 0$ es la tensión residual, $\phi_R \neq 0$ y γ_0 es la deformación angular.

Se sabe que cuando una tensión mecánica es aplicada a un fluido viscoelástico, introduciendo deformaciones en las cadenas, la entropía S del sistema decrece, pues menos conformaciones son adquiridas por las moléculas; por lo tanto, la energía libre del sistema aumenta (recordar que: $G=H-TS$, en que G es la energía libre o energía libre de Gibbs; H es la entalpía; y T es la temperatura). Si la muestra es mantenida en ese estado deformado (menor entropía), la relajación de tensiones ocurrirá como resultado del movimiento de las macromoléculas para volver a sus conformaciones de equilibrio (mayor entropía), siendo el exceso de energía libre disipado como calor (BRETAS; D’ÁVILA, 2005).

De las Figuras (7.7),(7.8), (7.9) y (7.10) podemos construir la siguiente tabla (ver Tabla 8) donde se muestra el cambio total de la tensión de relajación $\Delta\sigma$ para cada campo magnético aplicado (H):

Campo Magnético (A/m)	$\Delta\Phi(s)$ [Pa]	$\Delta\sigma$ [Pa]
$H = 0$ A/m (0A)	19000	38
$H = 0,687 \times 10^5$ A/m (1A)	12000	24
$H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A)	11000	22
$H = 2,12 \times 10^5$ A/m (3A)	5000	10

Tabla 8 – Cambio total de la tensión de relajación ($\Delta\sigma$) y $\Delta\phi(s)$ para cada campo magnético aplicado

Por lo tanto de la Tabla (8) podemos apreciar que al aumentar el campo magnético (H), la caída total de la tensión de relajación ($\Delta\sigma$) para cada campo magnético aplicado disminuye. Basándonos en la ecuación de Gibbs $G=H-TS$, esto nos llevaría a intuir que al aumentar el campo magnético, la cantidad de calor liberado por el sistema disminuye. Este comportamiento podría estar asociado a que el campo magnético fortalece las ligaciones intermoleculares de su microestructura.

La caída total de la tensión de relajación está causada por una multitud de mecanismos físicos o modos de relajar la tensión (BRETAS; D’ÁVILA, 2005). Otro detalle

a notar en las Figuras (7.7),(7.8), (7.9) y (7.10) es que para cada campo magnético, gran parte de la caída de la tensión se da en unos pocos segundos para luego estabilizarse y entrar en estado de permanencia.

También en las Figuras (7.7),(7.8), (7.9) y (7.10) se puede apreciar que el tiempo de relajación es mayor que cero y cae de manera paulatina a través del tiempo, lo cual quiere decir que el fluido no es instantáneo (newtoniano) y por lo tanto se dice que el fluido tiene “memoria”. En nuestro caso las microestructuras cristalinas que se encuentran flotando en nuestra suspensión inyectan elasticidad en el sistema.

En las Figuras (7.7),(7.8), (7.9) y (7.10) se puede observar una línea continua que es el resultado del ajuste no lineal realizado a la nube de puntos experimentales que se aprecia en las figuras.

Como resultado del ajuste numérico no lineal se obtuvo que la nube de puntos se ajusta muy bien al modelo de maxwell generalizado adaptado (ver ecuación 3.27) que es básicamente un conjunto de funciones de decaimiento exponencial. Para la realización del ajuste no lineal se utilizó el método de Levenberg Marquardt. La realización del ajuste no lineal fue satisfactorio ya que el coeficiente de determinación para todos los casos se aproxima a la unidad.

A continuación se muestra una tabla con los principales resultados y parámetros de este modelamiento:

intensidad corriente $i(A)$	intensidad campo magnético $H(A/m)$	tiempo relajación principal τ_p (s)	ϕ_R	elemento de maxwell (j)	A_j	τ_j
0	0	0.9920	$6,16 \times 10^3$	1	4058	0,9920
				2	4587,87	14,6844
				3	9506,28	205,0691
1	$0,687 \times 10^5$	1.2316	$4,74 \times 10^3$	1	3304,5	1,2316
				2	4472,6	18,8885
				3	4065,31	195,6282
2	$1,92 \times 10^5$	2.9654	$3,90 \times 10^3$	1	4451,9	2,9654
				2	8539,9	63,1630
3	$2,12 \times 10^5$	3.3544	$1,51 \times 10^3$	1	1497	3,3544
				2	2747,3	37,2433

Tabla 9 – Parámetros obtenidos producto del ajuste numérico realizado a la suspensión de microcristales de NaCl en el ensayo de Step-Strain para cada campo magnético.

En la parte superior derecha de las Figuras (7.7),(7.8), (7.9) y (7.10) se puede observar una subfigura que llamaremos de espectro de relajación, siendo este una representación gráfica de la amplitud de tensión (A_j) asociada a cada tiempo de relajación del fluido (τ_j). Este gráfico nos permitirá apreciar visualmente la contribución de cada elemento de maxwell sobre la relajación total de la tensión en un ensayo de Step-Strain. Una utilidad practica del espectro de relajación es que nos permitirá reconstruir rápidamente el modelo de Maxwell generalizado para cada campo magnético.

De los gráficos de espectros de relajación podemos construir por simple inspección la siguiente tabla:

Campo Magnético (A/m)	N° de tiempos relajación
$H = 0$ A/m (0A)	3
$H = 0,687 \times 10^5$ A/m (1A)	3
$H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A)	2
$H = 2,12 \times 10^5$ A/m (3A)	2

Tabla 10 – Campo Magnético vs N° de tiempos relajación

De esta Tabla (10) podemos observar que conforme aumenta la intensidad del campo magnético, el N° de tiempos relajación disminuye, pasando de 3 tiempos de relajación a solamente 2. Esto quiere decir que la suspensión sometida a campos magnéticos intensos generan microestructuras menos complejas en comparación con las microestructuras que fueron obtenidas en condiciones de campos magnéticos menos intensos. Esto puede estar asociado a que los campos magnéticos mas intensos generan ligaciones intermoleculares mas fuertes produciendo en su microestructura un menor numero de conformaciones a nivel molecular.

Señala (BRETAS; D'ÁVILA, 2005) que la relajación de tensiones en un ensayo de Step-Strain dependerá de la multiplicidad de mecanismos o formas (modos) por medio de las cuales las macromoléculas recuperan sus conformaciones (configuraciones) mas probables (mas estables), en razón de los movimientos térmicos. Por ejemplo un primer mecanismo (forma o modo) seria por la traslación de la molécula entera, lo que requiere de la cooperación máxima de toda la cadena; un segundo mecanismo seria por los movimientos de los extremos de la cadena en direcciones opuestas. Cada uno de esos mecanismos esta asociado a un tiempo relajación característico, una vez que existen muchas formas (mecanismos) posibles de relajación durante un intervalo de tiempo en un ensayo de Step-Strain.

Respecto a la cita arriba mostrada, se puede deducir que en un proceso de relajación de tensiones existen muchos tiempos de relajación, donde uno de estos tiempos será el principal y los demás serán secundarios, por lo tanto, se puede conceptualizar que el tiempo de relajación principal está asociado al mecanismo principal de relajación de tensión o sea aquel mecanismo físico de relajación que relaja una parte significativa de la tensión.

Por consiguiente de manera práctica se definirá al tiempo de relajación principal como aquel espacio de tiempo donde se relaja la mayor cantidad de tensión en un determinado ensayo de Step-Strain. El tiempo de relajación principal τ_p se calcula mediante la ecuación (3.77).

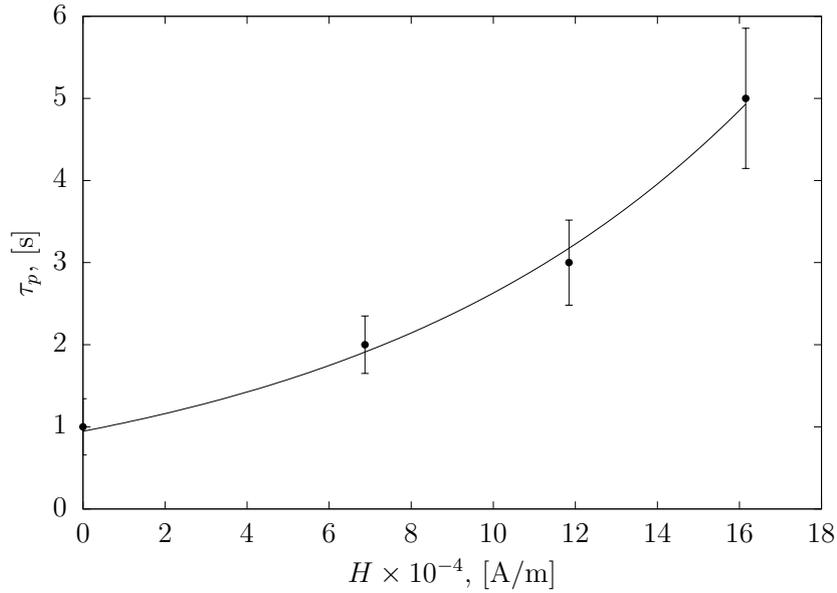


Figura 7.11 – Tiempo de relajación principal τ_p en función de la intensidad del campo magnético H . La curva es un ajuste de los puntos experimentales a una ecuación del tipo $\tau_p = c_1 \exp(c_2 H)$, con $c_1 = 9,5 \times 10^{-1}$ y $c_2 = 1,02 \times 10^{-1}$.

Entonces en la Figura (7.11) se puede observar por simple inspección que al aumentar el campo magnético, el tiempo de relajación principal se incrementa, es decir, las microestructuras que fueron sometidas a campos magnéticos intensos demuestran un mayor tiempo en recuperar o restablecer su estado de equilibrio en comparación con las microestructuras que fueron sometidas a campos magnéticos menos intensos, por consiguiente dejando una menor tensión residual en su microestructura (ver Figura 7.12).

Este mayor tiempo en recuperar o restablecer su estado de equilibrio puede estar vinculado a un incremento de las fuerzas intermoleculares de cohesión, producto de una mayor intensidad del campo magnético.

Otro aspecto a notar en la figura (7.11) es que se puede observar una línea continua que es el resultado de realizar un ajuste lineal a los datos experimentales obteniendo una expresión que relaciona el tiempo de relajación principal (τ_p) y la intensidad del campo magnético (H). La expresión esta dada por:

$$\tau_p = c_1 \exp(c_2 H) \quad (7.2)$$

donde:

$$c_1 = 1,0 \times 10^0, \quad c_2 = 1,0 \times 10^{-5}$$

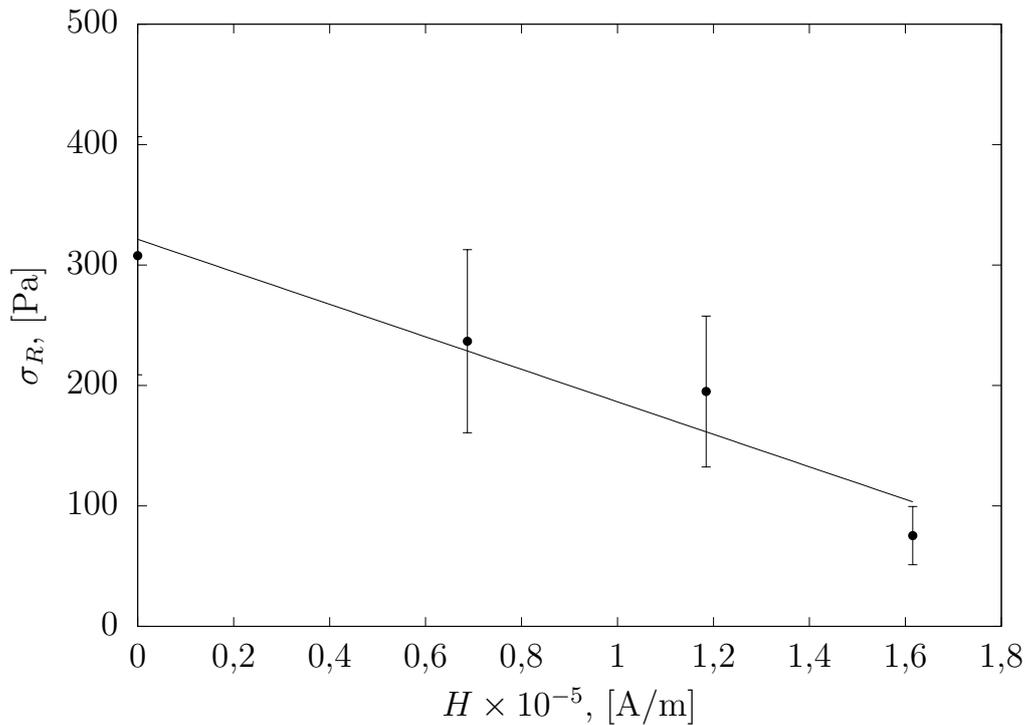


Figura 7.12 – Tensión residual en función de la intensidad del campo magnético aplicado. La curva es un ajuste de los datos experimentales a una ecuación del tipo: $\sigma_R(H) = c_1 H + c_2$, con $c_1 = -1,35 \times 10^{-3}$ y $c_2 = 3,0 \times 10^5$.

Según (STEFFE, 1996), A tiempo infinito, la tensión puede haberse relajado totalmente, si el material fluye de acuerdo al modelo newtoniano o de la ley de potencias, o conservar un valor constante si el flujo es de plástico general o de Bingham.

En nuestro caso se observa que se conserva un valor constante diferente de cero, es decir, $\phi_R \neq 0$ ($\forall H$), entonces, esto indica que estamos ante la presencia de una suspensión con flujo de plástico general o también conocido en la literatura como liquido pseudoplástico con “punto de flujo”. Esto quiere decir que nuestra suspensión para todo campo magnético tiene punto de “**yield-stress**”. El concepto de punto de flujo subyace en el interior de la microestructura del fluido.

Según (SCHRAMM, 2006), los fluidos plásticos generales pueden ser clasificados tanto como líquidos como cuanto sólidos. Ellos son, la mayor parte de las veces, dispersiones que en reposo pueden formar una red intermolecular/interpartículas mantenidas por fuerzas ligantes (fuerzas polares, fuerzas de van der Waals, etc). Esas fuerzas restringen mudanzas de posición de elementos de volumen y dan a la sustancia un carácter solido con una alta viscosidad.

Cuando la fuerza externa aplicada sobre el sistema es menor que la fuerza equivalente que forma la red, entonces ocurre apenas una deformación elástica en el sistema. Solamente cuando las fuerzas externas son fuertes lo suficiente para superar las fuerzas de reticulacion (ligaciones cruzadas) la estructura entra en colapso. Esta tensión que supera a las fuerzas de reticulacion se le conoce como “**yield-stres**” o “**punto de flujo**”. Cuando esto ocurre, los

elementos de volumen pueden cambiar de posición irreversiblemente: el sólido se convierte en un líquido.

En la Figura (7.12) podemos apreciar la tensión residual (σ_R) para cada campo magnético, donde se observa que al incrementar el campo magnético, la tensión residual también aumenta. La línea continua es el resultado de aplicar un ajuste lineal a los puntos experimentales, obteniendo la siguiente expresión que relaciona la tensión residual (σ_R) y el campo magnético (H). La expresión está dada por:

$$\sigma_R = c_1 H + c_2 \quad (7.3)$$

donde:

$$c_1 = -1,35 \times 10^{-3}, \quad c_2 = 3,0 \times 10^5$$

7.2.2 Ensayos oscilatorios o dinámicos

Los ensayos de relajación de esfuerzos y creep o retardación de esfuerzos son convenientes para estudiar las respuestas de los materiales a cargas de largo plazo (minutos o días), pero son menos exactos para cargas de corto plazo (segundos o menos). Los ensayos oscilatorios o dinámicos, en los cuales el esfuerzo (o deformación) resultante de una deformación (o esfuerzo) sinusoidal es medido, son las mejores herramientas para investigar el intervalo a corto plazo de la respuesta de un fluido.

De estos ensayos oscilatorios es posible obtener una serie de parámetros o funciones viscoelásticas dinámicas para la caracterización del comportamiento viscoelástico de un fluido. Para ello a continuación se realizaron los ensayos de barrido de deformación (Strain-Sweep) y barrido de frecuencia (Frequency-Sweep).

7.2.2.1 Barrido de deformación

El experimento de barrido de deformación se realizó con la finalidad de realizar un gráfico de G' vs γ (ver Figura 7.13) y con ello determinar la deformación angular necesaria para una frecuencia angular fija, de tal manera de garantizar que los experimentos de barrido de frecuencia ocurran en el régimen de viscoelasticidad lineal, es decir, en el régimen de pequeñas deformaciones.

Para medir el módulo de almacenamiento (G'), utilizando un reómetro, se aplicó a la muestra una frecuencia fija (ω) de 100 Hz (100 *rad/s*), un intervalo de deformación de 10^{-4} a 10^{-2} ($10^{-4} \leq \gamma \leq 10^{-2}$), el perfil usado para plotear la variable deformación angular (γ) fue logarítmico, la temperatura fue fijada en 25°C y el espaciamiento entre discos (gap) fue de 0,1mm.

Observación:

En la curva superior (\square) la muestra no fue sometida a campo magnético algún. En la curva intermedia (\bullet) e inferior (\times) la muestra si fue sometida previamente a los campos $H = 0,687 \times 10^5$ A/m (1A), $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A) respectivamente, por un intervalo de tiempo de 10 minutos para cada campo, para luego a continuación aplicar el procedimiento descrito en esta sub-subsección (sub-subsección 7.2.2.1).

Estos campos magnéticos fueron generados por el propio reómetro y transmitidos a la muestra a través de su célula magnética.

A continuación se muestra el resultado:

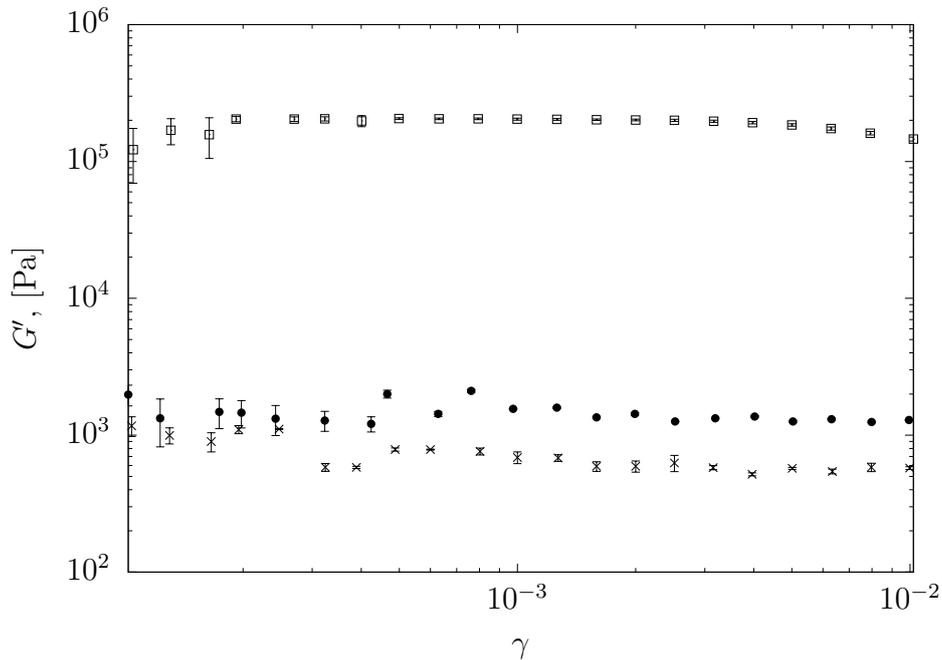


Figura 7.13 – Módulo elástico G' en función de la deformación angular γ para una suspensión de microcristales de NaCl. $H=0$ A/m (0A) (\square), $H = 0,687 \times 10^5$ (1A) (\bullet) y $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A) (\times).

Se puede observar en la Figura (7.13) que G' se mantiene constante aproximadamente hasta un valor de deformación (γ) de 2×10^{-3} , sin embargo, para valores mayores que 2×10^{-3} , G' comienza a disminuir (especialmente la curva superior (\square)). Es decir, para valores superiores a 2×10^{-3} , el módulo elástico (G') comienza a depender de las variables deformación (γ) y frecuencia angular (ω), por lo tanto la suspensión se encuentra en régimen no lineal. En resumen en nuestra Figura (7.13) podemos distinguir dos grandes intervalos o zonas. En el intervalo de 0 a 2×10^{-3} nos encontramos en la zona lineal, donde G' solo depende de la frecuencia angular (ω) y en el intervalo 2×10^{-3} a 10^{-2} , nos encontramos en la zona no lineal, donde G' depende de la frecuencia angular (ω) y la deformación (γ).

En nuestro caso para asegurarnos que estamos correctamente dentro del régimen lineal tomaremos el valor de $\gamma = 0,002$.

7.2.2.2 Barrido de frecuencia

En las Figuras (7.14), (7.15), (7.16) y (7.17) se presentan los valores de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') frente a la frecuencia angular (ω) para una suspensión de microcristales de NaCl para diversos campos magnéticos.

Los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') fueron medidos usando un reómetro de placas paralelas en un régimen viscoelasticidad lineal, con una deformación aplicada de $\gamma = 0,002$. Un barrido de frecuencias de 0.01 a 100 Hz fue realizado a 25°C . El espaciamiento entre discos (gap) fue de 0.1 mm y el perfil usado para plotear la variable deformación angular (ω) fue logarítmico.

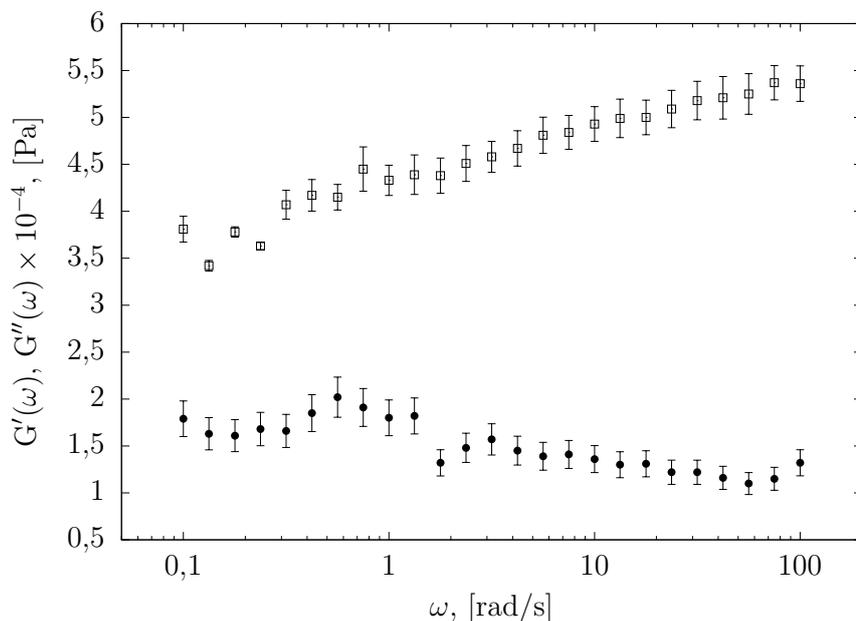


Figura 7.14 – G' y G'' para $H=0$ A/m (0A) - (\square)- G' y (\bullet)- G''

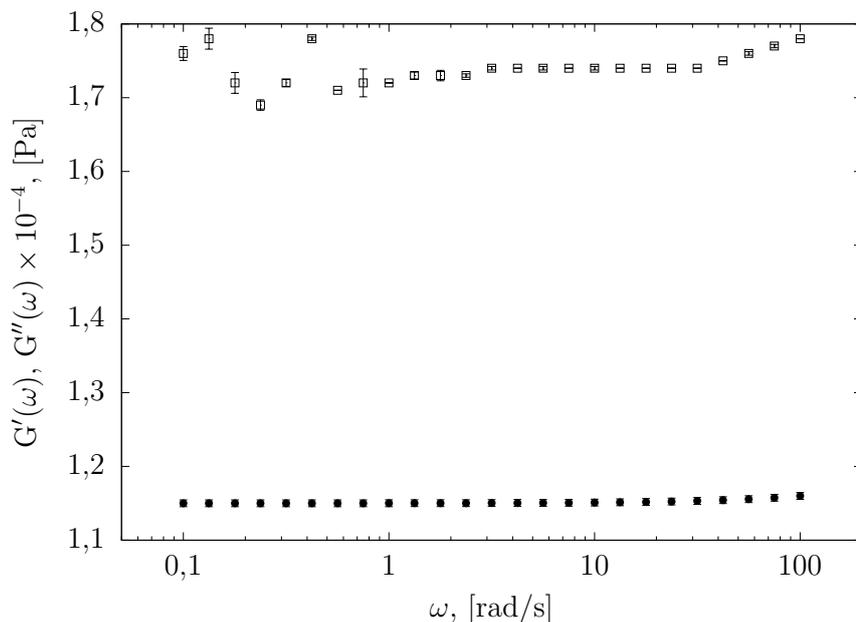


Figura 7.15 – G' y G'' para $H = 0,687 \times 10^5$ (1A) - (\square)- G' y (\bullet)- G''

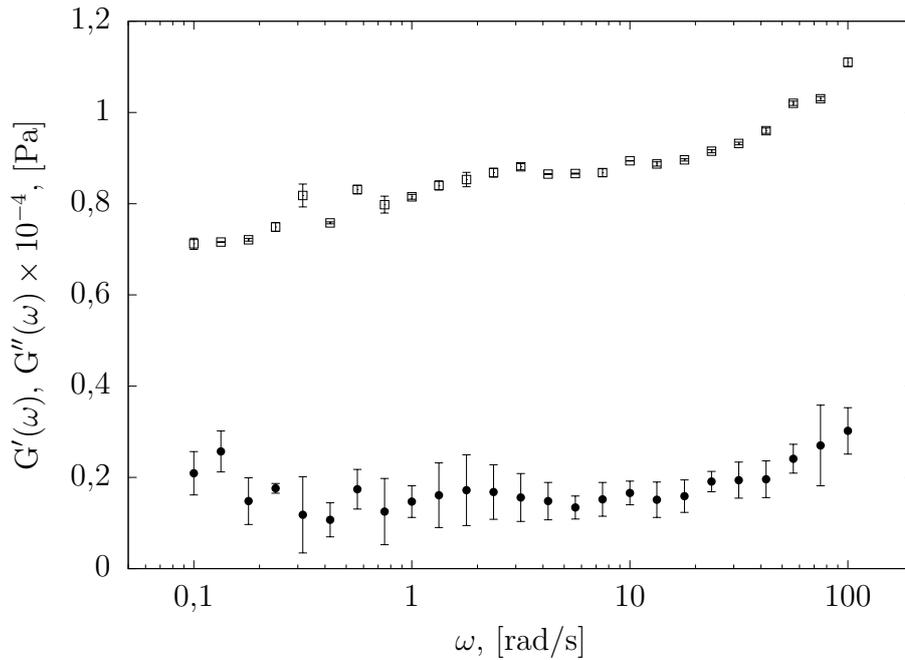


Figura 7.16 – G' y G'' para $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A) - (\square)- G' y (\bullet)- G''

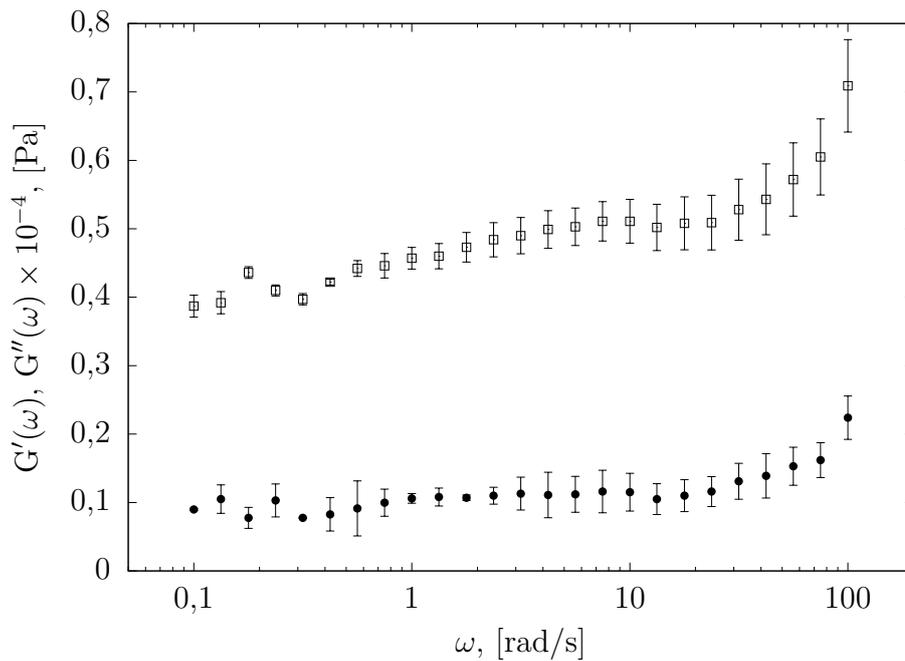


Figura 7.17 – G' y G'' para $H = 2,12 \times 10^5$ A/m (3A) - (\square)- G' y (\bullet)- G''

En las Figuras (7.14), (7.15), (7.16) y (7.17) se puede observar que la componente elástica (G') y la componente viscosa (G'') son diferente de cero, es decir, estamos ante la presencia de una suspensión viscoelástica. Esta viscoelasticidad se debe a que los microcristales inyectan elasticidad en el sistema, es decir, aportan la parte elástica.

Otra característica que se aprecia de inmediato es que la componente elástica (G') es superior a la componente viscosa (G'') para todo el rango de frecuencias angulares observado. Esto nos dice que la suspensión tiene un carácter esencialmente elástico.

También en las Figuras (7.14), (7.15), (7.16) y (7.17) se puede distinguir la poca dependencia de G' y G'' con la frecuencia angular. Otro aspecto interesante a destacar es que G' y G'' tienen una pequeña pendiente positiva y son aproximadamente paralelos al eje x, esto quiere decir que su rigidez estructural para cada campo magnético es aproximadamente constante (MEZGER, 2006).

Este comportamiento predominantemente elástico y el casi paralelismo de G', G'' con el eje x, nos indica que para toda frecuencia angular (ω), existe una estructura tridimensional compleja de fuerzas atractivas llamada de estructura gel (MEZGER, 2006), siendo para nuestro caso débil. Para caracterizar ésta estructura le asociamos dos parámetros, siendo estos la rigidez estructural y el punto de “yield-stress”.

Esta estructura gel débil puede haberse formado por las fuerzas atractivas de London Van der Waals, las fuerzas atractivas de coulomb y por las colisiones intermoleculares/interpartículas que sucedieron en el proceso de recristalización (Ver teoría de recristalización) originada cuando la suspensión aun se estaba formando por primera vez.

Otra propiedad interesante de este paralelismo de G', G'' con el eje x es que, para cada campo magnético, nos permite afirmar que la suspensión tiene una buena estabilidad física (MEZGER, 2006), es decir, su microestructura no sedimentará con facilidad. Esta propiedad se puede aplicar en la formulación, procesamiento, transporte y almacenamiento de la suspensión (TIRADO; ACEVEDO; MONTERO, 2014).

En general no se observa tendencia alguna a que los valores de G' y G'' se crucen a baja frecuencia por lo que el punto de transición debe estar en algún valor bastante menor a 0.1 Hz.

También en las Figuras (7.14), (7.15), (7.16) y (7.17) se puede apreciar que al aumentar el campo magnético se observa un descenso tanto de G' como de G'' . Estos descensos se pueden explicar a través de la hipótesis básica formulada en la subsección (7.1.1). Esta hipótesis nos dice básicamente que el campo magnético (H) convierte a las microestructuras en más susceptibles a ser quebradas por las fuerzas de cizalla. Es decir estos descensos de G', G'' se deben al efecto combinado de la frecuencia angular (ω) y el campo magnético aplicado (H). También se distingue que para cada campo magnético, G' en ausencia de flujo es siempre positivo ($G'_0 > 0; \forall H$), esto nos reafirma lo dicho en la subsección (7.2.1), que existe un punto de “yield-stress” en la suspensión para cada campo magnético.

A continuación de las Figuras (7.14), (7.15), (7.16) y (7.17) se construye una gráfica G' vs ω (ver Figura 7.18) que nos permite visualizar de una mejor manera la dependencia de G' con la frecuencia angular (ω) y su relación con el campo magnético (H).

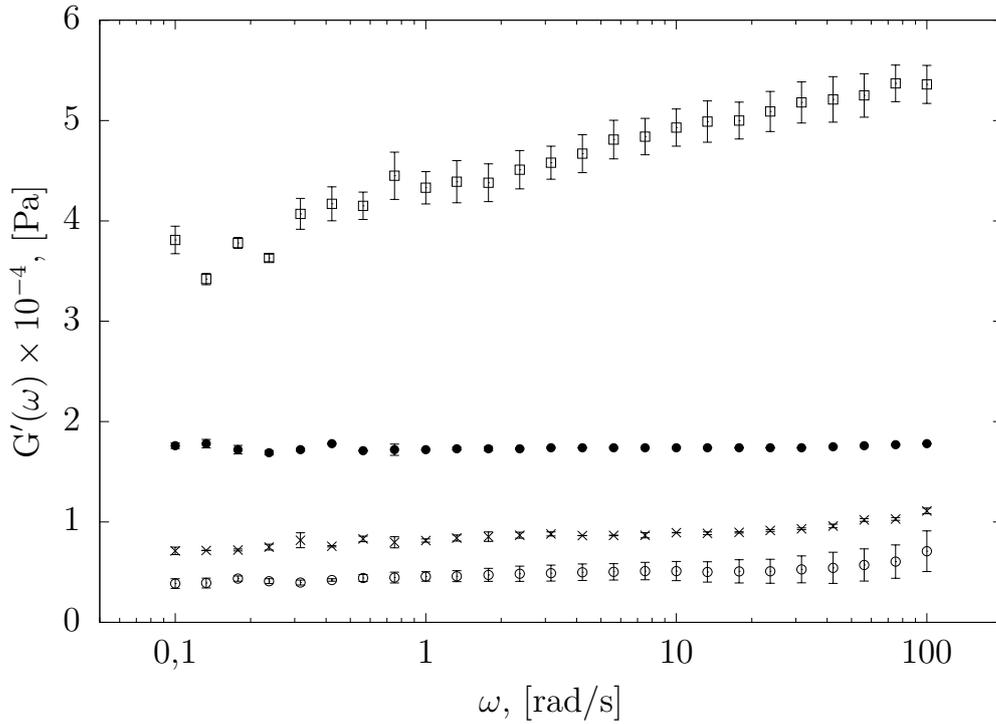


Figura 7.18 – Módulo de almacenamiento (elástico) en función de la frecuencia angular del sistema. $H=0$ A/m (0A) (\square), $H = 0,687 \times 10^5$ (1A) (\bullet), $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A) (\times) y $H = 2,12 \times 10^5$ A/m (3A) (\circ).

En la Figura (7.18) se considera que el punto de transición se encuentra en algún punto bastante menor a 0.1 Hz. El aumento de G' con la frecuencia (ω) debe entenderse considerando el tiempo de relajación y el tiempo experimental de la suspensión. A baja frecuencia la escala de tiempo experimental es mayor que el tiempo de relajación, por lo que la estructura perturbada es capaz de relajarse durante la oscilación y la suspensión puede disipar la mayor parte de la energía. Por tanto, la respuesta es esencialmente disipativa, comportándose como un líquido viscoso y como consecuencia se obtiene un G' relativamente bajo.

Al aumentar la frecuencia, el tiempo experimental característico se acerca al tiempo de relajación, de manera que en este punto, el comportamiento de la suspensión consta de un término elástico y otro viscoso.

Cuando la frecuencia aumenta hasta tal punto que el tiempo experimental es inferior al tiempo de relajación la estructura de la suspensión no puede relajarse y la energía se almacena, por lo que la respuesta es esencialmente elástica, comportándose como un sólido elástico y como consecuencia se obtiene un G' relativamente alto.

También se puede apreciar en la Figura (7.18) que al aumentar el campo magnético (H) se observa una disminución de G' . Este descenso se puede explicar a través de la hipótesis básica formulada en la subsección (7.1.1). Esta hipótesis nos dice básicamente que el campo magnético (H) convierte a las microestructuras en más susceptibles a ser quebradas por las fuerzas de cizalla.

A continuación de las Figuras (7.14), (7.15), (7.16) y (7.17) se construye una gráfica η' vs ω (ver figura 7.19) que nos permite visualizar de una mejor manera la dependencia de η' con la frecuencia angular (ω) y su relación con el campo magnético (H).

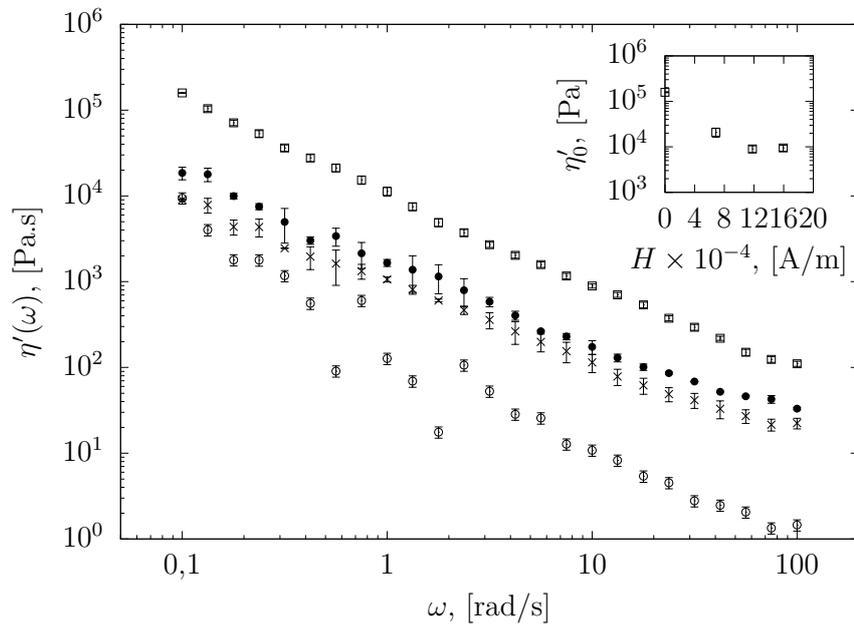


Figura 7.19 – Módulo viscoso en función de la frecuencia del sistema. $H=0$ A/m (0A) (\square), $H = 0,687 \times 10^5$ (1A) (\bullet), $H = 1,92 \times 10^5$ A/m (2A) (\times) y $H = 2,12 \times 10^5$ A/m (3A) (\circ).

En la Figura (7.19) interpretando de manera análoga a lo explicado en la Figura (7.18) se puede observar que, A baja frecuencia la escala de tiempo experimental es mayor que el tiempo de relajación, por lo que la estructura es capaz de relajarse durante la oscilación y el fluido puede disipar una gran cantidad de energía. Por tanto la respuesta es principalmente disipativa, comportándose como un líquido viscoso y como consecuencia se obtiene un η' relativamente alto.

Cuando la frecuencia aumenta hasta tal punto que el tiempo experimental es inferior al tiempo de relajación la estructura de la suspensión no puede relajarse y la energía se almacena, por lo que la respuesta es principalmente elástica, comportándose como un sólido elástico y como consecuencia se obtiene un η' relativamente bajo.

La caída de η' al aumentar el campo magnético (H) se puede explicar a través de la hipótesis básica (ver subsección 7.1.1).

En la esquina superior derecha de la Figura (7.19) se puede observar un pequeño gráfico " η'_0 vs H", donde η'_0 es el modulo viscoso en ausencia de flujo. Se observa que η'_0 cae de manera no lineal a medida que el campo magnético aumenta. Esta caída se puede explicar a través de la hipótesis básica formulada en la subsección (7.1.1).

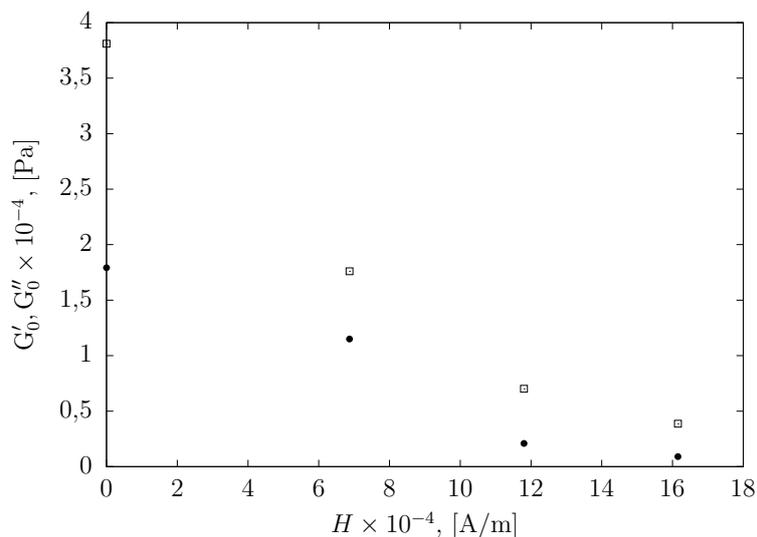


Figura 7.20 – (\square) - G'_0 Módulo elástico y (\bullet) - G''_0 módulo de pérdida evaluados en condición de flujo tendiendo al equilibrio en función de la intensidad del campo magnético aplicado.

Se puede apreciar en la Figura (7.20) que independientemente del campo magnético, G' es diferente de cero y además G' es mayor que G'' . Esto Indica que existe una estructura tridimensional compleja (Gel) que confiere el carácter elástico al sistema. Como el sistema está tendiendo al equilibrio esta estructura Gel se puede caracterizar mediante el punto de “yield-stress”. Este punto de “yield-stress” es directamente proporcional al modulo elástico (G'_0). También se puede observar que G' desciende a medida que el campo magnético aumenta. Esto significa que la estructura gel se vuelve cada vez mas “fina”(delgada). Este descenso de G' se puede explicar a través de la hipótesis básica (ver subseccion 7.1.1). Es decir este descenso de G' se debe al efecto combinado de la frecuencia angular (ω) y el campo magnético aplicado (H).

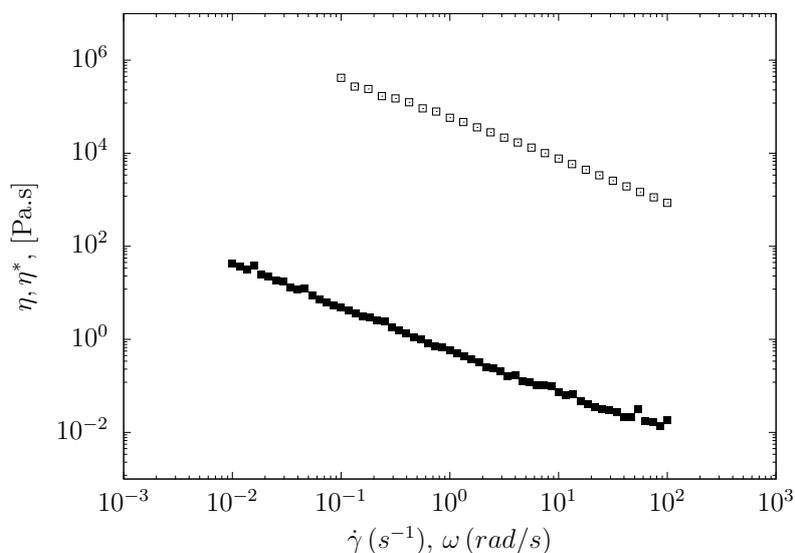


Figura 7.21 – Dependencia de la viscosidad (\blacksquare) y de la viscosidad compleja (\square) con la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y la frecuencia (ω), respectivamente para un campo magnético $H=0$ A/m (0A)

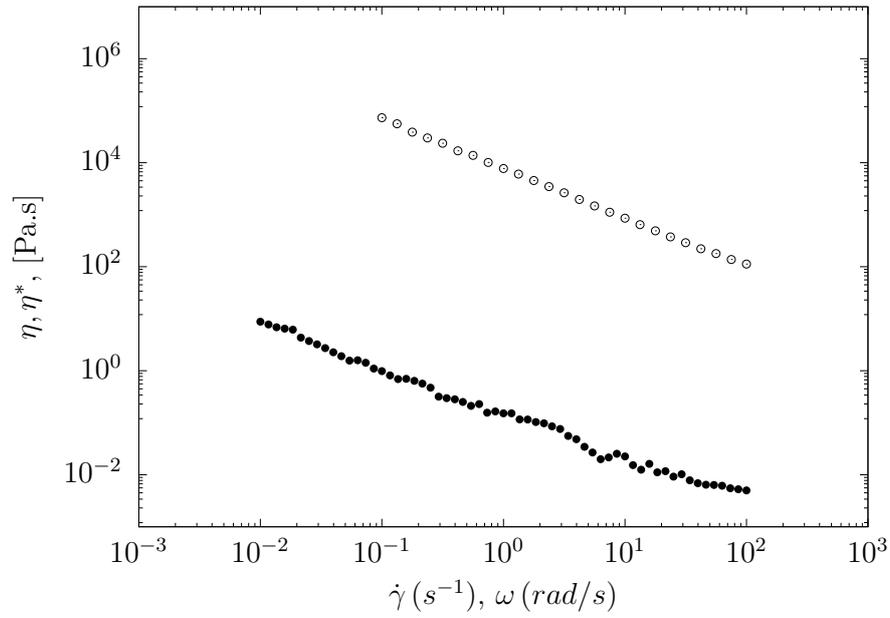


Figura 7.22 – Dependencia de la viscosidad (●) y de la viscosidad compleja (○) con la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y la frecuencia (ω), respectivamente para un campo magnético $H= 0,687 \times 10^5$ A/m. (1A)

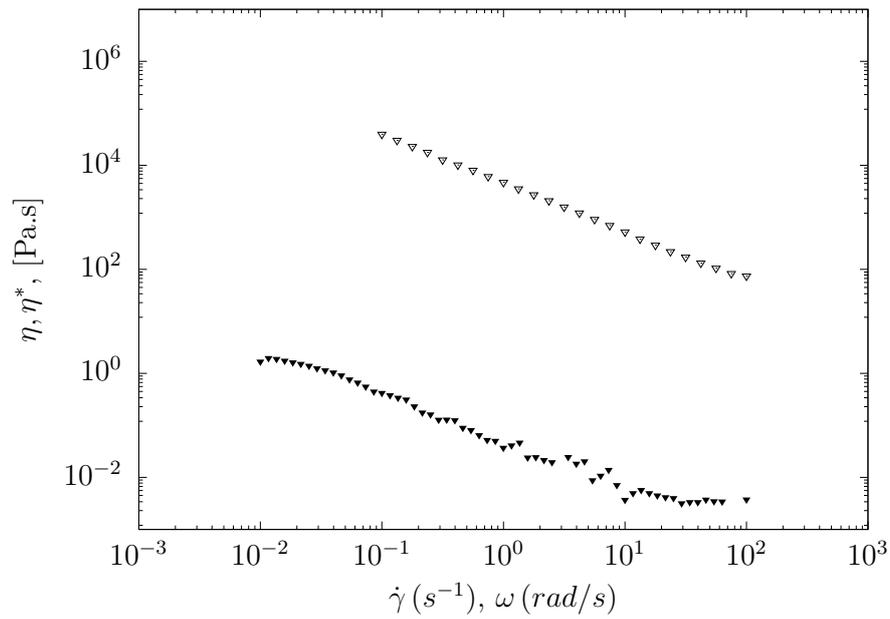


Figura 7.23 – Dependencia de la viscosidad (▼) y de la viscosidad compleja (▽) con la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y la frecuencia (ω), respectivamente para un campo magnético $H= 1,92 \times 10^5$ A/m. (2A)

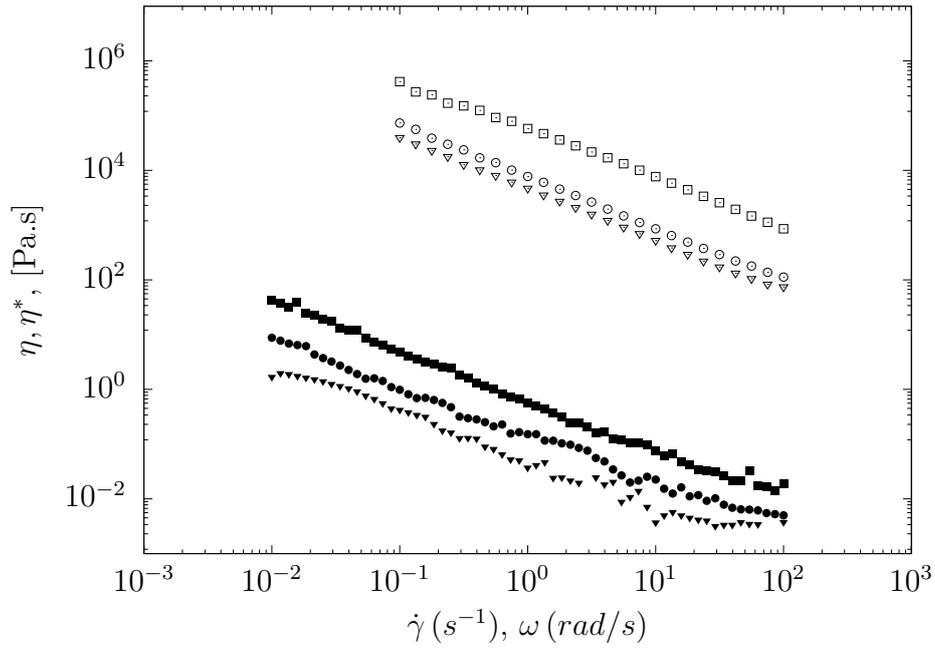


Figura 7.24 – Superposición de las Figuras (7.21), (7.22) y (7.23). Las curvas superiores (\square y \blacksquare) son el resultado de aplicar un campo magnético de $H=0$ A/m (0A), las curvas intermedias (\circ y \bullet) son el resultado de aplicar un campo magnético de $H=0,687 \times 10^5$ A/m. (1A) y las curvas inferiores (∇ y \blacktriangledown) son el resultado de aplicar un campo magnético de $H=1,92 \times 10^5$ A/m. (2A).

De las Figuras (7.21), (7.22) y (7.23) se puede concluir que nuestra suspensión de microcristales de NaCl, independiente del campo magnético aplicado, no cumple la regla de Cox-Merz. Esta situación es típica de sistemas estructurados y no constituye una sorpresa dada la complejidad de las interacciones con efectos de muchos cuerpos que existen en el seno de la suspensión (TRUJILLO et al., 2013).

8 Conclusiones

1. Sobre los ensayos en cizallamiento simple permanente:

- Se observó que la viscosidad aparente de la suspensión disminuye de manera no lineal conforme aumenta el campo magnético y por lo tanto no presenta efecto magnetoviscoso. Además se observó un campo crítico de $H_{crit} = 1,99 \times 10^3$ A/m.
- Se apreció que la suspensión para cada campo magnético aplicado presenta un comportamiento pseudoplástico, es decir, la viscosidad aparente de la suspensión disminuye a medida que la velocidad de cizalla aumenta.
- Se verificó la influencia de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y del campo magnético (H) sobre la viscosidad aparente (η) de la suspensión de microcristales de NaCl. La velocidad de cizalla causa rotación, estiramiento, alineamiento y ruptura de las microestructuras; y el campo magnético causa una mayor rotación, estiramiento, alineamiento y también una mayor velocidad de ruptura de las microestructuras, traduciéndose en un descenso de la viscosidad aparente (η) al aumentar el campo magnético. Es decir, este descenso de la viscosidad aparente (η) se debe al efecto combinado de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) y el campo magnético aplicado (H).

2. Sobre los ensayos de Impulso de Deformación (Step-Strain):

- Se observó que al aumentar el campo magnético (H), la caída total de la relajación de tensiones ($\Delta\sigma$) para cada campo magnético aplicado disminuye. Esta caída de la tensión de relajación está causada por una multitud de mecanismos físicos de relajación de tensión.
- Se apreció que al incrementar el campo magnético (H), el tiempo de relajación principal aumenta. Es decir, las microestructuras que fueron sometidas a campos magnéticos intensos demuestran un mayor tiempo en recuperar o restablecer su estado de equilibrio en comparación con las microestructuras que fueron sometidas a campos magnéticos menos intensos.

- Se observó que conforme aumenta la intensidad del campo magnético aplicado (H), el N° de tiempos de relajación disminuye, pasando de 3 tiempos de relajación a solamente 2. Esto quiere decir que la suspensión sometida a campos magnéticos intensos generan microestructuras menos complejas.
- Estos análisis nos sugieren que el campo magnético genera un fortalecimiento de las ligaciones intermoleculares de su microestructura.

3. Sobre los ensayos oscilatorios:

- Existe una componente elástica (G') y una componente viscosa (G'') diferente de cero. Esto quiere decir que estamos ante la presencia de una suspensión viscoelástica.
- Se observó que G' es superior a G'' para todo el rango de frecuencias angulares observado. Esto nos indica que la suspensión tiene un carácter esencialmente elástico, comportándose como un sólido elástico.
- Se verificó la influencia de la frecuencia angular (ω) y del campo magnético (H) en las microestructuras cristalinas. La frecuencia angular (ω) causa ruptura de las microestructuras; y el campo magnético (H) causa una mayor velocidad de ruptura de las microestructuras, traduciéndose en un descenso de G', G'' al aumentar el campo magnético. Es decir, estos descensos de G', G'' se deben al efecto combinado de la frecuencia angular (ω) y el campo magnético aplicado (H).

8.1 Consideraciones Finales

- El presente estudio puede conducir a aplicaciones envolviendo tratamientos de cálculos renales, por medio del monitoramiento de un campo magnético externo.
- Todos los resultados de este trabajo pueden estar relacionados con la fracción volumétrica de la suspensión, forma de los microcristales, velocidad de cizalla, interacción entre las partículas, tamaño promedio de las microestructuras, distribución de tamaño de los microcristales de NaCl y cambios en la distribución de la tasa de crecimiento de los microcristales con la intensidad de un campo magnético aplicado.
- De los Experimentos Estáticos se concluye que el campo magnético (H) altera la configuración inicial de las microestructuras cristalinas, apreciándose diferencia en los tamaños y en su morfología. Se demostró que el tamaño de las microestructuras aumenta conforme se incrementa la intensidad del campo magnético. Esto nos sugiere que el campo magnético (H) genera un fortalecimiento de las fuerzas intermoleculares de su microestructura.

- En todos los Experimentos Dinámicos se concluye que el campo magnético (H) altera la respuesta reológica en una suspensión de microcristales de NaCl, es decir, el campo magnético interacciona con la microestructura de la suspensión influyendo y alterando su reología.

8.2 Posibles Trabajos Futuros

- La presente disertación motivó recientes estudios que están siendo desarrollados en el Grupo Vortex-ENM-UnB sobre “shear-induced diffusion” de partículas de cristales dispersas en fluidos eléctricamente conductores, para la determinación de la migración y difusión de partículas envolviendo efectos magnetohidrodinámicos. La pesquisa en esa línea ya viene siendo desarrollada como otra disertación de maestría con carácter más teórico-numérico.
- Se sugiere el estudio de la formación de cristales/agregados en suspensiones salinas usando una formulación híbrida con el método de Lattice Boltzmann para fluidos y ecuaciones tipo Lagenvin-Newton para las partículas en presencia de fuerzas viscosas, brownianas e inercia de partículas. La idea sería determinar la tasa de formación de los agregados cristalinos, la distribución espacial y morfología de esos agregados con ese tipo de simulación numérica.
- Se sugiere desarrollar una nueva suspensión de NaCl, usando otro método de recristalización con la finalidad de obtener la suspensión a diferentes fracciones volumétricas efectivas y con ello analizar su respuesta reológica a diferentes concentraciones.
- Realizar ensayos reométricos en rangos de temperatura del cuerpo humano (36.1°C-37.2°C) y comparar con los resultados obtenidos en este trabajo (T=25°C).
- Realizar ensayos reométricos utilizando suspensiones de oxalato de calcio (CaC_2O_4) o de fosfato de calcio ($Ca_3(PO_4)_2$), ya que básicamente los cálculos renales están formados por estos compuestos químicos.
- Medir directamente las diferencias de tensiones normales usando un reómetro de cono y placa para diversas intensidades del campo magnético.
- Comparar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con simulaciones numéricas.

Bibliografía

ADRAIN, R. Research concerning the mean diameter of the earth. *Transactions of the American Philosophical Society*, JSTOR, v. 1, p. 353–366, 1818. Citado na página 40.

BARNES, H. A. et al. *An introduction to rheology*. [S.l.]: Elsevier, Amsterdam, 1989. Citado na página 18.

BINGHAM, E. C. *An Investigation of the Laws of Plastic Flow*. [S.l.]: US Government Printing Office, 1916. v. 13. 309–353 p. Citado na página 16.

BIRD, R.; CURTISS, C. Tangential newtonian flow in annuli—ii: Stead state pressure profiles. *Chemical Engineering Science*, v. 11, n. 2, p. 114–117, 1959. ISSN 0009-2509. Citado na página 63.

BIRD, R. B. et al. *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1: Fluid Mechanics*. [S.l.]: Wiley, New York, 1987. ISBN 9780471802457. Citado na página 18.

BOTELLA, R. M. *Reología de suspensiones cerámicas*. [S.l.]: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005. (Biblioteca de Ciencias). ISBN 9788400083229. Citado 3 veces nas páginas vii, 1 y 31.

BRETAS, R.; D'ÁVILA, M. *Reología de polímeros fundidos*. [S.l.]: Editora da UFSCar, Sao Paulo, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 78 y 80.

CARREAU, P. J. Rheological equations from molecular network theories. *Transactions of the Society of Rheology*, The Society of Rheology, v. 16, n. 1, p. 99–127, 1972. Citado na página 16.

CASTRO, A. et al. *Reologia e suas aplicações industriais*. [S.l.]: Instituto Piaget, Lisboa, 2001. ISBN 9789727713820. Citado na página 31.

CROSS, M. M. Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of colloid science*, Elsevier, v. 20, n. 5, p. 417–437, 1965. Citado na página 15.

CUNHA, F. R.; ALBERNAZ, D. L. Oscillatory motion of a spherical bubble in a non-newtonian fluid. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 191, p. 35–44, 2013. ISSN 0377-0257. Citado na página 21.

CUNHA, F. R.; OLIVEIRA, T. F. A study on the flow of moderate and high viscosity ratio emulsion through a cylindrical tube. *Rheologica Acta*, v. 58, 02 2019. Citado na página 2.

FERRY, J. *Viscoelastic Properties of Polymers*. [S.l.]: Wiley, New York, 1980. ISBN 9780471048947. Citado 2 vezes nas páginas vii y 7.

- FONSECA, J.; MARTINS, G. A. *Curso de estatística*. [S.l.]: Atlas, Sao Paulo, 1996. ISBN 9788522414710. Citado na página 44.
- GREEN, A. E.; RIVLIN, R. S. The mechanics of non-linear materials with memory. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, v. 4, p. 387–404, 1959. Citado na página 21.
- HIGASHITANI, K. et al. Effects of a magnetic field on the formation of caco3 particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 156, n. 1, p. 90–95, 1993. Citado na página 50.
- LAW, A.; KELTON, W. *Simulation Modeling and Analysis*. [S.l.]: McGraw-Hill, New York, 2000. (McGraw-Hill international series). ISBN 9780071165372. Citado na página 52.
- LEVINE, D. et al. *Estatística: teoria e aplicações usando Microsoft Excel em português*. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos, Rio Janeiro, 2000. ISBN 9788521612117. Citado na página 45.
- MEZGER, T. G. *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*. [S.l.]: Vincentz Network, Hanover, 2006. (Coatings compendia). ISBN 9783878701743. Citado na página 87.
- MORRISON, F. A. *Understanding Rheology*. [S.l.]: Oxford University Press, New York, 2001. (Raymond F. Boyer Library Collection). ISBN 9780195141665. Citado 6 vezes nas páginas vii, ix, 14, 15, 64 y 75.
- OLDROYD, J. G. Non-newtonian flow of liquids and solids. In: *Rheology*. [S.l.]: Elsevier, 1956. p. 653–682. Citado na página 19.
- OLIVEIRA, T. F.; CUNHA, F. R. Emulsion rheology for steady and oscillatory shear flows at moderate and high viscosity ratio. *Rheologica Acta*, v. 54, 12 2015. Citado na página 17.
- OSTWALD, W. Ueber die geschwindigkeitsfunktion der viskosität disperser systeme. ii. *Kolloid-Zeitschrift*, Springer, v. 36, n. 3, p. 157–167, 1925. Citado na página 14.
- PEREIRA, I. D. O. *Rheology of ferrofluids in shear flows*. 2019. Dissertação (Mestrado) — Programa de pós-graduação em ciências mecânicas. Universidade de Brasília, Brasília - DF. Citado 2 vezes nas páginas 21 y 29.
- RIVLIN, R. S.; SAWYERS, K. N. Nonlinear continuum mechanics of viscoelastic fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 3, n. 1, p. 117–146, 1971. Citado na página 17.
- SCHRAMM, G. *Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos*. [S.l.]: Artliber Ed., Karlsruhe, 2006. Citado na página 82.
- SCHWARZ, O. *CIENCIA DE LOS PLASTICOS*. [S.l.]: COSTA NOGAL S.A., Montevideo, 2002. ISBN 9789974770201. Citado na página 2.
- STEFFE, J. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. [S.l.]: Freeman Press, Michigan, 1996. ISBN 9780963203618. Citado na página 82.
- TIRADO, D. et al. Propiedades reológicas de la pulpa edulcorada de tamarindo. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, v. 17, n. 2, p. 495–501, 2014. Citado na página 87.

TRUJILLO, L. A. et al. Caracterización reológica de una suspoemulsión comercial para uso agroquímico. *Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry*, v. 70, n. 561, 2013. Citado na página 92.

VINOGRADOV, G. V.; MALKIN, A. I. *Rheology of polymers : viscoelasticity and flow of polymers / G.V. Vinogradov, A.Ya. Malkin*. [S.l.]: Mir Moscow, 1980. xii, 467 p. : p. ISBN 3540097783. Citado na página 16.

WAELE, A. *Viscometry and plastometry*. [S.l.]: Oil and Colour Chemists' Association, 1923. Citado na página 14.

YASUDA, K. Rc armstrong et re cohen. *Rheol. Acta*, v. 20, p. 163, 1981. Citado na página 16.