



Escuela
Universitaria
Ingeniería
Técnica
Industrial
ZARAGOZA

PROYECTO FIN DE CARRERA

IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES REOLÓGICAS

Autores: Mónica Pilar Morés
Jorge Silva Treviño

Directores: Mario Mora Alfonso
Hyppolite Amaveda

Especialidad: Química Industrial

Convocatoria: Junio 2010



Agradecimientos

Nuestro más sincero agradecimiento a Mario Mora y a Hippolyte Amaveda por guiarnos y ayudarnos en la elaboración de este proyecto, y a nuestras familias, amigos y amigas por apoyarnos hasta el final.



Índice de contenidos

| | | |
|----------|---|----|
| 1. | OBJETIVO | 7 |
| 2. | HISTORIA..... | 8 |
| 3. | COMPORTAMIENTO DE LOS FLUIDOS..... | 13 |
| 3.1. | Introducción | 13 |
| 3.2. | Conceptos..... | 14 |
| 3.2.1. | Esfuerzo y deformación..... | 14 |
| 3.2.2. | Elasticidad..... | 16 |
| 3.2.3. | Viscosidad..... | 18 |
| 3.2.3.1. | Otros términos de viscosidad..... | 21 |
| 3.3. | Comportamiento De Los Fluidos..... | 23 |
| 3.3.1. | Variables que afectan a la viscosidad: fluidos newtonianos..... | 23 |
| 3.3.1.1. | Efecto de la velocidad de cizalla..... | 23 |
| 3.3.1.2. | Efecto de la temperatura..... | 26 |
| 3.3.1.3. | Efecto de la presión..... | 27 |
| 3.3.2. | Dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla: Fluidos no newtonianos..... | 29 |
| 3.3.2.1. | Clasificación..... | 29 |
| 3.3.2.2. | Fluidos independientes del tiempo: Modelos reológicos..... | 34 |
| 3.3.2.3. | Efecto del tiempo..... | 39 |
| 3.4. | Punto de flujo..... | 47 |
| 3.4.1. | Acerca del punto de flujo..... | 47 |
| 3.4.2. | Definición..... | 48 |
| 3.4.3. | Métodos de determinación del punto de flujo..... | 48 |
| 4. | VISCOELASTICIDAD..... | 54 |
| 4.1. | Introducción..... | 54 |
| 4.2. | Modelos mecánicos..... | 56 |
| 4.3. | Ensayos habituales..... | 61 |
| 4.3.1. | Ensayo de fluencia..... | 61 |
| 4.3.2. | Ensayo de oscilación..... | 66 |
| 4.4. | Modelos mecánicos..... | 73 |
| 4.5. | Datos experimentales..... | 76 |
| 5. | REÓMETRO..... | 79 |
| 5.1. | Antecedentes: el viscosímetro..... | 79 |
| 5.2. | Tipos de reómetro..... | 81 |
| 5.2.1. | CS (Controlled Stress): esfuerzo controlado..... | 81 |
| 5.2.2. | CR (Controlled Rate): velocidad controlada..... | 82 |
| 5.2.3. | Reómetro oscilatorio..... | 83 |
| 5.2.4. | Reómetro rotacional..... | 84 |
| 5.2.5. | Reómetro elongacional..... | 84 |
| 5.2.6. | Reómetro capilar..... | 85 |



| | | |
|----------|---|-----|
| 5.2.7. | Reoscopio | 86 |
| 5.2.7.1. | Reómetros comerciales | 86 |
| 5.2.8. | El reómetro Haake Reo Stress 1 | 87 |
| 5.2.9. | Sensores..... | 89 |
| 5.2.9.1. | Sensores cilíndricos: | 90 |
| 5.2.9.2. | Cono – Placa | 90 |
| 5.2.9.3. | Placa – Placa | 91 |
| 5.2.9.4. | Cono – Cono | 92 |
| 6. | PARTE EXPERIMENTAL..... | 93 |
| 6.1. | Ensayos rotacionales | 93 |
| 6.1.1. | Caracterización | 93 |
| 6.1.2. | Tixotropía..... | 101 |
| 6.1.3. | Punto de flujo | 105 |
| 6.1.4. | Temperatura | 108 |
| 6.1.5. | Fluencia..... | 109 |
| 6.2. | Ensayos oscilatorios..... | 114 |
| 6.2.1. | Barrido de esfuerzo o amplitud..... | 115 |
| 6.2.2. | Barrido de frecuencia | 116 |
| 7. | APLICACIONES | 119 |
| 8. | CONCLUSIONES..... | 121 |
| 9. | BIBLIOGRAFÍA | 122 |
| 10. | ANEXO..... | 123 |
| 10.1. | HAAKE RheoWin Manager..... | 123 |
| 10.1.1. | Ensayo de caracterización y tixotropía..... | 123 |
| 10.1.2. | Temperatura:..... | 127 |
| 10.1.3. | Punto de flujo: | 129 |
| 10.1.4. | Ensayo de fluencia | 131 |
| 10.1.5. | Barrido de esfuerzo y de frecuencia..... | 135 |
| 10.2. | Unidades más representativas | 140 |

Índice de figuras

| | | |
|-----------|--|----|
| Fig. 3.1 | Deformación extensional de un cuerpo elástico | 14 |
| Fig. 3.2 | Deformación por cizalla de un cuerpo elástico..... | 15 |
| Fig. 3.3 | Deformación por compresión de un cuerpo elástico | 15 |
| Fig. 3.4 | Componentes de la tensión en coordenadas cartesianas..... | 16 |
| Fig. 3.5 | Representación de la respuesta de un sólido elástico a un esfuerzo,..... | 17 |
| Fig. 3.6 | Curvas de esfuerzo deformación | 18 |
| Fig. 3.7 | Flujo de líquido entre dos planos paralelos..... | 19 |
| Fig. 3.8 | Representación de un líquido como un amortiguador..... | 20 |
| Fig. 3.9 | Evaluación curvas de flujo fluidos no newtonianos..... | 22 |
| Fig. 3.10 | Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de un líquido newtoniano..... | 24 |
| Fig. 3.11 | Variación de viscosidad con la temperatura de agua desionizada..... | 27 |



| | |
|---|----|
| Fig. 3.12 Efecto de la presión en las curvas de flujo (τ) y viscosidad (η) de un aceite... | 28 |
| Fig. 3.13 Curvas del flujo de diferentes comportamientos reológicos..... | 30 |
| Fig. 3.14 Curvas de viscosidad de diferentes comportamientos reológicos. | 30 |
| Fig. 3.15 Efectos de la cizalla en sustancias fluidificante, | 31 |
| Fig. 3.16 Curvas de flujo y de viscosidad de sustancias fluidificantes..... | 32 |
| Fig. 3.17 Comportamiento espesante y newtoniano | 32 |
| Fig. 3.18 Curvas de flujo con diferentes tamaños de partícula, | 33 |
| Fig. 3.19 Material con comportamiento fluidificante a baja cizalla y espesante a alta . | 34 |
| Fig. 3.20 Diferencia entre tixotropía y reopexia..... | 39 |
| Fig. 3.21 Curva de flujo y curva de viscosidad de una sustancia tixotrópica | 40 |
| Fig. 3.22 Ejemplo de proceso sol-gel | 41 |
| Fig. 3.23 Comportamiento tixotrópico | 41 |
| Fig. 3.24 Ejemplos de ciclos de histéresis..... | 42 |
| Fig. 3.25 Reograma de un material reopéctico | 43 |
| Fig. 3.26 Reograma de una suspensión al 60% y al 65% (w/w)..... | 43 |
| Fig. 3.27 Reogramas para la obtención de las áreas tixotrópicas | 46 |
| Fig. 3.28 Medida de la tixotropía mediante etapas continuas..... | 46 |
| Fig. 3.29 Determinación del punto de flujo en modo CD..... | 51 |
| Fig. 3.30 Determinación del punto de flujo en modo CS | 52 |
| | |
| Fig. 4.1 Respuesta del esfuerzo con el tiempo para una deformación instantánea..... | 55 |
| Fig. 4.2 Relajación del esfuerzo para una deformación instantánea | 56 |
| Fig. 4.3 Representación mecánica de diferentes modelos..... | 61 |
| Fig. 4.4 a) Ensayo de fluencia para el sólido de Hooke. | 62 |
| Fig. 4.5 b) Ensayo de fluencia para un líquido newtoniano | 62 |
| Fig. 4.6 c) Ensayo de fluencia en un sólido de Kelvin – Voigt..... | 63 |
| Fig. 4.7 d) Ensayo de fluencia de un fluido de Maxwell | 63 |
| Fig. 4.8 Regiones de un ensayo de fluencia con modelo de Burgers | 64 |
| Fig. 4.9 Deformación y capacitancia en función del tiempo | 65 |
| Fig. 4.10 Curva de fluencia típica, escala logarítmica..... | 66 |
| Fig. 4.11 Funciones sinusoidales resultantes del flujo oscilatorio | 68 |
| Fig. 4.12 Esquema esfuerzos oscilatorios en zona de viscoelasticidad lineal | 71 |
| Fig. 4.13 Representación de modelos de sólido elástico, líquido viscoso y material viscoelástico | 74 |
| Fig. 4.14 Comportamiento de Maxwell típico | 75 |
| Fig. 4.15 Barrido de esfuerzo para determinar la zona viscoelástica lineal | 77 |
| Fig. 4.16 Respuesta del material en ensayo de barrido de frecuencia. | 78 |
| | |
| Fig. 5.1 Viscosímetros capilares..... | 80 |
| Fig. 5.2 Viscosímetro rotacional Brookfield..... | 81 |
| Fig. 5.3 Esquema de cilindro conectado a reómetro CS..... | 82 |
| Fig. 5.4 Esquema general que muestra las partes de un reómetro CS | 82 |
| Fig. 5.5 Esquema de cilindro conectado a reómetro CR | 83 |
| Fig. 5.6 Esquema general de partes de un reómetro CR..... | 83 |
| Fig. 5.7 Ensayo con reómetro elongacional | 85 |
| Fig. 5.8 Reometro capilar..... | 85 |



| | |
|---|----|
| Fig. 5.9 Imagen reoscopio..... | 86 |
| Fig. 5.10 Fotografía del HAAKE Rheo Stress 1 | 88 |
| Fig. 5.11 Geometrías para el HAAKE Rheo Stress 1..... | 89 |
| Fig. 5.12 Diferentes sistemas cilíndricos de medida | 90 |
| Fig. 5.13 Sistema de medida Cono-Placa..... | 91 |
| Fig. 5.14 Sistema de medida placa-placa | 92 |
| Fig. 5.15 Sensor doble cono..... | 92 |

Índice de gráficos

| | |
|---|-----|
| Graf. 6.1 Curva de viscosidad de la miel, modo CR | 94 |
| Graf. 6.2 Curva de flujo de la miel, modo CR..... | 94 |
| Graf. 6.3 Curva de flujo de la miel, regresión | 95 |
| Graf. 6.4 Curva de viscosidad del Bi2212 al 75%..... | 97 |
| Graf. 6.5 Curva de flujo del Bi2212 al 75% | 97 |
| Graf. 6.6 Ajuste de modelos a la curva de flujo del Bi 2212 al 75% | 98 |
| Graf. 6.7 Curvas de viscosidad de suspensiones de Bi2212 con diferente % en peso. . | 100 |
| Graf. 6.8 Curvas de flujo de suspensiones de Bi2212 con diferente % en peso. | 101 |
| Graf. 6.9 Curva de flujo miel, CR, tixotropía | 102 |
| Graf. 6.10 Curva de flujo Bi2212 65%, modo CR, tixotropía..... | 103 |
| Graf. 6.11 Curva de flujo gomina, modo CR, tixotropía. | 104 |
| Graf. 6.12 γ vs. τ gel depilatorio Anian, modo CS | 106 |
| Graf. 6.13 γ vs. τ gel depilatorio Anian, modo CS, punto de flujo | 106 |
| Graf. 6.14 η vs T^a jabón aloe vera, modo CS, ajuste de Arrhenius | 108 |
| Graf. 6.15 γ vs. t , crema hidratante, por encima de τ_0 | 110 |
| Graf. 6.16 γ vs. t , crema hidratante, por debajo de τ_0 | 111 |
| Graf. 6.17 γ vs. t , crema hidratante, por debajo de τ_0 , análisis de Creep. | 111 |
| Graf. 6.18 $\log \gamma$ vs. t , crema hidratante, por debajo de τ_0 , análisis de Creep. | 112 |
| Graf. 6.19 J vs. t , crema hidratante | 113 |
| Graf. 6.20 γ vs. t , crema hidratante, por debajo y por encima de τ_0 | 114 |
| Graf. 6.21 crema depilatoria, $\log G'G''$ y $\log \eta^*$ vs $\log \tau$ | 115 |
| Graf. 6.22 crema depilatoria, $\log G'G''$ y $\log \eta^*$ vs $\log \tau$ con Crossover | 116 |
| Graf. 6.23 crema depilatoria, $\log G'G''$ y $\log \eta^*$ vs $\log f$ | 117 |
| Graf. 6.24 crema depilatoria, $\log G'G''$ y $\log \eta^*$ vs $\log f$ | 117 |
| Graf. 6.25 crema depilatoria, $\log G'G''$ y $\log \eta^*$ vs $\log f$ | 118 |



1. OBJETIVO

El objetivo de este proyecto es diseñar una metodología que permita el uso riguroso del reómetro, Haake RheoStress 1 del Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos y desarrollar una metodología que permita el análisis de muestras a través de las diferentes posibilidades que ofrece.

Entre estas posibilidades se encuentran los ensayos rotacionales y oscilatorios que permiten un análisis profundo y detallado de las propiedades elásticas y viscosas.

Para la parte experimental se han utilizado productos cosméticos y de higiene como gel fijador para el cabello, crema corporal y jabón así como productos alimenticios como la miel a modo de ejemplos referentes para mostrar las características que se deben medir y cómo interpretar los resultados de los ensayos que se pueden llevar a cabo con el reómetro. Estos estudios proporcionan información interesante para obtener una mayor eficacia del producto posibilitando determinar las propiedades de fluidez.

La selección de los diferentes ensayos debe basarse en las situaciones de flujo que encuentra el producto en particular.

En definitiva, se trata de la implementación de una metodología que permita el uso eficaz y completo del reómetro y así conocer el comportamiento de los fluidos.



2. HISTORIA

Breve historia de la reología

La historia de la reología comienza mucho antes de su definición y es extensísima por lo que es interesante resumirla hablando sólo de su aparición y de algunos de sus antecedentes.

En 1678 Robert Hooke fue el primero que habló de la reología en su libro “Verdadera teoría de la Elasticidad”. Dicha teoría se resumía en lo siguiente: “Si se dobla la tensión, se dobla deformación”.

Nueve años después, Isaac Newton publicó en “Philosophiae Naturalis Principia Mathematica” una hipótesis asociada al estado simple de cizalladura (o corte): “La resistencia derivada de la falta de deslizamiento de las partes de un líquido es proporcional a la velocidad con que se separan unas de otras dentro de él”. Esta necesidad de deslizamiento es lo que ahora se denomina “Viscosidad”, sinónimo de fricción interna. Dicha viscosidad es una medida de la resistencia a fluir.

La fuerza por unidad de área que se requiere para el movimiento de un fluido se define como F/A y se denota como “ τ ” (tensión o esfuerzo de cizalla). Según Newton la tensión de cizalla o esfuerzo cortante es proporcional al gradiente de velocidad (du/dy), o también denominado como D . Si se duplica la fuerza, se duplica el gradiente de velocidad:

$$\tau = \mu \cdot \frac{du}{dy} = \mu \cdot D$$

Esta fórmula se denomina *Ley de Newton*, que es aplicable actualmente aún para unos fluidos determinados (Newtonianos). La glicerina y el agua son ejemplos muy comunes que obedecen la Ley de Newton. Para la glicerina, por ejemplo, la



viscosidad vale 1000 mPa·s, en cambio para el agua la viscosidad vale 1 mPa·s, es decir, es mil veces menos viscosa que la glicerina.

En esta época apareció la Ley de Hooke que fue de aplicación para el estudio de la reología de sustancias sólidas:

$$\sigma = G \cdot \gamma$$

Siendo:

σ : esfuerzo cortante (Pa)

G : módulo de rigidez (Pa).

γ : deformación (%).

La fórmula nos dice que si se aplica una carga σ sobre un cuerpo sólido, éste va a sufrir una cierta deformación γ . El valor de dicha deformación se mantendrá hasta que cese el esfuerzo aplicado.

Hace 300 años los estudios relacionados con la Reología se reducían a aplicar la Ley de Newton para líquidos y la Ley de Hooke para sólidos. Fue a partir del siglo XIX cuando los científicos comenzaron a tener dudas acerca de la validez universal de estas leyes lineales.

En 1835 W. Weber llevó a cabo una serie de experimentos con gusanos de seda y vio que no eran perfectamente elásticos. Lo que observó fue que una carga longitudinal producía una extensión inmediata, seguida de un posterior alargamiento conforme transcurría el tiempo. Al eliminar la carga se producía una contracción inmediata, seguida de una contracción gradual de la longitud hasta llegar a la inicial. Estas características se asocian a la respuesta de un líquido.



En 1867 J.C Maxwell, en su artículo “Sobre la teoría dinámica de los gases”, incluido en la Enciclopedia Británica, propuso un modelo matemático para describir los fluidos que poseen propiedades elásticas, es decir, elementos asociados a la respuesta de un sólido:

$$\sigma = \beta \cdot \gamma$$

donde β es un parámetro semejante al módulo de rigidez (Parámetro no-nulo). Tanto la conducta que observó Weber en sólidos como Maxwell en líquidos se denominó posteriormente “Viscoelasticidad”.

Después de Maxwell no se profundizó más en el estudio hasta la segunda década del siglo XX, apareciendo una serie de modelos lineales (flujo plástico y punto de fluidez) y no lineales de comportamiento.

A partir de la Segunda Guerra Mundial, la Reología cobró mucha fuerza con la búsqueda de materiales viscoelásticos para lanzallamas. Aparecieron poco a poco modelos que asumieron que tanto el módulo de rigidez podían variar con la tensión aplicada. Además se observó que la viscosidad también dependía del tiempo (Tixotropía y Reopexia) y se profundizó en que los materiales reales pueden presentar comportamiento viscoso, elástico, o una combinación de ambos.

En 1945 M. Reiner definió el número de Deborah, D_e como:

$$D_e = \frac{\tau}{T}$$

En donde “ τ ” es el tiempo característico del material y “ T ” el tiempo característico del proceso de deformación. Si D_e era muy alto se consideraba al material como un sólido elástico, y si D_e era muy bajo se le consideraba como un líquido viscoso.



A partir de ese año, el interés por la reología fue aumentando con la aparición de las fibras sintéticas, plásticos, detergentes, aceites multigrado, pinturas y adhesivos entre otros, estudiándose para ello suspensiones newtonianas tanto diluidas como concentradas.

La reología ha sido muy importante y lo seguirá siendo para el desarrollo de múltiples industrias, como por ejemplo la industria farmacéutica y alimentaria, así que es de gran relevancia un estudio minucioso de ésta.

Definiciones actuales de reología:

- DRAE: Estudio de los principios físicos que regulan el movimiento de los fluidos.
- IUPAC: El estudio del flujo y la deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. Se refiere particularmente a los materiales cuyo comportamiento no puede describirse mediante modelos lineales simples de elasticidad e hidrodinámica. Algunos de estas características son debidas a la presencia de coloides o la influencia de interacción de las superficies
- Definición general que aparece en artículos y libros: parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los *materiales que son capaces de fluir* (también fluyen los sólidos), definiendo como flujo la deformación continua generada por la aplicación de un esfuerzo cortante.



Aportaciones más significativas

El siguiente cuadro recoge la cronología de las aportaciones más significativas:

| Clase de fluidos/modelos | | Época | Trabajos representativos |
|------------------------------------|--|--|---|
| Material Ideal | Cuerpo rígido Sólido elástico Fluido de Pascal Líquido newtoniano | Antigüedad s.XVII s. XVIII ss.XVIII-XIX | Arquímedes, Newton (1687), Hooke (1678), Young (1807) Pascal (1663), Bernouilli (1738), Euler (1755) Newton (1687), Navier (1823), Stokes (1845), Hagen (1839), Poiseuille (1841) |
| Viscoelasticidad lineal | | Mediados s.XIX | Weber (1835), Maxwell (1867), Poynting & Thomson (1902) |
| Líquidos newtonianos generalizados | | s.XIX-s.XX | Trouton & Andrews (1904), Bingham (1922), Ostwald (1925), De Waele (1923), Herschel-Bulkley (1926) |
| Viscoelasticidad no lineal | | s.XX | Poynting (1913), Zaremba (1903), Jaumann (1905), Hencky (1929) |
| Descripción clave de materiales | Suspensiones Polímeros Viscosidad extensional | Principios s.XX | Einstein (1906) Baekeland (1909), Staudinger (1920) Trouton (1906), Tamman & Jenckel (1930) |
| Génesis de la reología | | 1929 | Bingham, Reiner y otros |

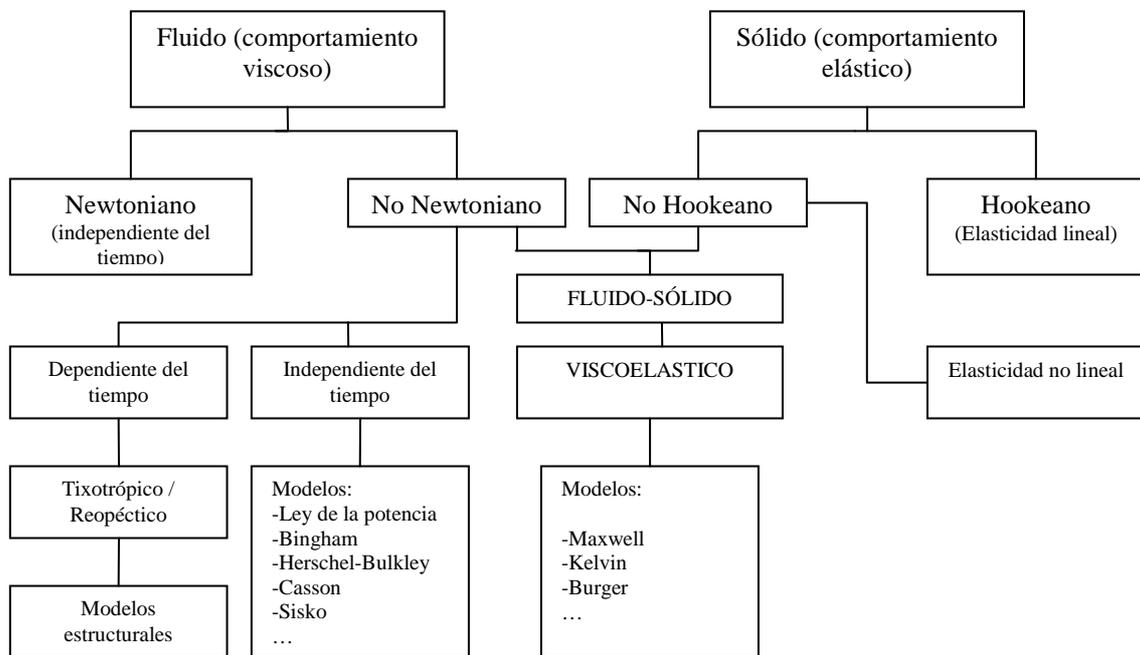


3. COMPORTAMIENTO DE LOS FLUIDOS

3.1. Introducción

La reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los *materiales que son capaces de fluir* (también fluyen los sólidos), definiendo como flujo la deformación continua generada por la aplicación de un esfuerzo cortante.

A partir de esa definición de reología aparecen diferentes clasificaciones de materiales que son capaces de fluir; en este capítulo se ofrece una clasificación de los fluidos, una introducción a la viscoelasticidad y definiciones básicas relacionadas con la elasticidad, todo ello servirá para entender el siguiente esquema y como toma de contacto para entender mejor la reología.





3.2. Conceptos

3.2.1. Esfuerzo y deformación

El comportamiento reológico de una sustancia viene dado por la respuesta que ofrece a un esfuerzo externo o a una deformación. Por lo tanto, es necesario entender estos dos conceptos.

Si consideramos una barra rígida de longitud L_0 , una posible forma de deformarse puede ser la debida a una fuerza de tracción, que producirá el alargamiento de la barra en una longitud δL . Esta deformación puede expresarse en términos de **deformación de Cauchy**, γ_C (ó **deformación ingenieril**):

$$\gamma_C = \frac{\delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{L}{L_0} - 1$$

o en términos de deformación de Hencky, γ_H (ó deformación natural):

$$\gamma_H = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right)$$

y se pueden relacionar ambos mediante la expresión;

$$\gamma_H = \ln(1 + \gamma_C)$$

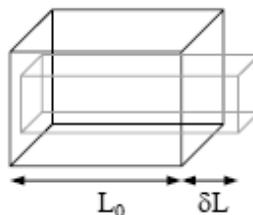


Fig. 3.1 Deformación extensional de un cuerpo elástico



Ambos valores son cero cuando el material no se deforma y son parecidos cuando la deformación es baja.

Otro tipo de deformación, frecuente en reología, es la producida por una fuerza tangencial o de cizalla, cuyo efecto se ilustra a continuación.

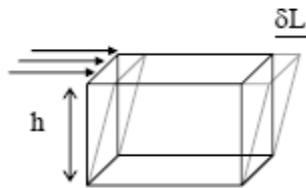


Fig. 3.2 Deformación por cizalla de un cuerpo elástico

Finalmente, se puede aplicar una tensión de compresión, cuyo efecto se ilustra en la figura.

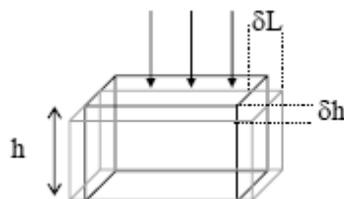


Fig. 3.3 Deformación por compresión de un cuerpo elástico

Para determinar exactamente el estado de tensiones de una material se requieren nueve componentes. Consideremos un elemento finito de material en coordenadas cartesianas. El esfuerzo (tensión) se expresa como σ_{ij} , donde el primer subíndice se refiere a la orientación de la cara sobre la que actúa la fuerza, y el segundo a la propia dirección de la fuerza. Así pues, σ_{11} es un esfuerzo normal que actúa sobre el plano perpendicular a x_1 en la dirección de x_1 , mientras que σ_{23} es un esfuerzo de cizalla que actúa sobre el plano perpendicular a x_2 en la dirección de x_3 .

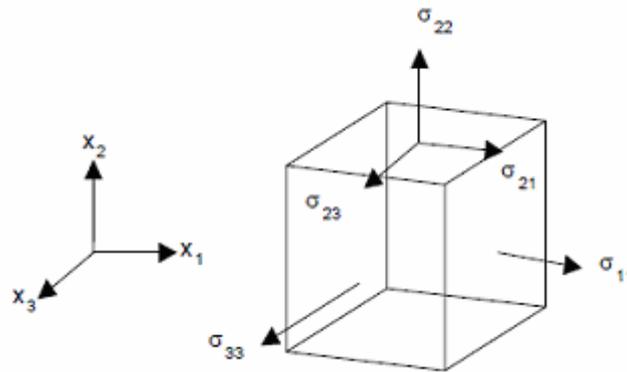


Fig. 3.4 Componentes de la tensión en coordenadas cartesianas, se representan mediante un tensor

Los esfuerzos normales se consideran positivos cuando actúan hacia fuera (creando una tensión de tracción) y negativos cuando actúan hacia el interior (creando tensión de compresión). Los componentes del esfuerzo se pueden representar mediante un tensor, que se puede expresar en forma de matriz:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

La matriz de esfuerzos es simétrica, es decir, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, por lo que solo hay seis componentes independientes en el tensor representado en la ecuación anterior.

3.2.2. Elasticidad

Al aplicar un esfuerzo a un sólido se produce una deformación instantánea proporcional al esfuerzo aplicado, de acuerdo con la teoría de elasticidad de Hooke. Cuando desaparece el esfuerzo, el sólido recupera instantáneamente su posición inicial. Este comportamiento se representa debajo, cuyas tres etapas corresponden a un instante previo a la aplicación del esfuerzo, la deformación que tiene lugar mientras se aplica el esfuerzo y la recuperación instantánea al liberarlo. Este tipo de comportamiento se ha representado clásicamente por un muelle, como se muestra.

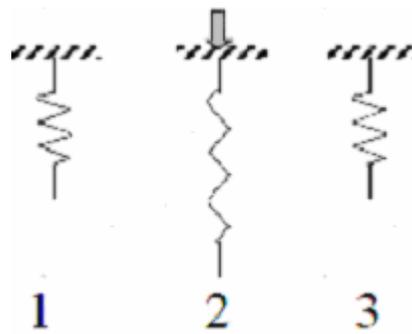


Fig. 3.5 Representación de la respuesta de un sólido elástico a un esfuerzo, según las etapas descritas anteriormente.

Cuando se aplica una fuerza tangencial F a un material uniforme de superficie A , la tensión o esfuerzo de cizalla (σ) es F/A y está relacionada con la deformación (γ) mediante la **ley de Hooke**:

$$\sigma = G \frac{dL}{dy} = G \cdot \text{tg } \gamma \approx G \cdot \gamma$$

donde G es el **módulo de Young** o **módulo de elasticidad**. En los textos de reología se emplea con frecuencia el término **módulo de rigidez**, queriendo reflejar con este nombre la elasticidad de muestras que, normalmente, no son sólidas. El módulo de elasticidad viene dado en unidades de F/A , [$\text{N/m}^2 = \text{Pascal, Pa}$]. En general, un **módulo** viene dado por la relación esfuerzo/deformación, mientras que la relación deformación/esfuerzo se define como **capacitancia**. Las ecuaciones que relacionan esfuerzo y deformación se denominan **ecuaciones constitutivas**.

La unidad de medida del esfuerzo es el Pascal, mientras que la deformación viene dada por la relación $\gamma = dL/y$, por lo que es adimensional. Es frecuente encontrar en artículos y libros el símbolo τ para expresar el esfuerzo de cizalla en vez de σ .

Un material elástico recupera su forma inicial cuando se elimina la deformación. Sin embargo, un sólido elástico puede no seguir un comportamiento lineal. Así, se pueden distinguir tres casos generales, según la forma de la curva esfuerzo/deformación:

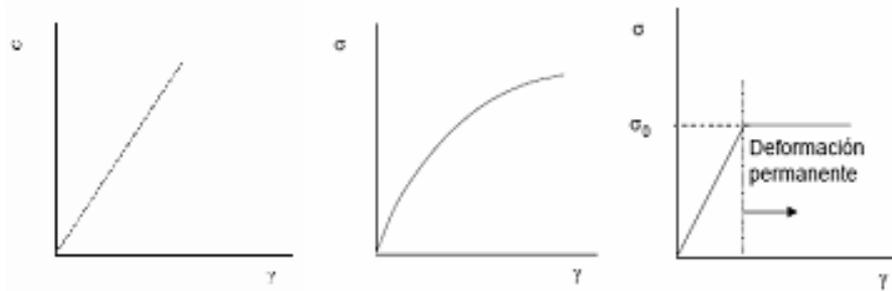


Fig. 3.6 Curvas de esfuerzo deformación de materiales elástico lineal (a), elástico no lineal (b) y elastoplástico (c).

Un material con **elasticidad lineal** (Hooke) se representa como una línea recta que parte del origen (fig.a). En un **material elástico no lineal** (fig.b) la variación del esfuerzo con la deformación no es lineal. Pero hay un tercer caso (fig.c) en el que la deformación depende de la cizalla aplicada, que da origen al llamado **comportamiento elastoplástico**. En él, el material sigue un comportamiento lineal hookeniano hasta un cierto valor de esfuerzo, que define el esfuerzo umbral o punto de flujo, pero fluye por encima de ese valor, produciendo una deformación permanente. Por otra parte, si se supera un cierto límite de esfuerzo, el sólido puede romperse. Si esto ocurre a valores de esfuerzo bajos, se dice que el sólido es **frágil**.

3.2.3. Viscosidad

Si el esfuerzo aplicado es mayor que el límite de resistencia que el material puede soportar se puede romper la estructura de la muestra, que sufre una deformación irreversible, o lo que es igual, comienza a fluir

En ese caso, la muestra se comportará como un líquido y seguirá la ley de Newton de la viscosidad, que se puede ilustrar representando dos planos paralelos de superficie A cuyo espacio de separación está lleno del líquido cizallado. Al aplicar una fuerza tangencial sobre el plano superior, éste se desplaza con una velocidad relativa V y se genera un régimen laminar en el que la velocidad de las sucesivas capas de líquido disminuye al aumentar la distancia con el plano cizallado. El esfuerzo de cizalla



aplicado es proporcional al **gradiente de velocidad** (V/y), que normalmente se representa con el símbolo $\dot{\gamma}$, en donde el punto indica que la velocidad de cizalla es la derivada con respecto al tiempo de la deformación provocada por la cizalla. Considerando esto, la ecuación constitutiva posee la forma:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

en donde el coeficiente de proporcionalidad η es el **coeficiente de viscosidad** o, simplemente, **viscosidad**. Esta ecuación define el comportamiento en condiciones de **flujo estacionario**, es decir, cuando el valor en cada punto no depende del tiempo, y sólo se aplica para describir el flujo laminar entre dos planos paralelos.

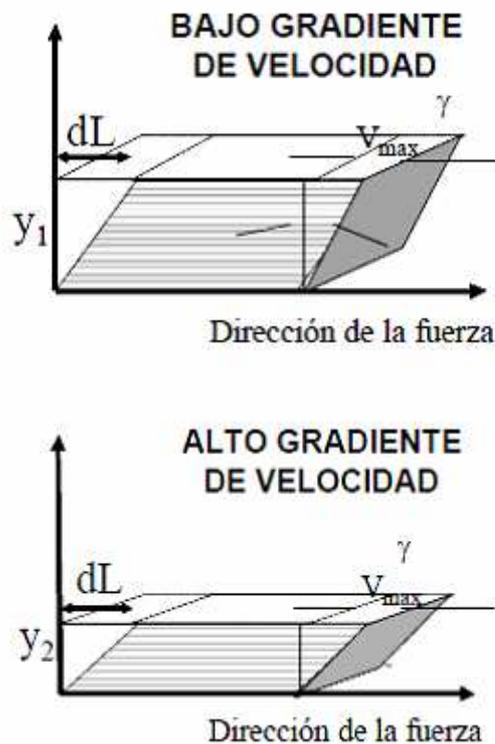


Fig. 3.7 Flujo de líquido entre dos planos paralelos para condiciones de baja velocidad de cizalla (1) y alta velocidad de cizalla (2).

A la vista de la figura anterior se puede comprobar que



$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dL/dy}{dt} = \frac{dL/dt}{dy} = \frac{dv}{dy}$$

La unidad de viscosidad en el SI es el [Pascal.segundo, Pa.s]. Sin embargo, hasta fechas muy recientes, ha sido frecuente expresar la viscosidad en Poise [P], cuya equivalencia con la anterior es [1 mPa.s=1 cP]. La velocidad de cizalla se expresa en unidades de [s⁻¹]. En muchos textos y artículos, la velocidad de cizalla se representa como D.

De igual forma que un sólido elástico se representa por un muelle, un líquido viscoso suele representarse por un amortiguador. Esta analogía "muelle-amortiguador" fue introducida para ilustrar el modelo de viscoelasticidad de Maxwell por Poynting y Thomson en 1902.

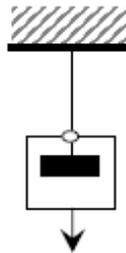


Fig. 3.8 Representación de un líquido como un amortiguador.

Como en el caso del sólido elástico, para caracterizar completamente el estado de esfuerzo o deformación se debe considerar el tensor de esfuerzos. Sin embargo, en el flujo estacionario por cizalla simple el sistema de coordenadas debe orientarse en la dirección del flujo, por lo que el tensor de esfuerzos se reduce a:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$



Para describir el estado de esfuerzos en un fluido, se requieren tres funciones dependientes de la velocidad de cizalla, llamadas colectivamente **funciones viscosimétrica**, e individualmente, **función de viscosidad** $\eta(\dot{\gamma})$ y **primer y segundo coeficiente de esfuerzo normal**, $\Psi_1(\dot{\gamma})$ y $\Psi_2(\dot{\gamma})$, respectivamente, las cuales vienen definidas por las ecuaciones:

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

$$\Psi_1 = f(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{(\dot{\gamma})^2} = \frac{N_1}{(\dot{\gamma})^2}$$

$$\Psi_2 = f(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{(\dot{\gamma})^2} = \frac{N_2}{(\dot{\gamma})^2}$$

Las diferencias de esfuerzo normal primera ($\sigma_{11} - \sigma_{22}$) y segunda ($\sigma_{22} - \sigma_{33}$) se representan como N_1 y N_2 , respectivamente. La primera es siempre positiva y se suele considerar que es unas 10 veces mayor que la segunda. En un fluido newtoniano, η es constante y N_1 y N_2 , son cero.

3.2.3.1. Otros términos de viscosidad

– viscosidad aparente

Ya se había definido la viscosidad como la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla, este valor de viscosidad aparente será en un líquido newtoniano igual a la viscosidad newtoniana.

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



El término de viscosidad aparente supone que el comportamiento al flujo de un fluido no newtoniano se compara al de uno newtoniano, pero solo en un punto de la curva, no es capaz de describir el comportamiento a velocidad de cizalla diferentes

La viscosidad aparente se calcula mediante las fórmulas de los modelos reológicos, se reordenan las ecuaciones para obtener η , las formulas de algunos modelos quedarían de la siguiente manera:

$$\text{Ley de la potencia: } \eta = f(\dot{\gamma}) = \frac{K(\dot{\gamma})^n}{\dot{\gamma}} = K(\dot{\gamma})^{n-1}$$

$$\text{Plástico de Bingham: } \eta = f(\dot{\gamma}) = \frac{K(\dot{\gamma}) + \sigma_0}{\dot{\gamma}} = K + \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}}$$

$$\text{Herschel Bulkley: } \eta = f(\dot{\gamma}) = \frac{K(\dot{\gamma})^n + \sigma_0}{\dot{\gamma}} = K(\dot{\gamma})^{n-1} + \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}}$$

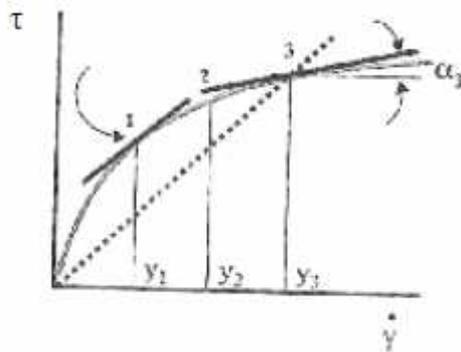


Fig. 3.9 Evaluación curvas de flujo fluidos no newtonianos

La línea discontinua representa la curva de flujo newtoniana, para y_1 , y_2 e y_3 corresponderá un cierto valor de viscosidad aparente. [Rodrigo Moreno, "Reología de Suspensiones Cerámicas"]

– Viscosidad cinemática:

Representa la característica propia del líquido desechando las fuerzas que genera su movimiento, obteniéndose a través del cociente entre la viscosidad absoluta y la densidad del producto en cuestión. Su unidad más habitual es el centistoke (cm^2/s).



$$v = \frac{\eta}{\rho}$$

$\eta \rightarrow$ viscosidad dinámica [Pa·s]

$\rho \rightarrow$ densidad [Kg/m³]

$v \rightarrow$ viscosidad cinemática [m²/s]

3.3. Comportamiento De Los Fluidos

Los fluidos presentan dos tipos de comportamiento: el newtoniano y el no newtoniano; el comportamiento newtoniano es más simple, la viscosidad es proporcional a la velocidad de cizalla, no siendo así en los no newtonianos, además en los no newtonianos puede ocurrir que el comportamiento dependa del tiempo. A continuación se explican fluidos newtonianos y no newtonianos:

3.3.1. Variables que afectan a la viscosidad: fluidos newtonianos

Las variables que afectan a la viscosidad afectarán tanto a fluidos newtonianos como a no newtonianos pero en este apartado se habla solo del cambio que sufren los newtonianos ante las variables de perturbación.

3.3.1.1. Efecto de la velocidad de cizalla

La viscosidad de la mayor parte de las sustancias puede verse afectada sensiblemente por variables como la naturaleza de la sustancia, la temperatura, la presión, la velocidad de cizalla, el tiempo de cizalla, e incluso la presencia de campos eléctricos y magnéticos. De todas estas variables la más importante, desde el punto de vista reológico, es la velocidad de cizalla.



El modelo de Newton asume que existe una proporcionalidad directa entre el esfuerzo aplicado y el gradiente de velocidad producido. La representación gráfica del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla se denomina **curva de flujo**. En un líquido newtoniano, la curva de flujo es una línea recta que comienza en el origen y cuya pendiente viene dada por el ángulo α . En esa línea, cada valor de viscosidad (η) es el resultado de dividir pares de valores de σ y γ , por lo que se puede definir como la tangente del ángulo α . Otra forma de representar el comportamiento al flujo es mediante las llamadas **curvas de viscosidad**, en donde se representa la viscosidad en función de la velocidad de cizalla. Para un líquido newtoniano la curva de viscosidad será una recta paralela al eje de abscisas. La figura muestra la forma de las curvas de flujo y viscosidad de un líquido newtoniano y no newtoniano.

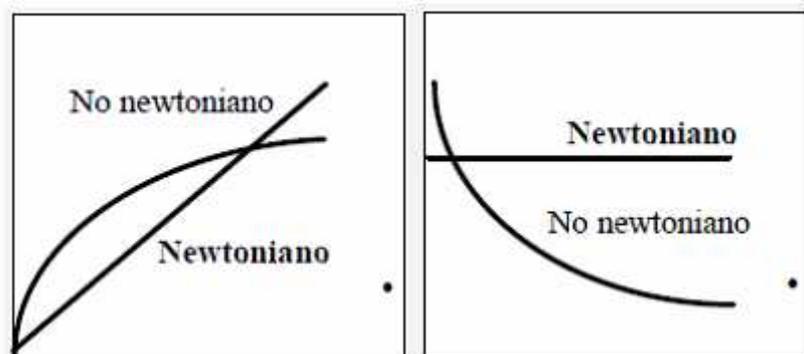


Fig. 3.10 Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de un líquido newtoniano

El comportamiento newtoniano presenta las siguientes características:

- 1) la única componente del esfuerzo es la de cizalla, siendo nulas las dos diferencias entre esfuerzos normales,
- 2) la viscosidad no varía con la velocidad de cizalla,
- 3) la viscosidad es constante durante el tiempo de cizalla y el esfuerzo cae instantáneamente a cero al interrumpir la cizalla.



4) Las viscosidades medidas en distintas condiciones de deformación son proporcionales. Así, por ejemplo, la viscosidad medida en flujo extensional es siempre tres veces la medida en condiciones de flujo por cizalla.

Una sustancia que se desvíe de cualquiera de estas características se dice que es **no newtoniana**. Dado que la mayor parte de los materiales no son newtonianos, y η no es un coeficiente sino una función de la velocidad de cizalla, desde el punto de vista reológico es preferible usar el término viscosidad. Así, se puede definir la función $\eta(\dot{\gamma})$ como **viscosidad de cizalla** o **viscosidad aparente**.

La tabla muestra valores aproximados de viscosidad de algunas sustancias de uso cotidiano, que pueden servir como valores de referencia:

| Material | Viscosidad típica (Pa·s) |
|------------------------|--------------------------|
| Vidrio | $>10^{20}$ |
| Vidrio fundido (500°C) | 10^{12} |
| Asfalto | 10^8 |
| Polímeros fundidos | 10^3 |
| Miel | 10^2 |
| Caramelo | 10^1 |
| Glicerol | 10^0 |
| Aceite de oliva | 10^{-1} |
| Agua | 10^{-3} |
| Aire | 10^{-5} |

Viscosidad típica de sustancias empleadas en distintos sectores

Desde un punto de vista tecnológico, es de gran importancia evaluar la velocidad de cizalla a la que se somete un sistema durante una operación del proceso determinada. Para ello, basta con dividir la velocidad promedio del líquido que fluye por una dimensión característica definida por la geometría del sistema de medida. Así, en la tabla siguiente se muestran algunos valores de velocidad de cizalla estimados para distintos procesos o etapas habituales en el procesamiento cerámico. Una suspensión cerámica, como ocurre en otras aplicaciones diferentes, está sometida a



una serie de etapas de procesamiento desde el material de partida hasta el producto final, por lo que, a menudo es importante combinar adecuadamente las propiedades reológicas del sistema en valores muy dispares de velocidad de cizalla.

| Proceso | Velocidad de cizalla típica (s ⁻¹) |
|-------------------------------------|--|
| Atomizado, impresión, cepillado | 10 ³ -10 ⁴ |
| Moldeo por inyección | 10 ² -10 ⁴ |
| Extrusión | 10 ² -10 ³ |
| Mezclado, agitación y bombeo | 10 ¹ -10 ³ |
| Colaje en cinta, Inmersión | 10 ¹ -10 ² |
| Moldeo por inyección a baja presión | 10 ¹ -10 ² |
| Colaje (filtración) | <10 ¹ |

Velocidades de cizalla típicas de diferentes procesos de conformado cerámico

3.3.1.2. Efecto de la temperatura

La viscosidad depende también de la temperatura. La viscosidad de líquidos newtonianos disminuye al aumentar la temperatura siguiendo, aproximadamente, la ley de Arrhenius,

$$\eta = A \cdot e^{-B/T}$$

donde T es la temperatura absoluta y A y B son constantes del líquido. En general, cuanto mayor es la viscosidad, mayor tiende a ser su dependencia con la temperatura.

Dada la fuerte dependencia de la viscosidad con la temperatura, las medidas reológicas deben llevarse a cabo con un cuidadoso control. Por ejemplo, la sensibilidad a la temperatura del agua es de 3% por °C, por lo que para realizar medidas con una precisión del 1% es necesario mantener la temperatura de la muestra en un intervalo de + - 0,3°C. Es cierto que los reómetros actuales están equipados con un termostato que permite mantener la temperatura dentro de unos márgenes muy precisos. Sin embargo, la propia cizalla a la que se somete la muestra puede generar efectos térmicos no controlados. Se considera que la velocidad de disipación por unidad de



volumen del líquido sometido a cizalla es el producto entre esfuerzo de cizalla y velocidad de cizalla, $\tau \cdot (\dot{\gamma})$, o lo que es igual, $\eta \cdot (\dot{\gamma})^2$.

En la figura siguiente se muestra los valores experimentales obtenidos al medir la viscosidad de agua desionizada en función de la temperatura, donde se aprecia una clara disminución de la viscosidad al aumentar la temperatura. Este efecto es mucho más importante en una suspensión cerámica, donde además de la mayor viscosidad, intervienen otros fenómenos, como la posible evaporación de agua, que produce un creciente contenido en sólidos, o variaciones en las fuerzas de interacción entre partículas, lo que genera cambios en las condiciones de estabilidad.

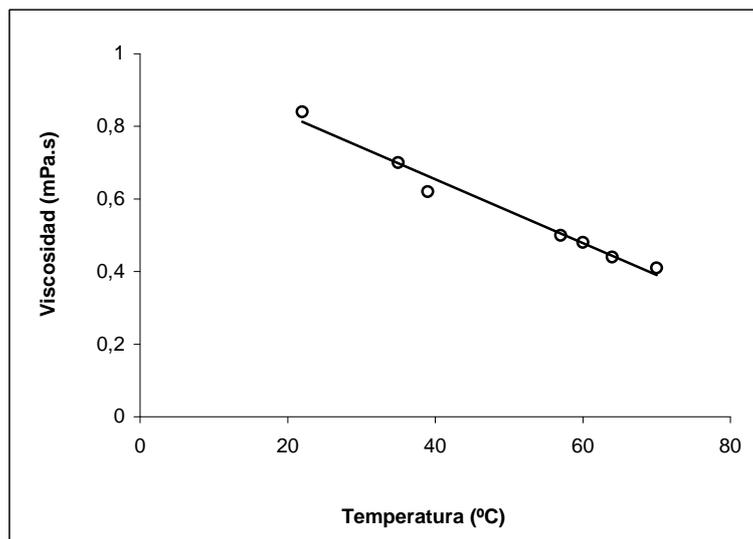


Fig. 3.11 Variación de viscosidad con la temperatura de agua desionizada

3.3.1.3. Efecto de la presión

Otra variable que afecta a la viscosidad es la presión. La viscosidad de los líquidos aumenta exponencialmente con la presión, excepción hecha del agua por debajo de 30°C, en cuyo caso la viscosidad disminuye primero y después aumenta exponencialmente.

En general, el efecto de la presión no se tiene en cuenta, ya que los cambios son muy pequeños para diferencias de presión de +- 1bar con respecto a la presión



atmosférica. Sin embargo, hay situaciones en las que prescindir de la presión no da cuenta de las condiciones reales a las que está sometido el sistema, por lo que las medidas pueden inducir a error. Tal es el caso de algunos procesos industriales que se llevan a cabo en condiciones de alta presión. En el caso de la tecnología cerámica se puede poner como ejemplo el moldeo por inyección, en el que la mezcla se inyecta en la cavidad del molde a una presión típica de unos 50 Mpa.

Otro ejemplo, aunque en una escala inferior, sería la inyección de una barbotina en el molde durante el proceso de colaje con presión, en el que las presiones de llenado pueden alcanzar varios Mpa. En la figura se aprecia el efecto de la presión en la viscosidad de un aceite lubricante.

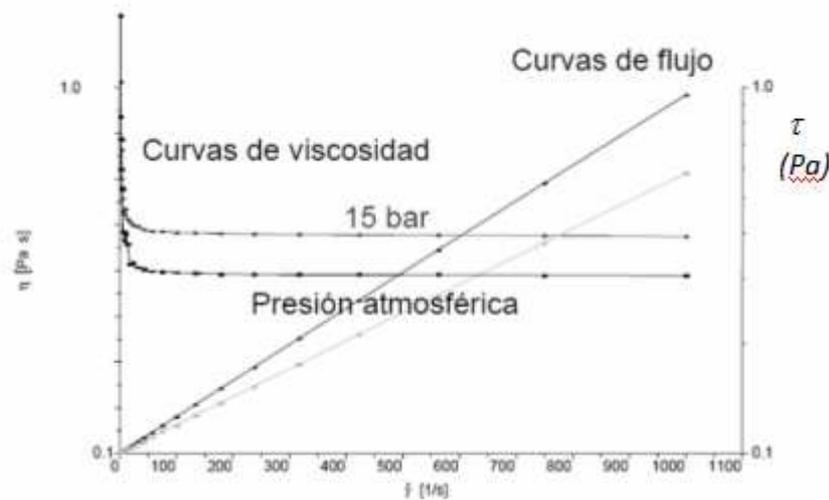


Fig. 3.12 Efecto de la presión en las curvas de flujo (τ) y viscosidad (η) de un aceite.

[Rodrigo Moreno, "Reología de Suspensiones Cerámicas"]

Dada la especial relevancia de los efectos de la velocidad de cizalla y del tiempo en el comportamiento reológico, estas dos variables se estudiarán de forma más detallada en los siguientes apartados.



3.3.2. Dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla: Fluidos no newtonianos

3.3.2.1. Clasificación

Como se hacía notar en el apartado anterior, toda sustancia que no cumple los requisitos de un fluido newtoniano se dice que es no newtoniana. En el caso más general, la viscosidad tiende a disminuir a medida que aumenta la velocidad de cizalla, comportamiento conocido como **fluidificación por cizalla** (en inglés, "shear-thinning"). La terminología clásica se refiere a este comportamiento como **pseudoplasticidad**, o **plasticidad** cuando existe un **punto de flujo** definido, es decir, un valor umbral mínimo a partir del cual se produce el flujo. También se ha empleado el término **viscosidad estructural**, pero no describe bien la fluidificación por cizalla y puede ser confuso, especialmente al considerar las propiedades viscoelásticas de un material.

Por el contrario, cuando la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla, se dice que el fluido presenta un comportamiento de **espesamiento por cizalla** (en inglés, "shear thickening"), que también se refiere como **dilatancia**.

A continuación se muestra la forma de las curvas de flujo de los distintos tipos de comportamiento de flujo. En la segunda figura se muestran las correspondientes curvas de viscosidad. En ambos casos se muestra el comportamiento newtoniano con fines comparativos.

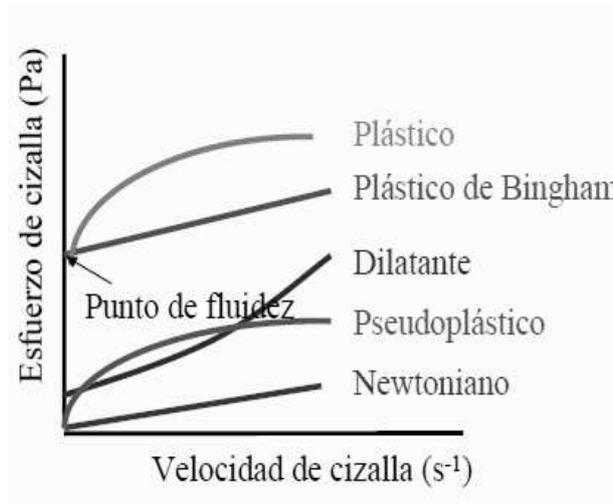


Fig. 3.13 Curvas del flujo de diferentes comportamientos reológicos

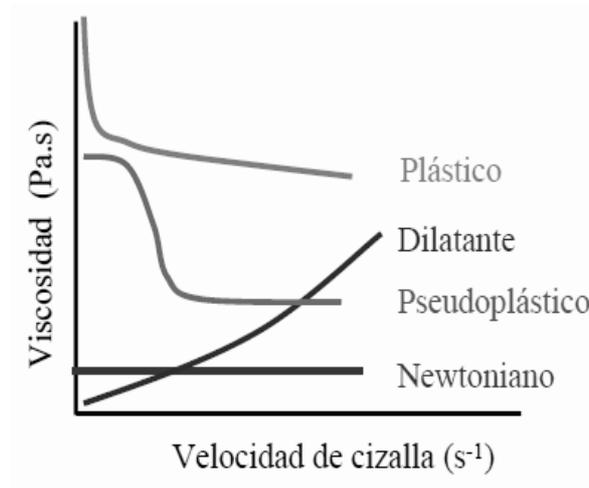


Fig. 3.14 Curvas de viscosidad de diferentes comportamientos reológicos.

– Fluidos No Newtonianos Fluidificantes (plásticos y pseudoplásticos)

El comportamiento fluidificante es muy habitual en diversos tipos de materiales. Un material fluidificante en reposo posee una viscosidad alta, ideal si se quiere evitar sedimentación ya que se dificulta que las partículas se congreguen, mientras que en condiciones de flujo la viscosidad disminuye facilitando el flujo.



En el caso de una suspensión concentrada se forma una estructura particulada en condiciones de reposo que se rompe al cizallar, al cizallar las partículas tienden a orientarse en la dirección del flujo disminuyendo así la viscosidad, además de la orientación es posible ver otros efectos tales como estiramiento, desaglomeración...

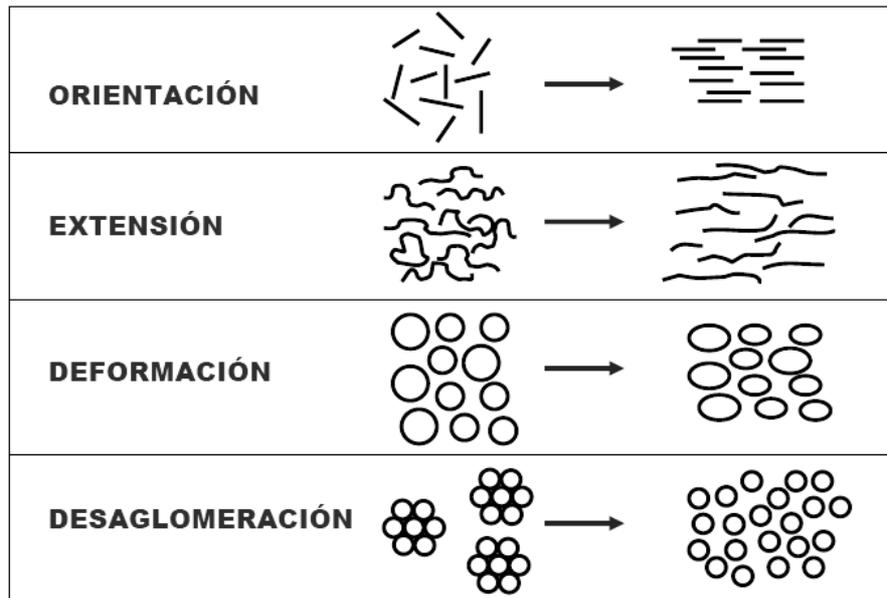


Fig. 3.15 Efectos de la cizalla en sustancias fluidificante, primero la representación de la sustancia en reposo, a continuación en flujo. [ThermoHaake GmbH, Alemania].

En numerosas ocasiones el efecto de fluidificación por cizalla es reversible, por lo que la estructura inicial se recuperará tras la cizalla.

El comportamiento fluidificante es muy diferente dependiendo de si la región de cizalla es alta o baja. Durante el flujo se presentan tres zonas, representadas en la siguiente figura: la zona I es una región newtoniana y se produce a bajas velocidades de flujo; la siguiente, la zona II, se presenta en un intervalo de velocidades de cizalla intermedias, la viscosidad va disminuyendo a medida que aumenta la velocidad, por último en la zona III aparece una segunda región newtoniana a velocidades muy altas.

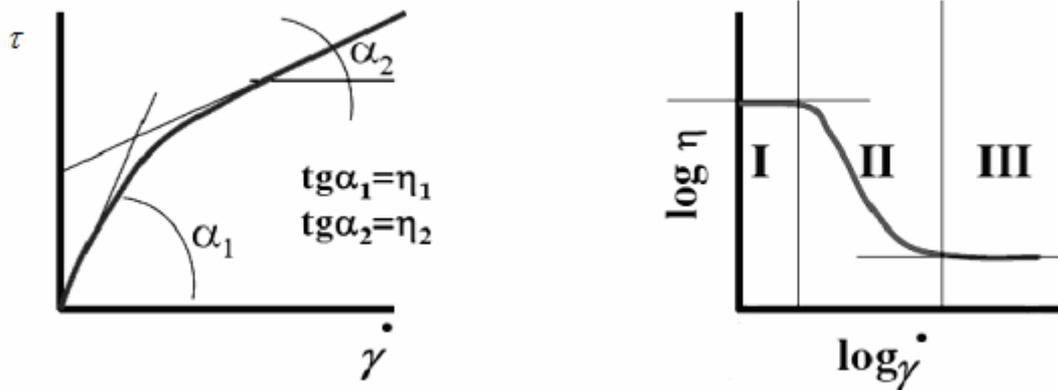


Fig. 3.16 Curvas de flujo y de viscosidad de sustancias fluidificantes.

[ThermoHaake GmbH,Alemania].

– Fluidos No Newtonianos Espesantes (dilatantes)

En algunos casos la deformación puede provocar cambios microestructurales tales que la resistencia al flujo aumente con la velocidad de cizalla, este fenómeno no es muy común, pero sí aparece, por ejemplo, en suspensiones concentradas, sobretodo si la geometría de las partículas en suspensión es abrupta.

En estado de reposo hay un ordenamiento, al introducir una velocidad de cizalla se desorientan las partículas, la viscosidad aumenta al aumentar la velocidad de cizalla, este es el denominado comportamiento espesante.

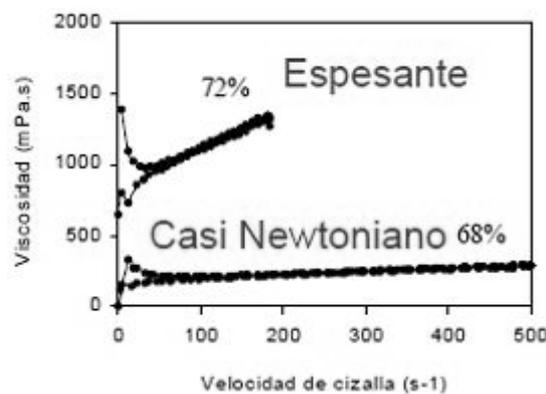


Fig. 3.17 Comportamiento espesante y newtoniano



*En el comportamiento espesante se muestra que la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla
[Rodrigo Moreno, "Reología de Suspensiones Cerámicas"]*

El comportamiento dilatante también puede estar provocado por el tamaño de partícula, siendo menor este tipo de comportamiento con menores diámetros de partícula. Otra posible causa del comportamiento dilatante es la aparición de entrecruzamiento, en cadenas largas de polímero, al producirse la cizalla; también en soluciones sol-gel mientras se forma la estructura del sol.

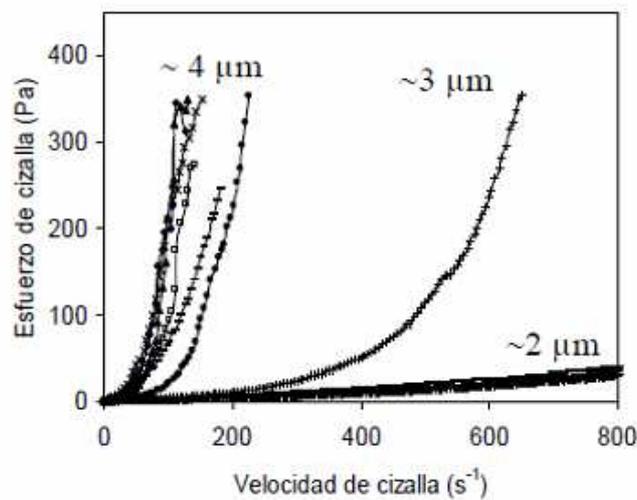


Fig. 3.18 Curvas de flujo con diferentes tamaños de partícula, con menor tamaño de partícula el comportamiento dilatante disminuye drásticamente. [Rodrigo Moreno, "Reología de Suspensiones Cerámicas"]

El comportamiento espesante no aparece aisladamente, sino que suele ir acompañado de un comportamiento fluidificante a bajas velocidades de cizalla; a bajas velocidades de cizalla no se ha producido suficiente desordenamiento ó entrecruzamiento como para que la viscosidad aumente, por este motivo es muy importante hacer ensayos con un alto intervalo de velocidad de cizalla, para no confundir un comportamiento fluidificante y después espesante con uno sólo fluidificante.

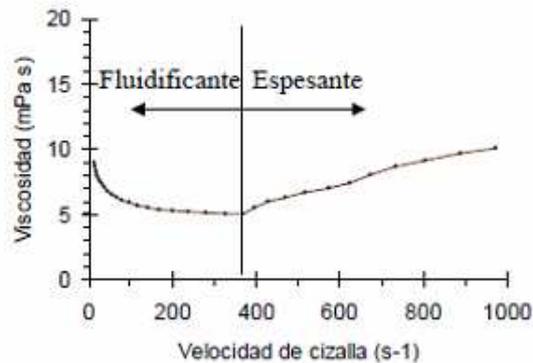


Fig. 3.19 Material con comportamiento fluidificante a baja cizalla y espesante a alta
[Rodrigo Moreno, "Reología de Suspensiones Cerámicas"]

Cuando el espesamiento por cizalla tiene lugar en una suspensión se debe a las interacciones entre las partículas de la suspensión, cuando la suspensión está en reposo o sometida a baja cizalla dominan las fuerzas de interacción entre partículas, al aumentar la velocidad de cizalla la fuerza viscosa aumenta hasta prevalecer sobre las fuerzas de repulsión entre partículas, las partículas se mueven desde una posición de equilibrio según una estructura bidimensional en capas a una estructura tridimensional desordenada.

3.3.2.2. Fluidos independientes del tiempo: Modelos reológicos

Definición modelos reológicos:

Los modelos reológicos son relaciones matemáticas que permite caracterizar la naturaleza reológica de un fluido, estudiando los parámetros obtenidos de éste se podrá seleccionar el modelo que se ajuste mejor a su comportamiento.

Selección del modelo:

El que mejor se ajuste a los datos experimentales, esto quiere decir que se elige el que presente un menor error ó un mayor índice de regresión.



- Newton

Representa el comportamiento de los fluidos newtonianos, muestra la relación lineal entre esfuerzo y velocidad de cizalla, el parámetro que los relaciona es la viscosidad, una viscosidad independiente del tiempo, esfuerzo ó velocidad.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

- Bingham ó plástico de Bingham:

En la industria es un modelo muy usado debido a la sencillez de las ecuaciones de flujo, tras el newtoniano es el modelo matemático más simple para describir el flujo de un fluido inelástico, presenta gran facilidad para estimar los parámetros involucrados, muestra el comportamiento de los fluidos plásticos.

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma}$$

Un flujo plástico de Bingham no comienza a fluir hasta que el esfuerzo de corte aplicado exceda su punto de fluidez (constante), a partir de ese punto el esfuerzo cortante es proporcional a la velocidad de cizalla y la constante de proporcionalidad es la viscosidad plástica .

- Ostwald-de Waele ó ley de la potencia

El modelo de ley de la potencia se corresponde con el comportamiento de los llamados pseudoplásticos, para este modelo la viscosidad absoluta disminuye a medida que la velocidad de cizalla aumenta. La ecuación representa la relación entre velocidad y esfuerzo de cizalla, al no existir término de punto de flujo los fluidos que se comporten según este modelo comenzarán a fluir a velocidad de cizalla cero.

$n > 1$ relación se cumple para fluidos pseudoplásticos

$n < 1$ relación se cumple para fluidos dilatantes



n=1 fluido newtoniano

$$\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n$$

- Herschel-Bulkley ó plásticos generales

Es derivado del modelo de Ostwald-de Waele, amplio para una amplia gama de materiales ya que los comportamientos newtoniano, Bingham y Ostwald-de Waele son casos particulares de este modelo; Ej: cuando n=0 el flujo corresponde a plástico de Bingham, si $\sigma_0 = 0$ corresponde al modelo de Ostwald de Waele.

$$\tau = \tau_0 + K_1 \cdot (\dot{\gamma})^n$$

Este modelo es válido para una amplia gama de materiales, ya que los comportamientos newtonianos, plástico de Bingham y Ostwald se pueden considerar casos especiales de aquél, como se demuestra.

Tabla con casos particulares:

| Modelo | K | N | τ_0 |
|---------------------|----|---------|----------|
| Herschel – Bulkley | >0 | 0< n <8 | >0 |
| Newton | >0 | 1 | 0 |
| Fluidificante | >0 | 0< n <1 | 0 |
| Espesantes | >0 | 0< n <8 | 0 |
| Plástico de Bingham | >0 | 1 | >0 |

- Casson

Es otro de los modelos derivados del modelo de Ostwald-de Waele, en este caso el modelo es más simple ya que prescinde del índice de comportamiento de fluido n.

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + K_1 \sqrt{\dot{\gamma}}$$



- Sisko

Al igual que el modelo de Herschel-Bulkley este modelo también es derivado del modelo de Ostwald-de Waele ó ley de la potencia, el modelo Sisko es más versátil que el de Herschel-Bulkley porque permite ajustar resultados experimentales en que la velocidad de cizalla haya diferido 2 ó incluso 3 órdenes de magnitud.

$$\eta = \eta_{\infty} + K_2 (\dot{\gamma})^{n-1}$$

Modelos y ecuaciones:

A continuación se exponen algunos modelos reológicos para predecir el comportamiento al flujo de fluidos independientes del tiempo, se presta más atención y se explican los modelos más importantes; están clasificados por nombre, ecuación y número de parámetros, cuanto menor es el número de parámetros el modelo es más sencillo:

Principales modelos:

| Modelo | Ecuación | Parámetros |
|-------------------|---|-------------------------|
| Newton | $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ | η |
| Bingham | $\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma}$ | τ_0, η_p |
| Ostwald- de Waele | $\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n$ | K, n |
| Herschel- Bulkley | $\tau = \tau_0 + K_1 \cdot (\dot{\gamma})^n$ | τ_0, K_1, n |
| Casson | $\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + K_1 \sqrt{\dot{\gamma}}$ | τ_0, K_1 |
| Sisko | $\eta = \eta_{\infty} + K_2 (\dot{\gamma})^{n-1}$ | η_{∞}, K_2, n |



Otros modelos:

| Modelo | Ecuación | Parámetros |
|-----------------------------|--|--------------------------------------|
| Casson modificado | $\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + K_1 (\dot{\gamma})^{n_1}$ | τ_0, K_1, n_1 |
| Ellis | $\dot{\gamma} = K_1 \cdot \tau + K_2 (\tau)^{n_1}$ | K_1, K_2, n_1 |
| Herschel-Bulkley modificado | $\tau^{n_1} = (\tau_0)^{n_1} + K_1 (\dot{\gamma})^{n_2}$ | τ_0, K_1, n_1, n_2 |
| Series de potencia | $\tau = K_1 \cdot \tau + K_2 \cdot \tau^3 + K_3 \cdot \tau^5 \dots$ | K_1, K_2, K_3 |
| Cross | $\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K \dot{\gamma})^n$ | $\eta_0, \eta_\infty, K, n$ |
| Carreau | $\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (K_1 \cdot \dot{\gamma})^2)^{(n-1)/2}}$ | $\eta_0, \eta_\infty, K_1, n$ |
| Robertson-Stiff | $\tau = K(\dot{\gamma}_0 + \dot{\gamma})^n$ | $K, n, \dot{\gamma}_0$ |
| Vocadlo | $\tau = ((\tau_0)^{1/n_1} + K_1 \dot{\gamma})^{n_1}$ | τ_0, K_1, n_1 |
| Van Wazer | $\eta = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + K_1 \dot{\gamma} + K_2 (\dot{\gamma})^{n_1}} + \eta_\infty$ | $\eta_0, \eta_\infty, K_1, K_2, n_1$ |
| Powell-Eyring | $\tau = K_1 \dot{\gamma} + \left(\frac{1}{K_2} \right) \sinh^{-1}(K_3 \dot{\gamma})$ | K_1, K_2, K_3 |
| Reiner-Philippoff | $\tau = \left(\eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \frac{\tau^2}{K_1}} \right) \dot{\gamma}$ | η_0, η_∞, K_1 |

K y n se determinan experimentalmente, su significado es el siguiente:

n → índice de comportamiento de flujo, desviación del comportamiento reológico con respecto a los fluidos newtoniano (n grande indican mayor comportamiento no newtoniano).

K → índice de consistencia, es la caracterización numérica de la consistencia del fluido, es una medida indirecta de la viscosidad pero con unidades dependientes de n, valores altos de K señalan un fluido más espeso ó viscoso. [ó Pa·s equivalente].



3.3.2.3. Efecto del tiempo

Tixotropía

Los materiales independientes del tiempo se comportan de manera que una velocidad de cizalla produce un determinado esfuerzo de corte y éste es constante mientras la velocidad de cizalla se mantiene; sin embargo los materiales tixotrópicos, que dependen del tiempo, muestran cambio en la tasa de corte aunque la velocidad de cizalla sea constante, por tanto la viscosidad es función del tiempo, se cree que la dependencia del tiempo es producto de un cambio de estructura dentro del material.

No debe confundirse la tixotropía con un cambio de estructura por el desgaste que supone un ensayo prolongado (Ej ensayos oscilatorios); el ensayo de dependencia del tiempo es breve, el cambio de estructura se muestra instantáneo.

El comportamiento del flujo puede verse afectado por el tiempo de dos maneras; puede ocurrir que la viscosidad disminuya al aplicar un esfuerzo de cizalla y haya una recuperación gradual de la estructura, lo cual se denomina tixotropía, ó puede que el comportamiento sea reopéctico y la viscosidad aumente con el tiempo por la acción de un a cizalla constante.

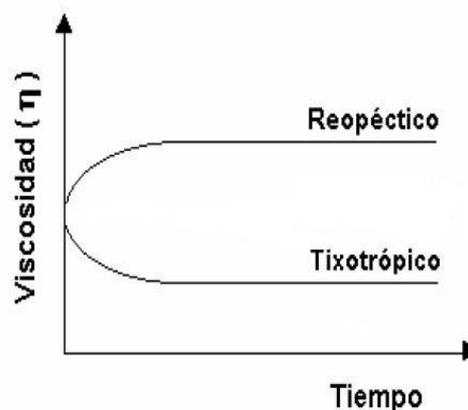


Fig. 3.20 Diferencia entre tixotropía y reopexia



En la figura siguiente se presentan las curvas de flujo y de viscosidad de una sustancia tixotrópica, se puede observar que al aumentar la velocidad de cizalla disminuye la viscosidad (curva de subida), a medida que la velocidad de cizalla disminuye el esfuerzo registrado es menor que el registrado en la curva de subida.

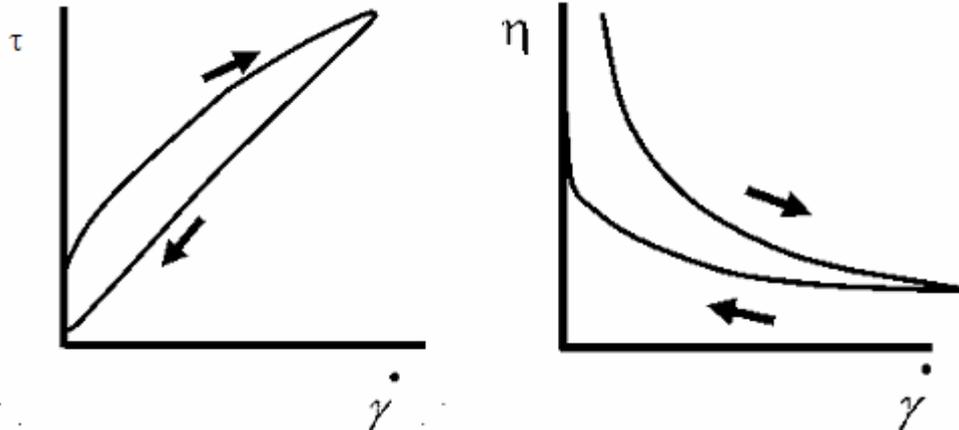


Fig. 3.21 Curva de flujo y curva de viscosidad de una sustancia tixotrópica

El fenómeno de la tixotropía está relacionado con el de dilatancia, la dilatancia se produce como consecuencia de la evolución de una estructura ordenada en capas con partículas orientadas paralelamente a una estructura tridimensional desordenada, en el caso de la tixotropía una vez formada la nueva estructura tridimensional el efecto de una cizalla prolongada es de romper la estructura formada y que las partículas se reorienten adoptando una configuración más estable, esto suele ser un nuevo ordenamiento en capas.

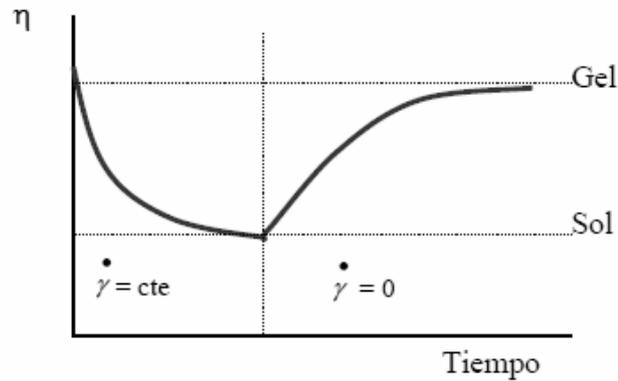


Fig. 3.22 Ejemplo de proceso sol-gel
destrucción de estructura y posterior reordenación

Un comportamiento típico observado es el de la siguiente figura, en la que se representa un polímero en cuya curva de subida la viscosidad aumenta hasta cierta velocidad de cizalla crítica a partir de la cual termina de romperse su estructura y comienza a fluir, en la curva de bajada se ve que continúa el comportamiento fluidificante (se había roto la estructura), hay un tramo en el que ambas curvas coinciden ya que el comportamiento es el mismo a partir de la velocidad de cizalla crítica antes mencionada.

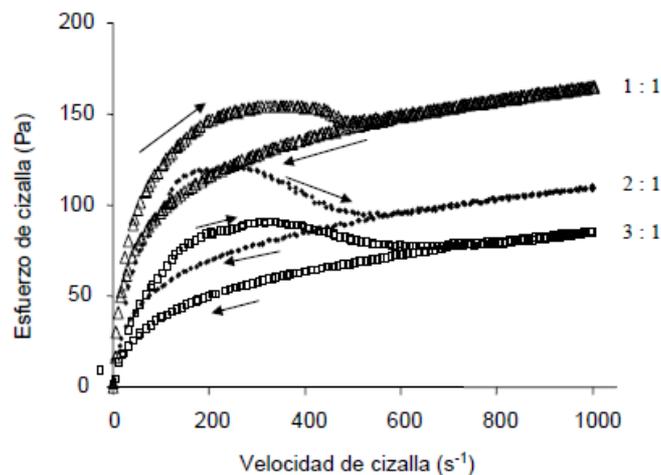


Fig. 3.23 Comportamiento tixotrópico

Curvas de subida-bajada en modo CR para un polímero, [I.Santacruz,M.I Nieto,R.Moreno,J.Am.Ceram.Soc.,85 (10) 2432-36 (2002)].



Los procesos de formación y destrucción de estructuras pueden ocurrir en diferentes intervalos de tiempo y por causas dispares, es necesario prestar atención a la historia de la muestra y es de vital importancia seleccionar las condiciones de medida de manera que sean reproducibles.

Además de la naturaleza del material los ciclos de histéresis tixotrópicos de un reograma se ven afectados por el tiempo de ensayo, de ello dependerá el comportamiento y esto hará que el material se muestre newtoniano, fluidificante, espesante... del tiempo al que el sistema está sometido a máxima cizalla dependerá el área encerrada en las curvas.

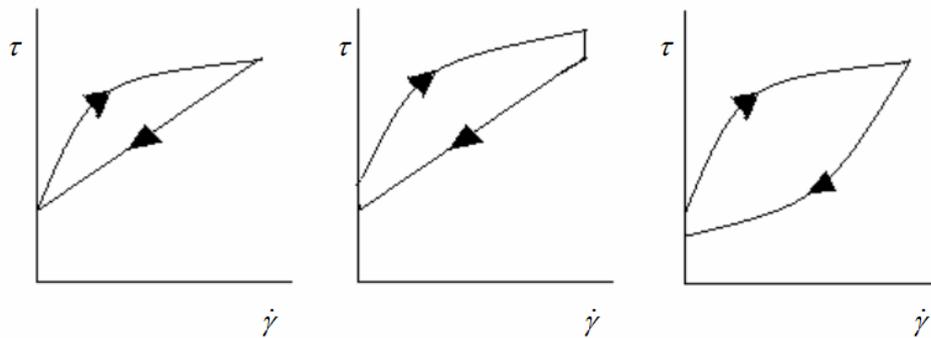


Fig. 3.24 Ejemplos de ciclos de histéresis

1 ciclo cerrado, 2 y 3 ciclo abierto, 1 y 2 tramo de bajada newtoniano y 3 tramo de bajada fluidificante

El fenómeno de la tixotropía es perjudicial o ventajoso dependiendo de las propiedades deseadas en el producto final y de las condiciones y etapas del proceso, por ejemplo en el caso de la aplicación de pinturas es fundamental este tipo de comportamiento ya que para que se pueda extender y después quede adherida a la superficie es necesario el cambio de estructura explicado anteriormente.

Reopexia ó anti-tixotropía

Es el comportamiento inverso a la tixotropía, es el aumento de la viscosidad con el tiempo cuando se aplica una cizalla constante

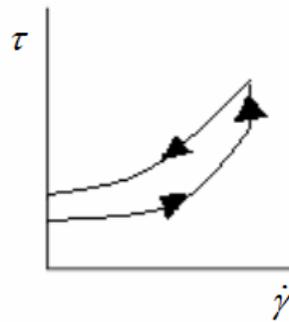


Fig. 3.25 Reograma de un material reopéctico

Este tipo de comportamiento no es común ya que la lógica hace pensar que al aplicar una cizalla constante la estructura se destruya. Un ejemplo de comportamiento reopéctico sería el proceso de gelificación en el que al mantener una cizalla constante se va desarrollando la estructura, esto hace creer que la reopexia se produce por propiedades inherentes al sistema (cinética en el proceso de gelificación, puentes de hidrógeno, uniones electrostáticas, entrecruzamiento de polímeros...); también cabe señalar el llamado factor de forma que afecta a sustancias con alta concentración de sólidos, debido a este factor de forma al aumentar la velocidad de cizalla se produce un comportamiento espesante, se desordenan los sólidos, hay fricción e interacciones electrostáticas, por lo que aumenta la viscosidad pero al mantener la velocidad de cizalla durante un tiempo la viscosidad disminuye: se produce un espesamiento tixotrópico.

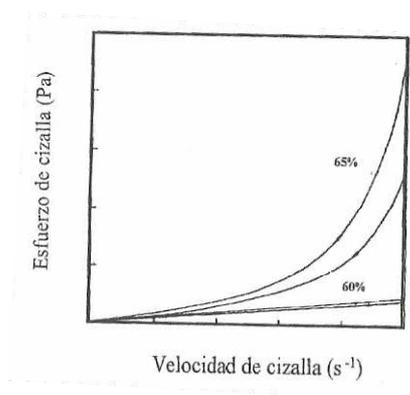


Fig. 3.26 Reograma de una suspensión al 60% y al 65% (w/w)

[R. Moreno, "Reología de Suspensiones Cerámicas"]



Medida de la tixotropía

No es fácil hacer una medida de la tixotropía, la incertidumbre en la medida es muy grande, no se conoce antes del ensayo el intervalo de tiempo para el proceso orden-desorden. El grado de tixotropía estará condicionado por el ciclo de medida ejecutado, velocidad de cizalla y tiempos de medida; un cambio en los parámetros de medida trae consigo ciclos de histéresis completamente diferentes, unas determinadas condiciones de ensayo pueden ser aptas para una muestra y para otra no... es fundamental tener en cuenta todo lo anterior mencionado para poder obtener resultados fiables, reproducibles y comparables.

La tixotropía se define como el área encerrada entre las curvas de subida y de bajada del reograma:

$$A = \tau \cdot \dot{\gamma}$$

τ → esfuerzo cortante [Pa]

$\dot{\gamma}$ → velocidad de cizalla [s^{-1}]

A → área bajo la curva, medida de la tixotropía [$Pa \cdot s^{-1}$]

La tixotropía tendrá por tanto unidades de energía por volumen y tiempo, indica el tiempo y energía para romper la estructura.

$$Pa = N / m^2$$

$$J = N \cdot m$$

$$\frac{Pa}{s} = \frac{N / m^2}{s} = \frac{J / m^3}{s} = \frac{J}{m^3 \cdot s}$$

Hay diferentes formas de calcular el área encerrada en el ciclo de histéresis que indica la medida de la tixotropía:



- 1) Mediante una integral , la principal limitación de este método es que no considera los tiempos de medida y solo es aplicable para comparar distintos comportamientos bajo unas mismas condiciones de medida.
- 2) Green-Weltmann propone un método atendiendo a la curvatura y pendiente de las curvas del reograma. Este método consiste en el cálculo de 3 constantes: M, B y V.

M se extrae de la *curva de viscosidad* haciendo subir la velocidad de cizalla hasta un valor máximo, en intervalos de tiempo determinados, y dejándola caer nuevamente. En la primera curva descendente se obtiene un valor η_1 . La segunda curva descendente se obtiene iniciando la medida justo cuando el torque ha excedido el valor correspondiente a la velocidad de cizalla máxima disminuido en el intervalo prefijado, obteniéndose η_2 .

$$M = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\ln(\dot{\gamma}_n / \dot{\gamma}_{n-1})}$$

B se calcula a partir de la curva de viscosidad en función del tiempo de aplicación de la cizalla. Se toman de nuevo dos curvas descendentes tales que la segunda medida solape con la primera a una misma velocidad de cizalla por un tiempo $t_n - t_1$. B representa la forma en la que disminuye la viscosidad en función del tiempo de cizalla.

$$B = \frac{\eta_1 - \eta_3}{\ln(t_n / t_1)}$$

V representa la variación del punto de flujo al variar la viscosidad.

$$V = \frac{\tau_2 - \tau_1}{\eta_1 - \eta_2} = \frac{\tau_1 - \tau_3}{\eta_3 - \eta_1}$$

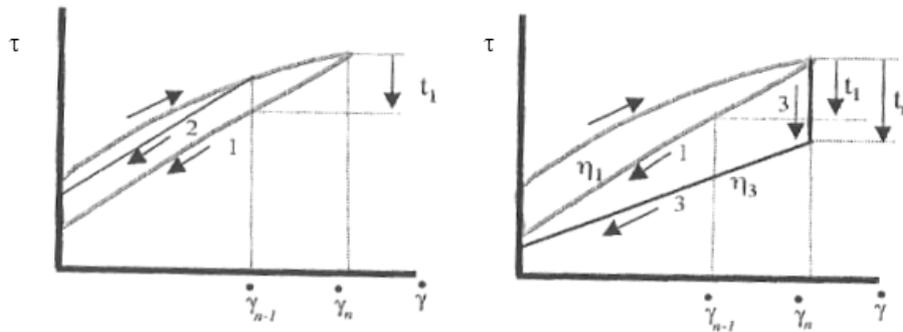


Fig. 3.27 Reogramas para la obtención de las áreas tixotrópicas
[R. Moreno, "Reología de Suspensiones Cerámicas"]

3) Los dos modelos anteriores no tienen en cuenta los estados físicos de la muestra antes de la medida, la reproducibilidad no es buena, sin embargo el método que propone Doberty-Hurd se basa en la destrucción-reconstrucción de la estructura. La muestra debe tratarse de modo que antes del ensayo sea posible definir o mantener constantes los efectos de aplicar una variación continua de la velocidad de cizalla entre un valor máximo y uno mínimo, asumiendo que en el máximo la estructura se destruye completamente y en el mínimo no se llega a reconstruir. La medida suele llevarse en etapas continuas o mediante ciclos on/off. De estas se extraen los valores y se calcula la diferencia $\tau_{\max} - \tau_{eq}$, que represente área de rotura tixotrópica.

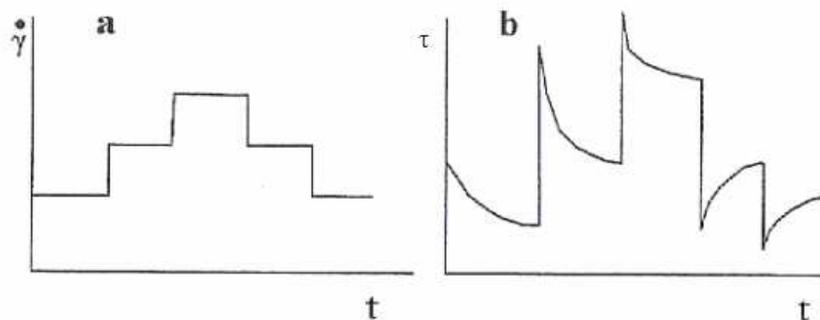


Fig. 3.28 Medida de la tixotropía mediante etapas continuas
a) $\dot{\gamma}$ vs. t b) τ vs. t [R. Moreno, "Reología de suspensiones cerámicas"]



3.4. Punto de flujo

3.4.1. Acerca del punto de flujo

El concepto de punto de flujo ha generado un amplio debate en la bibliografía en los últimos años. Barnes y Walters fueron los responsables de este debate al publicar, en 1985, un trabajo ya clásico, titulado "The yield stress myth?", en el que postulaban que, bajo condiciones de medida adecuadas, todos los materiales presentan una viscosidad finita por debajo del punto de flujo aparente. Hasta ese momento, se pensaba que algunas sustancias parecían tener un esfuerzo umbral, de forma que al aplicar un esfuerzo menor al de éste, no se producía flujo, sino que solo se observaba un comportamiento elástico. Pero, en realidad, existe flujo tanto por encima como por debajo del punto de flujo.

El punto de flujo se ha obtenido históricamente a partir de representaciones lineales de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla. En una representación de este tipo no se puede determinar el comportamiento a baja velocidad de cizalla, dado el rango típico de medida de los viscosímetros y reómetros de velocidad controlada, normalmente comprendidos entre 1 y 1000 s⁻¹. El fenómeno se aprecia mejor si se representa la viscosidad en función del esfuerzo de cizalla, ambos en escala logarítmica. En este intervalo de medida, la viscosidad de algunas sustancias (las consideradas plásticas, es decir, las que presentan un punto de flujo) parece aumentar asintóticamente a medida que disminuye el esfuerzo aplicado.

Actualmente la situación es bien distinta, dado que la disponibilidad de equipos de esfuerzo controlado ha permitido medir la respuesta a esfuerzos cada vez más bajos. Así, en la siguiente figura se muestra la variación de viscosidad con el esfuerzo (ambos en escala logarítmica) medida en modo de esfuerzo controlado (CS) de la misma suspensión que en la figura anterior se había medido en modo de velocidad controlada. Si se dispone de la precisión adecuada y del tiempo suficiente lo que se observa es que por debajo de un cierto esfuerzo de cizalla la viscosidad puede



aumentar muchos órdenes de magnitud en un intervalo de esfuerzo muy estrecho, pero se alcanza un valor de viscosidad finito constante, aunque puede ser muy elevado. Por esta razón, Barnes concluye que el punto de flujo es una idealización y define a las sustancias que muestran este comportamiento como **fluidos muy fluidificantes**, evitando el uso del término plasticidad, directamente asociado al punto de flujo.

Así pues, el punto de flujo se refiere a una constante matemática pero no es un parámetro físico real. Pese a todo, Barnes reconoce que el concepto de punto de flujo, usado correctamente, es muy útil en una gran variedad de aplicaciones, siempre que se defina con cautela. Para ello, sugiere el término **punto de flujo aparente**.

3.4.2. Definición

El esfuerzo en el punto de flujo (muchas veces referido, simplemente, como punto de flujo) de un sólido se define como el punto (el esfuerzo) en el que al aumentar el esfuerzo aplicado el sólido empieza a mostrar un comportamiento similar al de un líquido, en el sentido de que se deforma constantemente sin que aumente el esfuerzo. Análogamente, el punto de flujo de un líquido puede definirse como el punto en el que, al disminuir el esfuerzo aplicado, parece mostrar un comportamiento similar al de un sólido, en el que no se deforma más.

Existe una multitud de sustancias que muestran un punto de flujo aparente, incluyendo productos alimenticios (mayonesas, cremas, purés, salsas, chocolates, etc.), farmacéuticos (cremas corporales, pasta de dientes, etc.), sangre, pinturas, barnices y lacas, polímeros en disolución, suspensiones y pastas cerámicas, etc.

3.4.3. Métodos de determinación del punto de flujo

Aun sabiendo que el punto de flujo es una idealización sin significado físico real, su medida experimental con fines comparativos es útil para el diseño y control de



multitud de procesos ingenieriles. Aceptando, pues, este punto de vista pragmático, la cuestión que se plantea es seleccionar cual es el mejor método para medirlo.

Asumiendo que se pueden obviar efectos de medida (como deslizamientos en la pared, por norma general haciendo uso de un rotor de aspas) y dado que es posible medir actualmente a velocidades de cizalla tan bajas como 10^{-3} s^{-1} , parece razonable seguir el criterio de Picart y col (1998) definiendo un valor práctico de punto de flujo simplemente como el esfuerzo de cizalla registrado a una velocidad de cizalla de $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Según Barnes, la mejor manera de describir el comportamiento de un fluido desde esa velocidad de cizalla es usando el modelo de Sisko. No obstante, se puede utilizar otro de los modelos que incluyen el esfuerzo en el punto de flujo, como el de Bingham, el de Casson o el de Herschel – Bulkley. Se puede usar cualquiera de estos modelos para ajustar los datos experimentales, pero incluso con el método más adecuado y la técnica más apropiada, el punto de flujo obtenido no puede ser considerado como una propiedad absoluta del material, dado que depende del modelo elegido y del rango y reproducibilidad de los datos experimentales. Bajo ciertas circunstancias, el comportamiento de flujo de la misma muestra puede describirse correctamente haciendo uso de diversos modelos, aunque den valores diferentes de punto de flujo.

El modelo de flujo más simple, el newtoniano, tiene un solo parámetro de flujo, la viscosidad. Los modelos no newtonianos más simples, el de la ley de potencia (Ostwald – de Waele) y el de Bingham, tienen dos parámetros de flujo, la viscosidad y el punto de flujo. Para un mayor grado de complejidad se hace necesario el uso de modelos de tres parámetros, como los de Herschel- Bulkley y el de Sisko. Todos ellos representan datos típicos parciales de un modelo más simple. Si el de Bingham es suficiente para el ajuste de la curva, no es necesario emplear otro más complejo. No obstante, es cierto que el ajuste de Bingham proporciona un valor innecesariamente alto de viscosidad en el ajuste de la región de baja cizalla, por lo que es de gran



importancia delimitar la región de velocidades de cizalla, que se desea ajustar. Si el modelo de Bingham es insuficiente, deberá emplearse el de Casson y, si éste tampoco es adecuado, se empleará el de Herschel-Bulkley. Aunque estos modelos se han descrito anteriormente, se resumen las ecuaciones de todos ellos con fines comparativos.

| Modelo | Ecuación |
|--------------------|--|
| Bingham | $\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$ |
| Casson | $\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} + 2\sqrt{\tau_0 \eta_p \dot{\gamma}}$ |
| Herschel - Bulkley | $\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$ |

Una información más precisa de la zona de velocidad de cizalla cercana a cero es la que se puede obtener considerando que al aplicar un esfuerzo se produce una deformación. Cuando la deformación cae a cero el esfuerzo se desvanece y la muestra recupera su forma original, de acuerdo al modelo de sólido elástico de Hooke. Al aplicar un esfuerzo se destruye la estructura de la muestra. Así pues, se puede redefinir el punto de flujo como el esfuerzo en el que no solo hay deformación, sino que se inicia el flujo.

Un método muy simple para hacer una primera evaluación con un viscosímetro de velocidad controlada, sería mediante medidas realizadas en modo de deformación controlada (CD). En este método se selecciona una velocidad de cizalla baja que provoca en la muestra una deformación proporcional al tiempo. Cuando se obtiene una línea recta paralela al eje-x la muestra es newtoniana. Un sólido de Hooke daría una recta con cierta pendiente. Una muestra con punto de flujo aparente daría una curva con un aumento más o menos lineal en la primera región y, tras la destrucción de la estructura, el esfuerzo permanecería constante con el tiempo o, incluso, podrá descender. El máximo valor alcanzado de torque o esfuerzo de cizalla corresponde al punto de flujo. Debajo se muestra una curva típica de variación del esfuerzo en función del tiempo, en la que el máximo corresponde al punto de flujo.

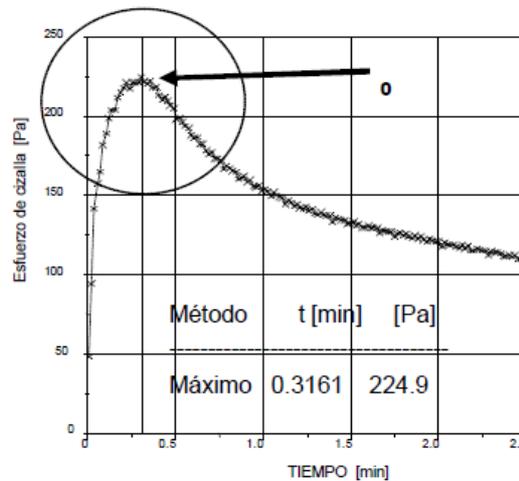


Fig. 3.29 Determinación del punto de flujo en modo CD

esfuerzo de cizalla en función del tiempo [Rodrigo Moreno, "Reología de Suspensiones Cerámicas"]

Este método supone una vía muy rápida y cómoda para control de calidad y para comparar resultados entre muestras medidas bajo las mismas condiciones. Sin embargo, el método presenta algunas desventajas, como la escala de tiempo disponible para la medida, a menudo insuficiente. Además, la precisión alcanzada es la que proporciona el reómetro CR, por lo cual, la región de baja cizalla no es suficientemente precisa y, en consecuencia, no se llegan a detectar puntos de flujo pequeños.

Cuando se utiliza un reómetro de esfuerzo controlado se obtiene una información más precisa en la región de baja cizalla. En este caso, habría que trabajar en condiciones experimentales que permitieran llegar a la primera región newtoniana, pero esto no es siempre posible, dada la relevancia de la escala de tiempos aplicable a un proceso y más aún, cuando se trata de un fluido complejo aparentes entre muestras similares analizadas en idénticas condiciones es, simplemente, a partir de la curva de deformación experimentada por la muestra a medida que se le aplica un esfuerzo creciente.

Un método más preciso para determinar el punto de flujo aparente usando un reómetro CS es mediante un rampa de esfuerzo. Si se representa la deformación frente al esfuerzo, ambos en escala logarítmica, tal y como se muestra la siguiente



figura, para los mismos datos representados se obtienen dos regiones con distinta pendiente. Si se asume que el punto de flujo marca la transición de un comportamiento elástico (como un sólido) a un comportamiento viscoso (líquido newtoniano), la región lineal de menor pendiente corresponde a la zona en la que se produce deformación elástica y la segunda región lineal, de mayor pendiente, corresponde al flujo viscoso. La intersección entre ambas rectas define el punto de flujo.

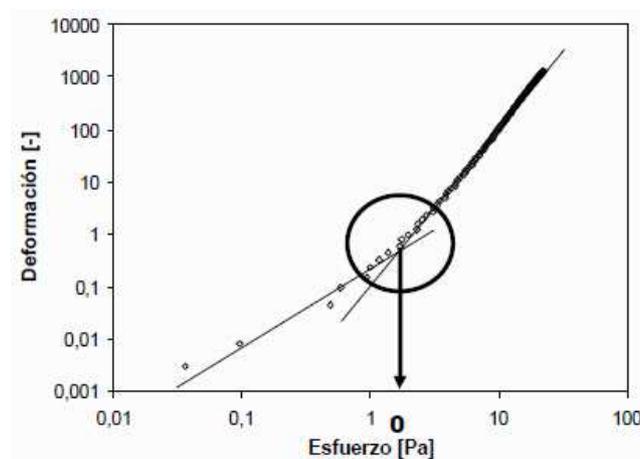


Fig. 3.30 Determinación del punto de flujo en modo CS

Este método es muy sensible y proporciona información útil para muestras con cualquier punto de flujo [Rodrigo Moreno, "Reología de Suspensiones Cerámicas"]

Como se apuntaba al inicio de este apartado, la mejor forma de visualizar el comportamiento de flujo es mediante representaciones extendidas en escala logarítmica. En dicha figura se apreciaba un salto abrupto de la viscosidad, de más de cinco órdenes de magnitud. Este salto de viscosidad se corresponde con el punto de flujo aparente, que se identifica con el cambio de pendiente.

Cuando se emplean los distintos métodos expuestos para la determinación experimental del punto de flujo de una muestra, se encuentra que los resultados obtenidos por los distintos métodos son muy diferentes entre sí, lo que demuestra que el punto de flujo no se puede considerar como un parámetro característico de la muestra sino como un valor comparativo entre muestras preparadas y medidas en condiciones análogas.



A continuación se muestra un cuadro resumen con los diferentes métodos para determinar el punto de flujo:

| Medida de τ_0 | |
|--------------------------------------|--|
| MODO CD | Máximo curva/ tiempo |
| CURVA DE FLUJO | Corte con eje τ a baja cizalla Ajustes a modelos |
| RAMPA CS | Cambio de pendiente $\log \gamma / \log \tau$ |
| FLUENCIA | Pendiente de la curva $d\gamma / dt > 0$ |
| OSCILACIÓN | Cambio de pendiente de G^* ó δ vs. τ |



4. VISCOELASTICIDAD

4.1. Introducción

Anteriormente se ha comentado ya que muchos materiales muestran una fuerte dependencia del tiempo en su respuesta elástica, pudiendo mostrar un comportamiento elástico o viscoso dependiendo del número de Deborah. Esta respuesta dependiente del tiempo es la viscoelasticidad.

En todos los líquidos estructurales existe una microestructura determinada, correspondiente al estado natural en reposo que representa el estado de mínima energía. Cuando la muestra se deforma las fuerzas de interacción comienzan a hacerse operativas para restablecer el estado de equilibrio. Desde el momento en que se altera el estado de reposo se produce un almacenamiento de energía, que posteriormente se manifiesta como energía elástica. Esta energía es el origen de la elasticidad en líquidos estructurales.

Para ilustrar el comportamiento viscoelástico se puede acudir a numerosos ejemplos extraídos de actividades cotidianas, entre los cuales se pueden mencionar la aplicación de pinturas y barnices, el mezclado de aditivos alimentarios, el conformado de mezclas poliméricas por técnicas como la extrusión a través de boquillas o la solidificación rápida en moldes mediante moldeo por inyección, etc., e incluso, actividades mucho más simples, como es masticar un chicle. Este tipo de comportamiento es típico de los materiales poliméricos, pero otros materiales también pueden presentar un comportamiento viscoelástico. Así ocurre, por ejemplo, cuando se deforman las partículas de una emulsión durante la cizalla o cuando se modifican las condiciones de equilibrio en una suspensión concentrada.

Inicialmente, la fuerza de recuperación aumenta linealmente con la distancia a la que la deformación lleva al material desde el reposo, pero posteriormente puede



encontrarse un comportamiento no lineal, en el que la velocidad de aumento de la fuerza con la deformación disminuye, hasta que se llega a un estado estacionario a grandes deformaciones y la fuerza elástica se mantiene constante. Una forma de medir la viscoelasticidad es mediante la **relajación del esfuerzo**. Cuando se aplica una deformación instantánea a un material viscoelástico el esfuerzo sufre una relajación exponencial. Si se somete a un líquido newtoniano a la misma deformación, el esfuerzo se relaja instantáneamente a cero, mientras que un sólido de Hooke no muestra relajación. Estas situaciones se ilustran esquemáticamente a continuación.

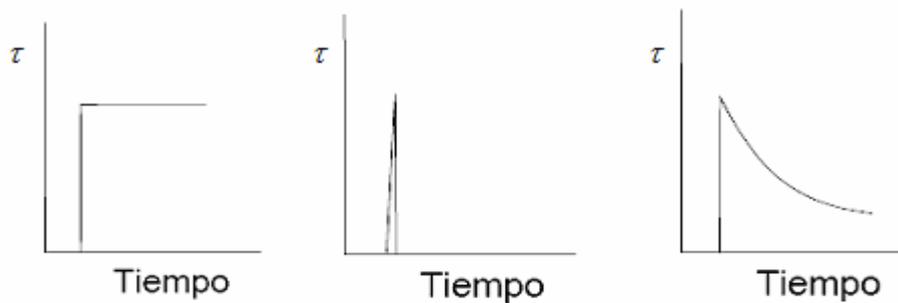


Fig. 4.1 Respuesta del esfuerzo con el tiempo para una deformación instantánea

Si transformamos la relajación de esfuerzo en un módulo de relajación teniendo en cuenta la ley de Hooke, resulta; a) sólido de Hooke, b) líquido newtoniano, y c) fluido viscoelástico

Para pequeñas deformaciones (en general $\gamma \leq 0,5$ para líquidos poliméricos), todos los datos caen en la misma curva, como se representa en la gráfica log-log en las siguientes figuras. Para tiempos cortos el módulo de relajación se aproxima a un valor constante, G_e . Esta dependencia lineal de la relajación del esfuerzo con la deformación se denomina **viscoelasticidad lineal**. Para mayores deformaciones, el módulo de relajación deja de ser independiente de la deformación.

$$G(t, \gamma) = \frac{\tau(t, \gamma)}{\gamma} \text{ para } \gamma > 1$$

Este comportamiento a deformaciones altas define la **viscoelasticidad no lineal**. Se puede redefinir la viscoelasticidad lineal como la región de esfuerzo en la que la deformación varía linealmente con el esfuerzo.

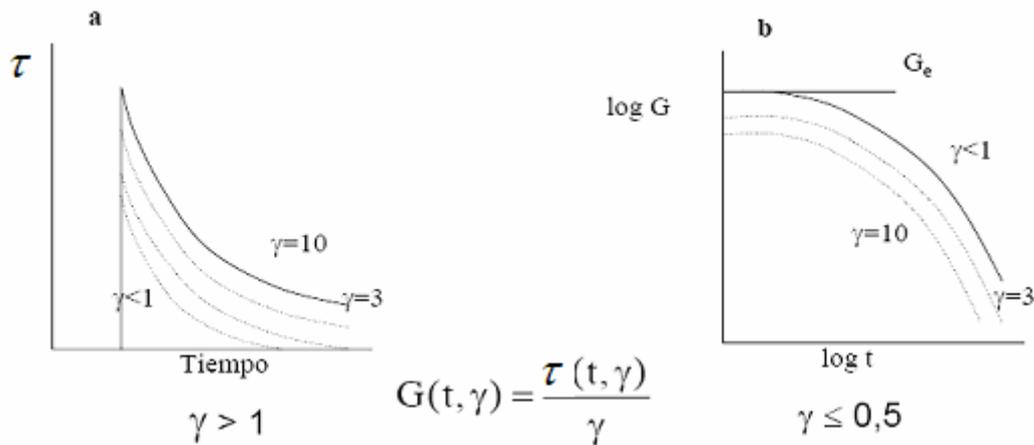


Fig. 4.2 Relajación del esfuerzo para una deformación instantánea representados como variación del esfuerzo con el tiempo (a) y variación de $\log G$ con $\log t$ (b) [C.W.Macosko, "Rheology. Principles, measurements, and applications", New York, EEUU, 1994].

4.2. Modelos mecánicos

Una de las formas más simples de describir la viscoelasticidad lineal es haciendo uso de modelos mecánicos, consistentes en la combinación de elementos elásticos lineales y viscosos, normalmente representados por muelles y amortiguadores, respectivamente.

El desarrollo de teorías matemáticas de viscoelasticidad lineal se basa en el **principio de superposición de Boltzmann**, por el cual la respuesta (p. ej. La deformación) en un momento dado es proporcional al valor de la señal inicial (p. ej. El esfuerzo). Es decir, al duplicar el esfuerzo se duplica la deformación. Las ecuaciones diferenciales que describen la viscoelasticidad lineal son lineales y sus coeficientes son constantes. Estas constantes son propiedades del material, como la viscosidad o el módulo elástico, y permanecen constantes cuando cambian las variables, como la deformación o la velocidad de deformación. Como consecuencia de estas restricciones la teoría lineal solo se puede aplicar cuando los cambios en las variables son muy pequeños.



Así se puede definir una ecuación general que describa la viscoelasticidad lineal, de la forma

$$\left(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial r} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial r^n}\right) \tau = \left(\beta + \beta_1 \frac{\partial}{\partial r} + \beta_2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \dots + \beta_n \frac{\partial^n}{\partial r^n}\right) \gamma$$

Donde $n = m$ ó $n = m-1$, que se puede simplificar de la forma

$$\tau = \beta_0 \gamma + \beta_1 \frac{d\gamma}{dt}$$

Cuando $\beta_1 = 0$, se obtiene la ecuación de elasticidad de un sólido de Hooke en la que $\beta_0 = G$ y que se representa por un muelle. Si el parámetro distinto de cero es β_1 , tendremos

$$\tau = \beta_1 \frac{d\gamma}{dt} = \beta_1 \dot{\gamma}$$

Que representa un líquido newtoniano en el que $\beta_1 = \eta$ (representado por un amortiguador).

Pero puede ocurrir que ambas variables, β_0 y β_1 , sean distintas de cero, en cuyo caso, la ecuación adquiere la forma

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}$$

Este es el **modelo de Kelvin-Voigt**, que es uno de los más simples de la viscoelasticidad y que se obtiene como combinación en paralelo de un muelle y un amortiguador. Si se aplica un esfuerzo instantáneo a $t=0$ y se mantiene constante, el modelo de Kelvin cumple la ecuación



$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} \left[1 - \exp\left(-t/\lambda_K\right) \right]$$

en donde λ_K es el **tiempo de retardo**. Esta constante de tiempo significa que, mientras que en el sólido de Hooke se alcanza el valor final de deformación instantáneamente, en el modelo de Kelvin hay un retardo hasta que se alcanza el valor final.

Una imposición de los diagramas que se obtienen por representación de muelles y amortiguadores es que los conectores horizontales deben ser iguales en todo momento. Es decir, la extensión (variación de esfuerzo) de muelle (γ_e) es igual a la extensión /variación de deformación) del amortiguador (γ_v),

$$\gamma = \gamma_e = \gamma_v$$

o sea, la deformación del elemento elástico (muelle) y la del elemento viscoso (amortiguador) son iguales entre sí e iguales a la deformación total. Por otra parte, en el modelo de Kelvin, el esfuerzo total es igual a la suma de los esfuerzos en el elemento elástico (τ_v):

$$\tau = \tau_e + \tau_v$$

Otro modelo simple es el llamado modelo de Maxwell, en el que los parámetros distintos de cero del material son $a_1 (= \lambda_M)$ y $\beta_1 (= \eta)$, con lo que la ecuación diferencial resultante es:

$$\tau + \lambda_M \dot{\tau} = \eta \dot{\gamma}$$

Si se aplica una velocidad de deformación instantánea ($\dot{\gamma}_0$) en el tiempo $t = 0$ y se mantiene a tiempos mayores, el esfuerzo viene dado por



$$\tau = \eta\gamma_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_M}\right) \right]$$

que implica que al aplicar la deformación el esfuerzo sufre un retraso en su crecimiento. Si la velocidad de deformación ha tenido un valor constante (para $t < 0$) y repentinamente ($t=0$) se elimina, resulta

$$\tau = \eta\gamma_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda_M}\right)$$

y entonces el esfuerzo se relaja exponencialmente desde su valor de equilibrio hacia cero. La constante de velocidad λ_M se denomina **tiempo de relajación**. El modelo de Maxwell se puede describir mediante una combinación en serie de un muelle y un amortiguador. En este caso, las deformaciones (o las velocidades de deformación) son aditivas, mientras que el esfuerzo total es igual al esfuerzo de cada elemento, es decir

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v$$

$$\tau = \tau_e = \tau_v$$

Un mayor nivel de complejidad se alcanza cuando son tres los parámetros distintos de cero. Cuando estos parámetros son α_1, β_1 y β_2 , se tiene el **modelo de Jeffreys**, que tiene dos posibles representaciones que responden al mismo comportamiento, el cual viene dado por la ecuación en donde aparecen dos constantes, λ_M y λ_J .

$$\tau + \lambda_M \dot{\tau} = \eta(\dot{\gamma} + \lambda_J \ddot{\gamma})$$

El siguiente modelo en complejidad es el llamado **modelo de Burgers**, en el cual hay cuatro elementos simples y cuya ecuación constitutiva tiene la forma,



$$\tau + (\lambda_3 + \lambda_4)\dot{\tau} = \lambda_3\lambda_4\ddot{\tau} = (\eta_3 + \eta_4)\dot{\gamma} + (\lambda_4\eta_3 + \lambda_3\eta_4)\ddot{\gamma}$$

en donde aparecen varias constantes de tiempo λ_i . El modelo de Burgers se representa mediante dos pares muelle/amortiguador, uno en serie y otro en paralelo. Este modelo describe ya todas las características básicas de interés en un fluido viscoelástico, aunque pueden establecerse modelos más complejos mediante la combinación de múltiples elementos de Kelvin-Voigt y de Maxwell. En general, los primeros se combinan en serie y los últimos en paralelo.

Los elementos elásticos recogidos en estos modelos representan cualquier sistema de la microestructura del material con capacidad para almacenar energía, que podría encontrarse como energía entálpica o entrópica. Un ejemplo de la primera se produce al estirar un segmento polimérico, mientras que la deformación de un polímero en reposo desde una configuración en ovillo a una expansión de las cadenas, constituye un ejemplo de la segunda. Por otra parte, el movimiento de un cuerpo a través de un líquido continuo tiende a disipar energía y puede modelizarse mediante el amortiguador. En el caso de las suspensiones cerámicas, si éstas son diluidas y están bien dispersas, no se llegará a formar una estructura, por lo que el comportamiento predominante será el del amortiguador. Pero si se forma estructura, como en el caso de suspensiones concentradas o cuando hay una concentración elevada de aditivos en la suspensión, los elementos elásticos pueden alcanzar una gran relevancia.

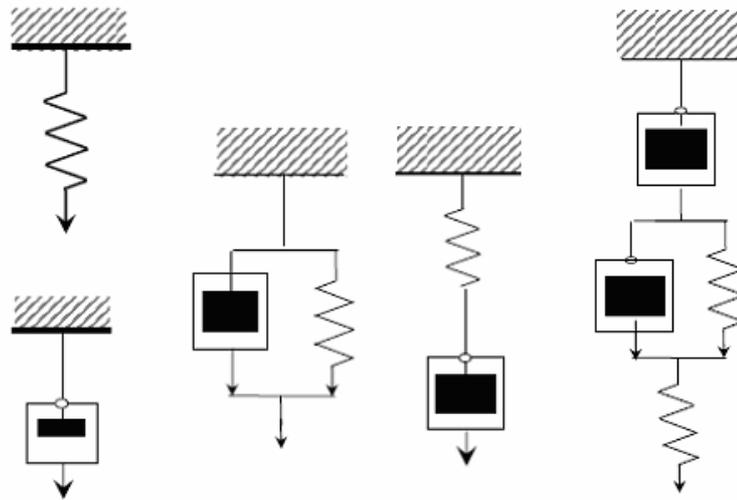


Fig. 4.3 Representación mecánica de diferentes modelos

a) un sólido de Hooke y un líquido newtoniano, b) Kelvin, c) Maxwell y d) Burgers

4.3. Ensayos habituales

4.3.1. Ensayo de fluencia

En el ensayo de fluencia se aplica instantáneamente y durante un cierto tiempo un esfuerzo constante, que se retira repentinamente. Lo que se registra es la deformación producida en la muestra durante el tiempo en el que se ha aplicado el esfuerzo y durante un tiempo adicional, durante el cual se observa la recuperación de la deformación que tiende a alcanzar el estado de equilibrio que tenía antes de aplicar el esfuerzo.

La respuesta de un sólido de Hooke se puede representar de la forma que se muestra en la figura a. Al aplicar un esfuerzo dado instantáneo, el sólido adquiere la máxima deformación en el mismo instante (t_0). Igualmente, al liberar el esfuerzo, la deformación cae a cero instantáneamente (en el tiempo t_1)

En el caso de un líquido newtoniano, figura b, al aplicar un esfuerzo dado, el líquido se deforma instantáneamente con una velocidad de deformación constante. Al



liberar el esfuerzo (en el instante t_1) el líquido mantiene la máxima deformación que había alcanzado durante la aplicación del esfuerzo.

Si se realiza el ensayo de fluencia considerando el modelo de Kelvin – Voigt (muelle y amortiguador en paralelo) se obtiene un comportamiento como el que se ilustra en la figura c. Asimismo, tras liberar el esfuerzo, no se recupera la deformación hasta pasado un tiempo de retardo. Este comportamiento recuerda al de un sólido, puesto que se alcanza una máxima deformación y una recuperación total, pero con elementos de líquido, ya que se necesita un cierto tiempo para que esto suceda.

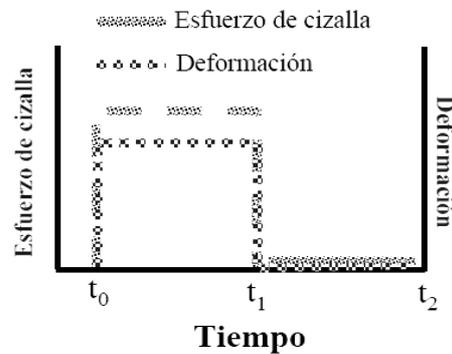


Fig. 4.4 a) Ensayo de fluencia para el sólido de Hooke.



Fig. 4.5 b) Ensayo de fluencia para un líquido newtoniano



Fig. 4.6 c) Ensayo de fluencia en un sólido de Kelvin – Voigt

Asumiendo el modelo de Maxwell (muelle y amortiguador en serie), el comportamiento obtenido es el que se muestra en la figura siguiente. En este caso, el comportamiento es más parecido al de un líquido que al de un sólido (por eso se suele emplear el término fluido de Maxwell). A tiempos muy cortos se produce una respuesta elástica inmediata, mientras que a tiempos muy largos (mayores que el tiempo de relajación) sigue un comportamiento viscoso simple.



Fig. 4.7 d) Ensayo de fluencia de un fluido de Maxwell

Finalmente, se puede representar el caso más complejo, en el que intervienen cuatro constantes, que es el dado por el modelo de Burgers, resultante de la combinación en serie de un elemento de Kelvin – Voigt y uno de Maxwell, que se ilustra esquemáticamente a continuación. Al aplicar el esfuerzo, se produce una deformación elástica instantánea pero después va disminuyendo la velocidad de deformación hasta que, a tiempos largos, se alcanza el flujo estacionario.



De forma análoga, se pueden establecer tres regiones similares para la etapa de recuperación. La cantidad de deformación que se recupera se llama **deformación de cizalla recuperable en flujo estacionario**, $\gamma_r(t')$.

Para valores de esfuerzo no muy altos (límite de viscoelasticidad lineal) la deformación en todo momento es igual a la suma de la deformación recuperable y de la deformación no recuperable, es decir, la debida al flujo viscoso estacionario a la velocidad de cizalla alcanzada en el estado estacionario durante el ensayo de fluencia.

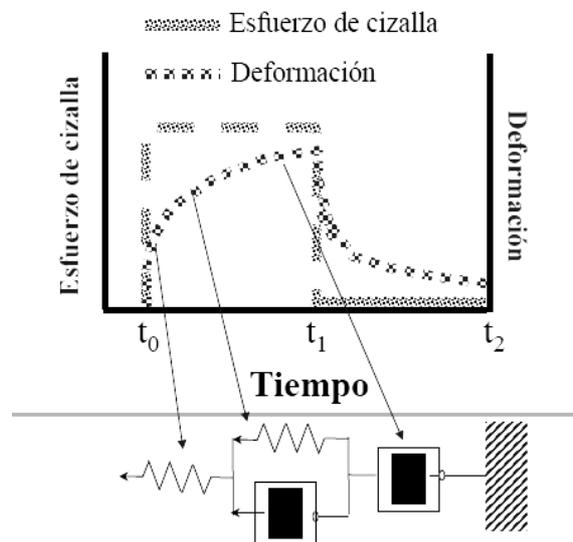


Fig. 4.8 Regiones de un ensayo de fluencia con modelo de Burgers

[H.A.Barnes, "A Handbook of elementary rheology", The University of Wales Aberystwyth, UK, 2000].

Los datos de fluencia se suelen expresar en términos de capacitancia, $J(t)$, definida como

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}$$

donde τ_0 es el valor máximo del esfuerzo aplicado. Según esta ecuación, J tiene unidades de G recíproco, pero en general J no es igual a $1/G$. En la región viscoelástica lineal el régimen lineal hace que los datos de deformación en función del



tiempo a distintos valores de σ_0 coincidan en una sola curva de $J(t)$, como ocurre en las curvas de relajación de esfuerzo. Análogamente, se puede describir una función de capacitancia para la etapa de recuperación, $J_r(t')$.

En la siguiente figura se ilustra la forma general de las curvas de capacitancia obtenidas en ensayos de fluencia, comparadas con las de esfuerzo. Se puede definir una capacitancia de estado estacionario (J_e^0) como la extrapolación de la pendiente límite a un tiempo límite $t=0$. La pendiente es la inversa de la viscosidad a baja velocidad de cizalla (η_0), luego en un régimen de fluencia estacionario se cumple que:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} + \frac{t\dot{\gamma}_\infty}{\tau_0} = J_e^0 + \frac{t}{\eta_0}$$

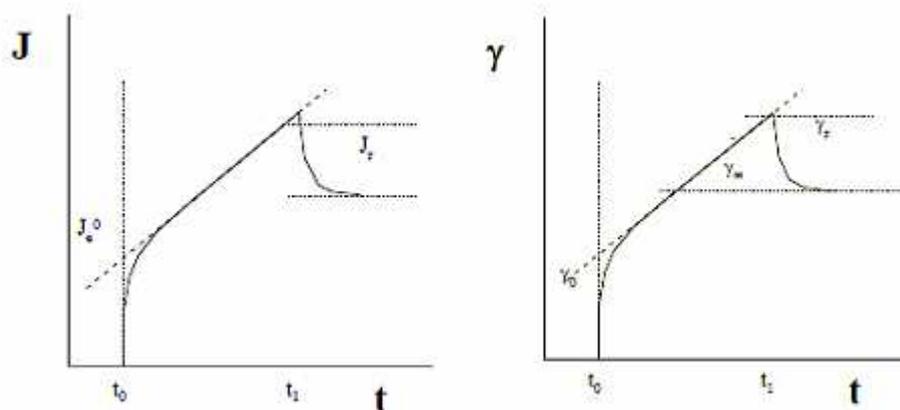


Fig. 4.9 Deformación y capacitancia en función del tiempo

Si se aplica, además el modelo simple de relajación del tiempo, la ecuación de Maxwell se transforma en la ecuación

$$J(t) = \frac{1}{G} + \frac{t}{\eta}$$

que consta de un primer término elástico y un segundo término viscoso.

La curva universal que describe muchos fluidos estructurales y geles adopta la forma indicada a continuación, en donde se emplea escala logarítmica y un intervalo



de tiempos muy amplio. Primero se aprecia una respuesta elástica (pendiente cero), seguida de una región elástica con retardo y, finalmente, predomina el flujo viscoso, en el que la pendiente tiene a 1 a tiempos muy largos.

Las ventajas más destacadas de las medidas de fluencia con respecto a las de flujo controlado por velocidad de cizalla, son que proporciona información acerca de los efectos de memoria.

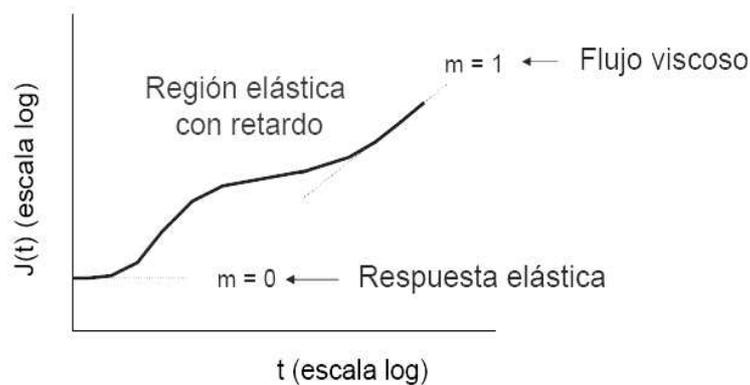


Fig. 4.10 Curva de fluencia típica, escala logarítmica
[Rodrigo Moreno, "Reología de Suspensiones Cerámicas"]

4.3.2. Ensayo de oscilación

Los ensayos dinámicos permiten caracterizar la viscosidad y la elasticidad en función del tiempo de respuesta, relacionando la velocidad angular o frecuencia con el esfuerzo o deformación de oscilación. Es un ensayo de pequeña deformación, muy extendido para evaluar la respuesta de fluidos complejos en la región viscoelástica lineal, a través de la aplicación de una cizalla oscilatoria de baja amplitud.

Al aplicar una deformación sinusoidal (γ), la ecuación que describe la respuesta elástica es:

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



donde γ_0 es la deformación máxima, ω la velocidad angular $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ y t el tiempo. Esta ecuación define la función de esfuerzo que, para un sólido ideal, sería de la forma:

$$\tau = G\gamma_0 \text{sen}(\omega \cdot t)$$

Según estas ecuaciones, la deformación y el esfuerzo están en fase. Sin embargo, la respuesta de un fluido ideal (viscosa) viene dada por:

$$\tau = \eta\dot{\gamma} = \eta\omega\gamma_0 \cos(\omega \cdot t)$$

en donde la deformación y el esfuerzo están desfasados en un ángulo $\delta = 90^\circ$, por lo que se puede reescribir la ecuación anterior de la forma:

$$\tau = \eta\omega\gamma_0 \text{sen}(\omega \cdot t + \delta)$$

Un fluido viscoelástico vendrá, pues, caracterizado por un ángulo de fase intermedio entre 0° (elástico) y 90° (viscoso). En una medida dinámica en modo CR la deformación va asignada a una amplitud y una velocidad angular. El esfuerzo resultante (τ) se mide con la amplitud del esfuerzo (τ_0) y el ángulo de fase (δ):

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega \cdot t + \delta)$$

En reología se suele utilizar el término "módulo complejo" (G^*), que viene dado por:

$$G^* = \tau_0 / \gamma_0$$

que representa la resistencia total de una sustancia al esfuerzo aplicado. Como G^* y δ dependen de la frecuencia, es preciso realizar un barrido de frecuencias para



determinar la región de viscoelasticidad lineal, en la cual la viscosidad y la elasticidad no cambian al aumentar la amplitud de esfuerzo.

Esto hace que las medidas dinámicas requieran tiempos de ensayo prolongados, a veces de hasta varias horas, frente a los escasos minutos normalmente empleados para obtener una curva de flujo. Sin embargo, la información que proporcionan dichas medidas es muy superior y más precisa, ya que los tiempos prolongados hacen posible la evaluación de la muestra sin cambios bruscos.

A continuación se representan las distintas funciones, mostrándose las dos ondas sinusoidales del esfuerzo.

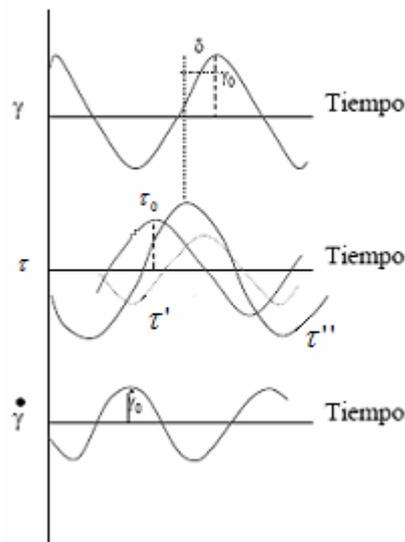


Fig. 4.11 Funciones sinusoidales resultantes del flujo oscilatorio con las componentes del esfuerzo en fase y fuera de fase. [C.W. Macosko, "Rheology. Principles, measurements, and applications", VCH Publ., New York, EEUU, 1994].

Haciendo uso de la trigonometría, se puede establecer que

$$\tan \delta = \frac{\tau_0''}{\tau_0'}$$



Donde $\tan \delta$ se denomina **tangente de pérdida**. Esta descomposición sugiere dos módulos dinámicos, relacionados con el ángulo de fase. Así, tenemos

$$G' = \frac{\tau_0'}{\gamma_0}$$

que sería un módulo en fase, y

$$G'' = \frac{\tau_0''}{\gamma_0}$$

que es un módulo fuera de fase.

Por lo tanto, se puede describir de la forma

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

La notación anterior tiene su origen en los número imaginarios, de donde sabemos que

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \operatorname{sen} \theta$$

siendo $i = \sqrt{-1}$.

Así pues, se puede definir un **módulo complejo** G^* , constituido por una parte real G' y una parte imaginaria, G'' , es decir,

$$G^* = G' + iG''$$

o lo que es igual,

$$\tau = G' \gamma_0 \operatorname{sen}(\omega \cdot t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega \cdot t)$$



y las ecuaciones que definen cada uno de los componentes son:

$$G' = G^* \cos \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta$$

$$G'' = G^* \sin \delta = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

donde G' se denomina **módulo elástico** o **módulo de almacenamiento** porque indica que la energía suministrada por el esfuerzo es temporalmente almacenada durante el ensayo, pero ésta puede ser recuperada una vez liberado el esfuerzo, esto es, hay recuperación elástica. Por otra parte, el módulo G'' se denomina **módulo de pérdida**, debido a que este término va asociado a la energía que ha sido utilizada para iniciar el flujo y se pierde irreversiblemente por su transformación en forma de calor.

Cuando se llevan a cabo ensayos de oscilación en reómetros rotacionales, la placa o cono utilizado como sensor de medición, no gira continuamente en una dirección, sino que el giro es alternado en uno y otro sentido. Esto genera una curva de rotación sinusoidal dependiente del tiempo con un ángulo pequeño, φ , como se muestra después. Por otra parte, la muestra situada en la ranura de medición es sometida a una deformación sinusoidal, causando esfuerzos de resistencia que siguen un patrón similar al introducido en la medición. Por lo tanto, la amplitud resultante está relacionada con la naturaleza de la muestra ensayada. Por convención, para situarse realmente en la región viscoelástica lineal, la desviación del ángulo del rotor no debe exceder más de un 1° .

Otro modo de visualizar estos ensayos es en términos de velocidad de deformación sinusoidal, lo que requiere la definición de una función del material de viscosidad dinámica. Aunque, intuitivamente, parece más apropiada para líquidos, en realidad arroja resultados similares que los obtenidos con la deformación y ambas



están relacionadas, dado que la velocidad de deformación es la derivada de la deformación con respecto al tiempo,

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos \omega \cdot t = \dot{\gamma}_0 \cos \omega \cdot t$$

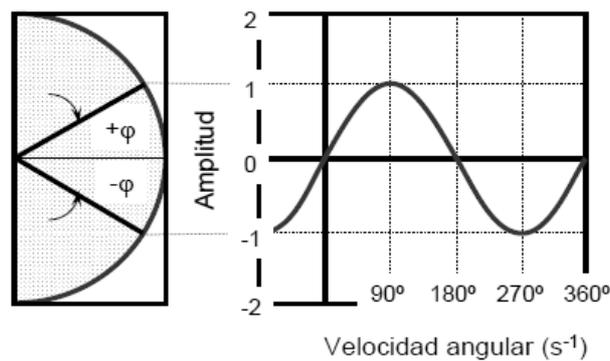


Fig. 4.12 Esquema esfuerzos oscilatorios en zona de viscoelasticidad lineal

[ThermoHaake GmbH, Alemania].

Como en el caso anterior, se puede descomponer el esfuerzo en dos componentes, uno en fase con la velocidad de deformación y otro fuera de fase.

Teniendo en cuenta que la viscosidad aparece como coeficiente de proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación, se puede definir una **viscosidad compleja** η^* , tal que

$$\eta^* = \eta' - i\eta''$$

cuyos componentes real e imaginario se pueden expresar como

$$\eta' = \frac{\tau_0''}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega}$$



$$\eta'' = \frac{\tau_0'}{\dot{\gamma}} = \frac{G'}{\omega}$$

donde η' recibe el nombre de **viscosidad dinámica**, mientras que η'' no recibe ningún nombre específico.

Existen otros métodos para caracterizar el comportamiento viscoelástico lineal, como por ejemplo, definiendo también una **capacitancia compleja**, J^* que en flujo oscilatorio, vendrá dada por

$$J^* = J' - iJ''$$

la cual está relacionada con el módulo complejo mediante

$$J^* = \frac{1}{G'}$$

si bien los componentes no siguen esa relación, es decir, $J' \neq 1/G'$ y $J'' \neq 1/G''$. Por similitud con los módulos elástico y viscoso o de pérdida, los componentes J' y J'' se denominan **capacitancia elástica** y **capacitancia de pérdida**.

En el cuadro siguiente se resumen las distintas funciones del material para flujo oscilatorio de baja amplitud en términos de los módulos elástico y viscoso. Sin embargo, hay que tener en cuenta que ninguno de los parámetros derivados proporciona información adicional con respecto a la suministrada por lo que éstos son los parámetros normalmente empleados como referencia.



| Función | Definición |
|--------------------------------------|--|
| Módulo complejo | $G^* = G' + iG''$ |
| Tangente de pérdida | $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$ |
| Viscosidad compleja | $\eta^* = \eta' - i\eta''$ |
| Viscosidad dinámica | $\eta' = \frac{G''}{\omega}$ |
| Componente fuera de fase de η^* | $\eta'' = \frac{G'}{\omega}$ |
| Capacitancia compleja | $J^* = \frac{1}{G^*} \quad J^* = J' - iJ''$ |
| Capacitancia de almacenamiento | $J' = \frac{1/G'}{1 + \tan^2 \delta}$ |
| Capacitancia de pérdida | $J'' = \frac{1/G''}{1 + (\tan^2 \delta)^{-1}}$ |

Funciones del material para cizalla oscilatoria

4.4. Modelos mecánicos

Si se somete a oscilación una sustancia elástica pura (muelle ideal), el ángulo de fase es igual a 0° , y por consiguiente, $G' = G^*$ y $G'' = 0$. Si se hace oscilar una sustancia puramente viscosa (amortiguador ideal), el ángulo de fase es igual a 90° , y por tanto $G' = 0$ y $G'' = G^*$. Uno y otro caso hacen nuevamente referencia a los



modelo mecánicos de sólido elástico de Hooke y líquido newtoniano, respectivamente, y como tales, pueden ser representados acudiendo, una vez más, a los diagramas de muelles y amortiguadores.

Sin embargo, las ecuaciones anteriores definen a los materiales situados en los extremos del comportamiento reológico, elásticos o viscosos puros. Los materiales o fluidos viscoelásticos estará ubicados en el intervalo de ángulos de fase, δ , comprendidos entre 0° y 90° .



Fig. 4.13 Representación de modelos de sólido elástico, líquido viscoso y material viscoelástico .

[ThermoHaake GmbH, Alemania].

La respuesta de la combinación más simple de un muelle y un amortiguador en serie (modelo de Maxwell) produce un comportamiento mucho más complejo en un cierto intervalo de frecuencias, que se puede expresar matemáticamente con las ecuaciones,

$$G'' = \frac{\eta\omega}{1 + (\omega\lambda)^2}$$



$$G' = \frac{G(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2}$$

donde $\lambda = \eta / G$ es el tiempo de relajación.

Es importante notar que tanto el módulo complejo como el ángulo de fase son dependientes de la frecuencia. Por lo tanto, para obtener el comportamiento viscoelástico del material a ensayar es necesario mantener fijo el esfuerzo y efectuar el ensayo en un intervalo de frecuencias. Esto da como resultado sendas curvas de G^* y δ frente a la frecuencia. Un descenso de la última indica una disminución del comportamiento viscoso y un aumento del comportamiento elástico. La forma típica del comportamiento de Maxwell en un ensayo oscilatorio se representa después.

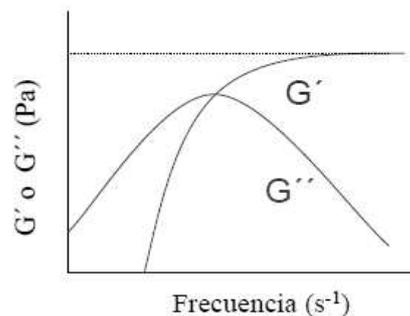


Fig. 4.14 Comportamiento de Maxwell típico en ensayos de oscilación (escala log/log)

A muy baja frecuencia se aprecia que G'' es mucho mayor que G' , por lo que predomina el comportamiento viscoso de un líquido. Al aumentar la frecuencia, las curvas de G' y G'' se cruzan y empieza a dominar el comportamiento elástico típico de un sólido. El valor que determina qué tipo de comportamiento es más significativo es la frecuencia (ω) en relación al tiempo de relajación (λ). Así, se puede definir un número de Deborah, como $\omega\lambda$. Si este valor es bajo, la respuesta es la de un líquido y viceversa. Para el modelo de Maxwell se cumple que



$$\frac{\eta'}{\eta} + \frac{G'}{G} = 1 \Rightarrow \eta' = \eta - \lambda G'$$

Es decir, si los datos siguen el modelo de Maxwell se observa una relación lineal entre η' y G' .

Por otro lado, el modelo de Kelvin – Voigt es más simple, ya que $G' = G$ y $G'' = \eta\omega$ (es decir, $\eta' = \eta$).

4.5. Datos experimentales

En las medidas dinámicas se mide la respuesta del material a una cizalla de oscilación a baja amplitud, lo que supone una ligera perturbación de la estructura con respecto a la que tenía en reposo, pero no su destrucción. Por lo tanto, la respuesta está íntimamente relacionada con la estructura de la suspensión, lo que permite correlacionar la medida de propiedades reológicas con los potenciales de interacción entre partículas.

La región viscoelástica lineal está definida por el rango de esfuerzos en el cual G^* permanece constante y no depende de otros parámetros reológicos, como puedan ser el esfuerzo o la deformación. Las ecuaciones que cuantifican la viscoelasticidad lineal son ecuaciones diferenciales lineales y los coeficientes de los diferenciales dependientes del tiempo son constantes. Esto significa que los valores de sólo dependen del material (o suspensión). Más allá de la región viscoelástica lineal, mayores amplitudes (mayores esfuerzos) suponen desviaciones no acumulativas de los datos medidos. Bajo estas condiciones la muestra es deformada hasta el punto en el que los enlaces temporales entre las moléculas o agregados son destruidos, entrando en la zona de flujo.

Por esta razón, la medida del comportamiento viscoelástico de un material se suele realizar en dos etapas. En una primera etapa se procede a la determinación de la



región viscoelástica lineal. Una vez hecho esto, se determina la variación de los módulos viscoelásticos en función de la frecuencia en condiciones que aseguran que los ensayos se están llevando a cabo en la región viscoelástica lineal.

Para la determinación del límite entre la región lineal y no lineal del rango viscoelástico es necesario llevar a cabo ensayos dinámicos a un valor determinado de frecuencia haciendo un barrido de esfuerzo o amplitud (deformación). De esta manera, la amplitud aumenta de manera automática, siempre y cuando los datos adquiridos sean suficientes para llevar a cabo una buena correlación entre la deformación y el esfuerzo. Por consiguiente, se obtiene una curva de G^* frente a amplitud, o esfuerzo, en el cual se puede observar claramente si la muestra presenta, o no, región elástica. Además, en este tipo de gráficos se observa que G' normalmente decrece con mayor rapidez que G'' , el cual puede aumentar antes de disminuir.

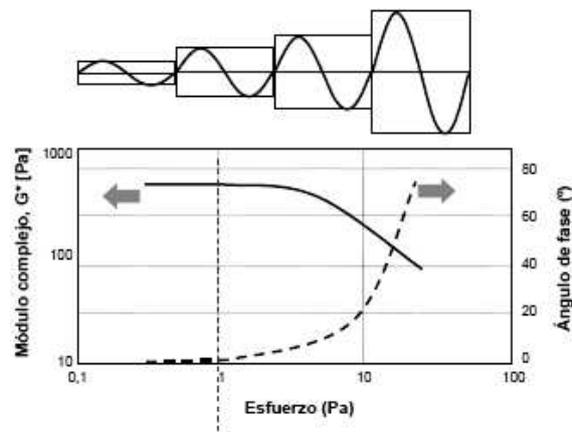


Fig. 4.15 Barrido de esfuerzo para determinar la zona viscoelástica lineal
[ThermoHaake GmbH, Alemania].

Por ejemplo, en suspensiones cerámicas la determinación de la zona viscoelástica lineal es de gran importancia, ya que los esfuerzos introducidos están directamente relacionados con las condiciones de estabilización de las suspensiones. Una vez establecida la zona lineal, se procede a un segundo tipo de ensayo: el barrido de frecuencia. En este caso, se aplica un esfuerzo o deformación constante (dentro de la región lineal) y se estudia la respuesta del material en un intervalo de frecuencias, lo



que permite representar los módulos elástico y viscoso o el ángulo de fase en función de la frecuencia, como se ilustra.

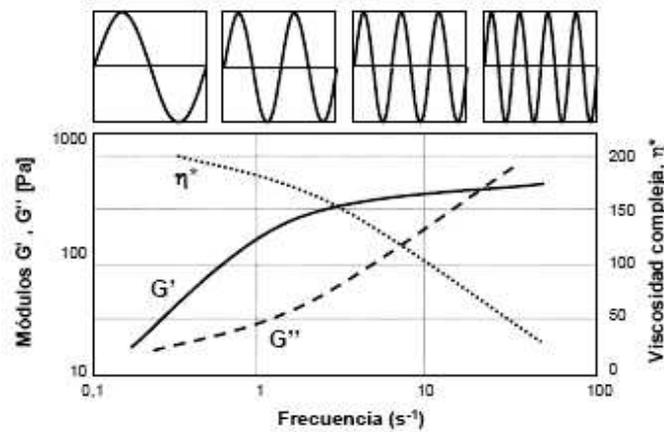


Fig. 4.16 Respuesta del material en ensayo de barrido de frecuencia.

[ThermoHaake GmbH, Alemania].

La versatilidad de los equipos actuales permite realizar medidas de oscilación con relativa facilidad y precisión. Esto ha llevado a realizar este tipo de medidas incluso para efectuar determinaciones simples que pueden realizarse por métodos mucho más rápidos y directos.

En definitiva, una caracterización minuciosa de la respuesta viscoelástica de un material exige tiempos de medida muy largos. Esto es factible en otros productos, como son algunas emulsiones empleadas en la industria alimentaria (leches, mayonesas, cremas, etc.) en la que se mantiene la estabilidad del producto durante tiempos largos. Sin embargo, en suspensiones concentradas, las partículas tienden a interactuar y a formar agregados, lo que produce heterogeneidad en la muestra, e incluso, fenómenos de sedimentación. Además, en un reómetro dotado de sistemas de medida cono-placa o placa-placa, el volumen de muestra es muy pequeño (del orden de pocos mililitros) y la superficie del rotor y del vaso de medición es grande, lo que conduce a la adhesión de suspensión, por una parte, unido a una tendencia significativa a la evaporación y el secado, por otra.



5. REÓMETRO

5.1. Antecedentes: el viscosímetro

Los viscosímetros sirven para estudiar las propiedades de flujo de un fluido, realiza medidas de viscosidad, por tanto se los puede considerar como un tipo de reómetro, la medida se puede realizar a temperatura ambiente o a distintas temperaturas según sea el equipo.

Tienen ciertas limitaciones tales como que la medida debe ser en régimen laminar, el turbulento provocaría demasiada incertidumbre en la medida, en el caso en que la muestra presente comportamiento elástico la medida no será fiable ya que el viscosímetro no es capaz de medir la componente elástica (no son aplicables en sustancias viscoelásticas), ni tampoco parámetros como la viscosidad compleja η^* , módulo elástico G' , módulo viscoso G'' ; además las medidas suelen ser relativas (comparadas con un sistema de referencia) ...

Por todos estos motivos si se presenta alguna de estas limitaciones para realizar unas medidas precisas y representativas es conveniente usar un reómetro. Existen diferentes tipos de viscosímetros, se describen brevemente a continuación algunos de los más representativos:

-viscosímetros capilares

Los viscosímetros capilares consisten en un tubo capilar calibrado, a través del cual pasa un líquido a una temperatura controlada en un tiempo específico, dependiendo del tiempo que el fluido tarda en recorrer el capilar se determina la viscosidad.

Características principales: Son fáciles de manejar y su uso está muy extendido, la medida es en condiciones de cizalla estacionaria, se evita la evaporación del disolvente, presenta similitudes con procesos como la extrusión...

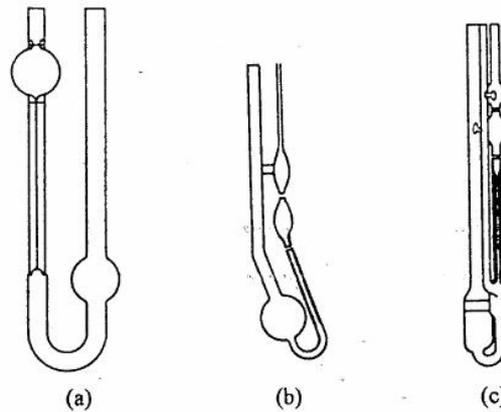


Fig. 5.1 Viscosímetros capilares

a) Ostwald b) Cannon – Fenske c) Ubbelohde

-viscosímetro rotacionales

El funcionamiento de un viscosímetro rotacional se basa en la resistencia a la torsión que ofrece un líquido al giro de un husillo de características conocidas, sumergido en el líquido.

El cilindro o disco (husillo) giratorio, está acoplado con un muelle al árbol motor que gira a una velocidad determinada. El ángulo de desviación del eje se mide electrónicamente dando la medida de torsión.

Los cálculos realizados dentro de los viscosímetros a partir de las medidas de la fuerza de torsión. De la velocidad del eje y de sus características, dan una lectura directa de la viscosidad en centipoises (mPas).

Los viscosímetros disponen de una serie de varios tipos de husillos y de una extensa gama de velocidades, proporcionando así una gran capacidad de medida de la viscosidad. Para cualquier líquido de viscosidad determinada, la resistencia al avance aumenta proporcionalmente a la velocidad de rotación del husillo o al tamaño del mismo.



Fig. 5.2 Viscosímetro rotacional Brookfield

5.2. Tipos de reómetro

Hay diversas formas de clasificar un reómetro, se proponen varios grandes grupos de los que un reómetro puede formar parte:

5.2.1. CS (Controlled Stress): esfuerzo controlado.

En este tipo de reómetros se fija un determinado esfuerzo (el par que ejercerá el rotor sobre la muestra) y se mide la velocidad de cizalla correspondiente a dicho par.

Siempre es mejor utilizar un reómetro CS para evaluar procesos controlados por el esfuerzo, como por ejemplo procesos en los que vaya a haber una compresión de la muestra, ó que las condiciones de flujo sean generadas por las fuerzas de gravitación (F_g), sedimentación, goteo en pinturas...

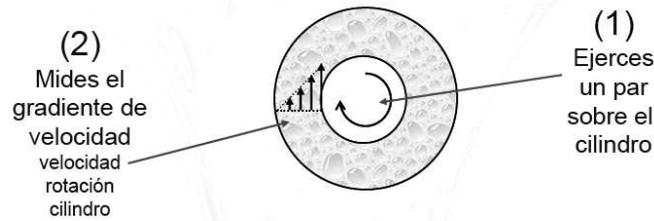


Fig. 5.3 Esquema de cilindro conectado a reómetro CS

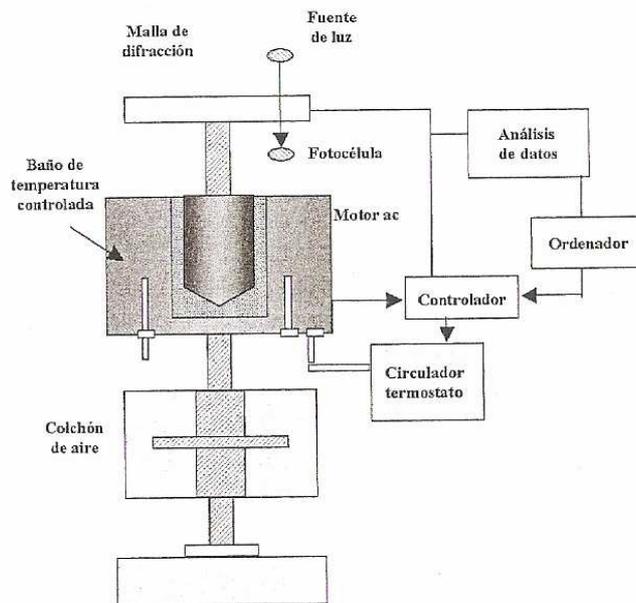


Fig. 5.4 Esquema general que muestra las partes de un reómetro CS

5.2.2. CR (Controlled Rate): velocidad controlada

En este tipo de reómetros se fija una velocidad de cizalla y se mide el esfuerzo que ésta supone sobre el torque.

Siempre es mejor utilizar un reómetro CR para evaluar procesos controlados por la velocidad de cizalla, por ejemplo en condiciones de flujo que están impuestas por medios externos, como bombas, mezcladoras, pulverización etc.

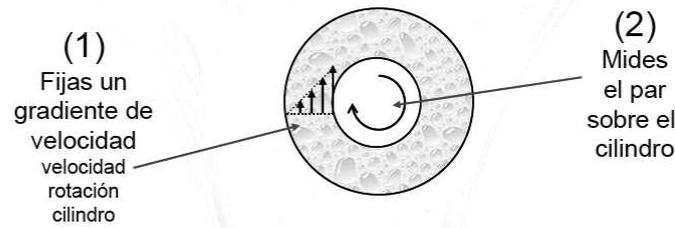


Fig. 5.5 Esquema de cilindro conectado a reómetro CR

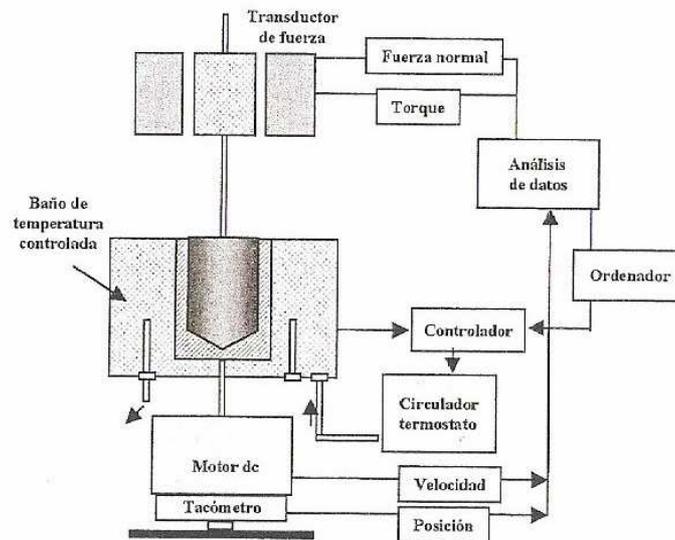


Fig. 5.6 Esquema general de partes de un reómetro CR

5.2.3. Reómetro oscilatorio

Un reómetro con esta característica funciona mediante la aplicación de una deformación que varía sinusoidalmente, por lo que no genera información sobre velocidad de corte sino que da información sobre la frecuencia en términos de radianes por segundo.

El reómetro mide la resistencia a la oscilación y el desfase de dicha resistencia. Como se explicará en el apartado de teoría de viscoelasticidad un sólido elástico perfecto no presenta desfase, mientras que un líquido viscoso perfecto presenta un desfase de 90° , los materiales en general presentarán un ángulo de fase entre 0 y 90 grados.



El ordenador conectado con el reómetro puede calificar la naturaleza viscosa, conocida como módulo viscoso (G') y la naturaleza del gel, conocido como módulo elástico ó elasticidad (G''). El instrumento también determina la suma vectorial de estos dos componentes, la cual se denomina viscosidad compleja.

5.2.4. Reómetro rotacional.

En este tipo de reómetros la geometría unida al eje gira, cono, cilindro..., en un único sentido, la manera en que este giro se produce dependerá además si el reómetro es de tipo CS, CR ó que posea ambas posibilidades.

Según como se produce el movimiento relativo a las partes que componen el sensor de medida se puede hablar de dos sistemas: el sistema Searle, en el que la pieza interior gira y la exterior está en reposo y el sistema Couette, en el que la pieza exterior es la que gira. El sistema más usado es el Searle.

Con este tipo de reómetros se evalúan, curvas de flujo, de viscosidad y además es posible obtener datos como el punto de flujo, la tixotropía, etc.

5.2.5. Reómetro elongacional

Muchos métodos de procesado industriales, como extrusión inyección o llenado, someten al material a un flujo extensional; la mayoría de los materiales ofrecen una respuesta muy diferente en flujo extensional comparada con su respuesta en flujo de cizalla.

El estrechamiento y posterior rotura de filamentos formados a consecuencia de una extensión ofrece una valiosa información acerca de las propiedades físicas del material. Este análisis ofrece una determinación rápida de parámetros como la viscosidad, tensión superficial, elasticidad y límite de fluidez.



El comportamiento extensional es relevante para conocer la procesabilidad, dureza, tiempo de ruptura, tiempo de relajación...

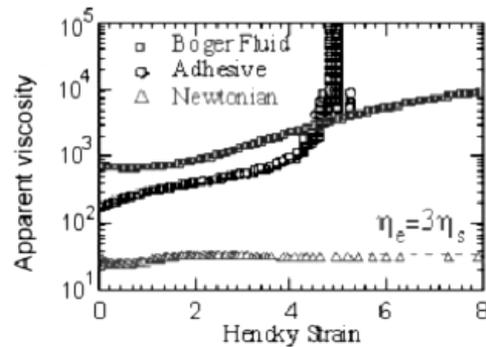


Fig. 5.7 Ensayo con reómetro elongacional
viscosidad aparente vs. Deformación de Hencky

5.2.6. Reómetro capilar

La principal función de este reómetro es evaluar el comportamiento de inyección de plásticos; consta de un cilindro calefactado en cuyo extremo existe un pequeño capilar a través del cual se extruye el plástico fundido.

Se realizan medidas de la presión y la velocidad de corte para obtener datos de viscosidad.

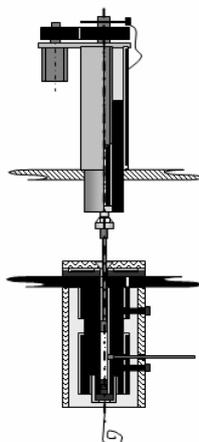


Fig. 5.8 Reómetro capilar

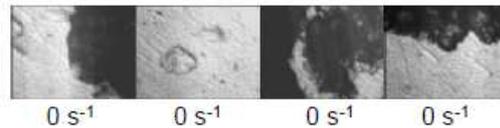


5.2.7. Reoscopio

El reoscopio es un reómetro que posee un microscopio para tener un mayor conocimiento de los cambios que se pueden producir en la estructura del material.

Su aplicación principal se centra en el desarrollo de productos farmacéuticos y cosmética fina. En el ejemplo siguiente se muestran fotografías tomadas con un reoscopio a una crema de peeling al aplicarle una cizalla durante diferentes tiempos:

Estado inicial:



Estado a diferentes tiempos de cizalla:

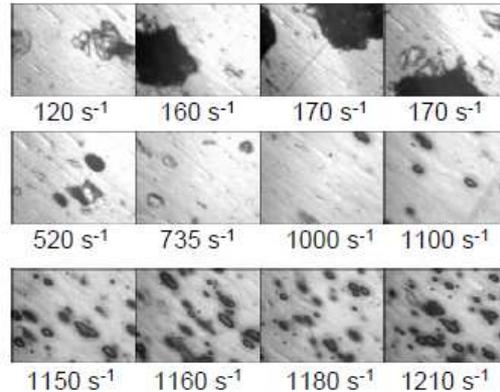


Fig. 5.9 Imagen reoscopio

5.2.7.1. Reómetros comerciales

A continuación se muestra una tabla con marcas comerciales de reómetro, modelo de reómetro y tipo de reómetro:



| Normal Force (to give N_1)* | Oscillation (to give G' , G'') | Controlled Stress (to give $J(t)$) |
|---------------------------------------|---|---|
| Bohlin - CVO 50/120 | Bohlin - CS, CVO 50/120, DSR CSR | Bohlin - CS, CVO 50/120, DSR CSR, CVR |
| - | - | Brookfield - RSCPS |
| Haake - RT20, RS75/150 | Haake - RheoWave 1, RS 75/150 | Haake - RS1, RS 75/150 |
| Physica - UDS 200 | Physica - DSR 4000 UDS 200 | Physica - DSR 4000 UDS 200 |
| Reologica - STRESSTECH/HR | Reologica - STRESSTECH/HR | Reologica - STRESSTECH/HR VISCOTECH |
| Rheometrics - ARES SR 2000/5000 | Rheometrics - SR5/2000/5000 ARES | Rheometrics - SR5/ 2000/5000 ARES (controlled-rate instrument using feed back) |
| TA(Carri-med) - AR1000N | TA(Carri-med) - AR 1000 CSL ² 500 | TA(Carri-med) - AR 1000 CSL ² 500 |

5.2.8. El reómetro Haake Reo Stress 1

El HAAKE RheoStress 1 tiene excelentes posibilidades de utilización, se consiguen gracias al uso de un cojinete de aire de 4ª generación, este cojinete de aire hace que el torque esté suspendido y no haya rozamiento, disminuye la incertidumbre en la medida, y a la tecnología “Digital Signal Processor” (DSP).

Además, el sistema de control digital utilizado en el HAAKE RheoStress 1 permite todo tipo de medidas en modos CS (control de esfuerzo), CR (control de velocidad) y CD (control de deformación) tanto en ensayos rotacionales como oscilatorios. Gracias a estos sistemas se puede medir y analizar la estructura reológica de los materiales con gran precisión. Además, al tratarse de un reómetro absoluto los valores de viscosidad obtenidos son totalmente independientes del sistema de medición utilizado. Posee además un dispositivo de control de temperatura.



Cabe destacar que el Haake RheoStress tiene un “sustentador automático” que consigue unas medidas reproducibles y exactas independientemente de la geometría escogida, la elección de una correcta geometría para determinar cada muestra es crítica pero gracias a este control se consigue independencia entre buena medida y geometría.

| Especificaciones técnicas HAAKE RheoStress 1 | |
|---|---------------------------|
| Resolución angular (μrad) | 0,3 |
| Velocidad rotacional modo CR (rpm) | 0,025-1200 |
| Velocidad rotacional modo CS (rpm) | 0,001-1200 |
| Par motor (mN·m) | 0,0005-100 |
| Frecuencia de oscilación (Hz) | 0,00001-100 |
| Multionda (Hz) | 0,01-10 |
| Ángulo de giro ($^{\circ}$) | 360 |
| Tipo de cojinete | aéreo |
| Tipo de motor | Motor de copa de arrastre |

El reómetro está conectado a un baño de refrigeración para controlar la temperatura que consta de un termostato HAAKE DC30, que es una unidad digital con RS 232C con una potencia calefactora de 2 kW y un rango de temperaturas de -30° a 80°C para un baño de agua destilada y 0° a 150°C para un baño de agua destilada y agua.



Fig. 5.10 Fotografía del HAAKE Rheo Stress 1



La geometría usada comúnmente en este reómetro es la de cono- cono, cada cono tiene un diámetro de 60mm y un ángulo de 1°.

| Sensores más representativos | | |
|--|-----------------------------|----------------------|
| Sensor | $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] | η [mPa·s] |
| Cilindro \varnothing 34 mm, ISO 3219 Z34 DIN | 0,03 – 1500 | $1 - 2,8 \cdot 10^7$ |
| Cilindro \varnothing 20 mm, ISO 3219 Z20 DIN | 0,03 – 1500 | $1 - 1,5 \cdot 10^8$ |
| Cono \varnothing 60 mm, 1° angle C60/1 | 0,15 – 7200 | $1 - 1,2 \cdot 10^7$ |
| Cono \varnothing 35 mm, 1° angle C35/1 | 0,15 – 7200 | $1 - 5,9 \cdot 10^7$ |
| Plato \varnothing 60 mm, PP60 | 0,079 – 3800 | $1 - 3,0 \cdot 10^7$ |
| Plato \varnothing 35 mm, PP35 | 0,046 – 2200 | $1 - 2,6 \cdot 10^8$ |



Fig. 5.11 Geometrías para el HAAKE Rheo Stress 1

5.2.9. Sensores

Para realizar las medidas se unen al rotor piezas de diferentes geometrías, de la geometría dependerá obtener buenas medidas, por lo que será interesante conocer que geometría está indicada para una sustancia con determinadas cualidades. Hay cuatro grupos de posibles geometrías: sensor cilíndrico, placa-cono, placa-placa y cono-cono.



5.2.9.1. Sensores cilíndricos:

Están indicados para líquidos con baja viscosidad por la gran superficie del rotor, funcionan bajo el sistema Searle, el fluido se encuentra confinado entre dos cilindros, uno exterior fijo y otro interior que rota a una determinada velocidad angular. Entre los cilindros hay una gran superficie lo que hará que se consigan medidas más precisas.

El gradiente de velocidad y el esfuerzo de cizalla cambia con la posición del fluido en espacio entre cilindros, a medida que aumenta la relación entre radios la incertidumbre de la medida es mayor debido a que el perfil de velocidades no es lineal, este efecto se acentúa a medida que el fluido se aleja del comportamiento newtoniano.

Limitaciones: fluidos con alta viscosidad, existencia de partículas, necesario un gran volumen de muestra para el ensayo, velocidad limitada por el rebose de la muestra por inercia.

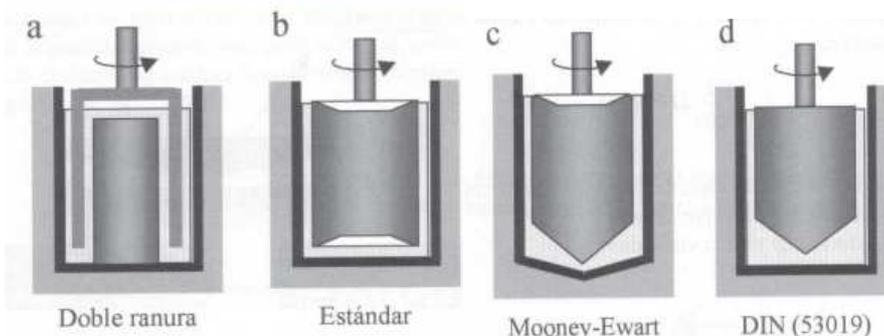


Fig. 5.12 Diferentes sistemas cilíndricos de medida

5.2.9.2. Cono – Placa

Este tipo de geometría se emplea para sustancias de viscosidad media, es fácil de limpiar y se pueden realizar ensayos a altas velocidades de cizalla. En este caso el cono es la parte que rota sobre la placa, tiene un ángulo de 1° a 4° ; el ángulo es tal que la velocidad en la ranura sea la misma en cualquier punto.



Las ventajas con respecto a los cilindros concéntricos son las siguientes: se requiere un menor volumen de muestra, la viscosidad puede ser mayor, la velocidad no está limitada por la inercia, permite un intervalo de temperaturas muy amplio...

Limitaciones: sustancias sin partículas ya que las partículas, sobretodo si son gruesas, tienden ir a la zona de mayor anchura de la rendija, solo se atempera la placa (el rotor no), medidas menos exactas porque la superficie de cizalla es menor.

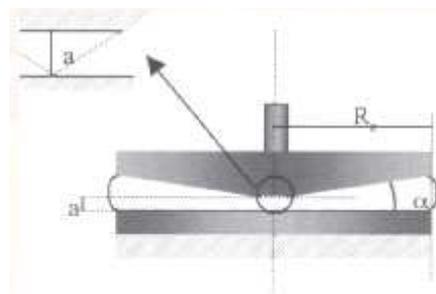


Fig. 5.13 Sistema de medida Cono-Placa

5.2.9.3. Placa – Placa

El uso más extendido de esta geometría es el de realizar mediciones dinámicas (oscilación) y análisis de materiales no homogéneos (partículas, fibras).

En esta geometría una de las placas gira y la otra está estacionaria, a diferencia del sistema cono-placa el flujo entre las placas no es homogéneo, varía con el radio por lo que la deformación a la que está sometida el fluido es nula en el centro y máxima en el borde de la placa. Este sensor es adecuado para sustancias muy viscosas y para realizar medidas de propiedades viscoelásticas.

Limitaciones: hay que realizar correcciones a la medida de la velocidad de cizallam difícil atemperación porque solo una de las placas está calefactada.

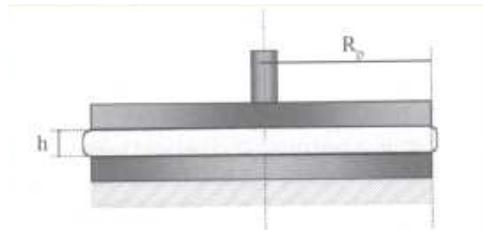


Fig. 5.14 Sistema de medida placa-placa

5.2.9.4. Cono – Cono

Este tipo de sensor está constituido por una cavidad cilíndrica estacionaria y un rotor en forma de doble cono, la forma del doble cono permite actuar al rotor de forma distinta en función del llenado. Cuando la medida se realiza como doble cono las características de este sensor son muy semejantes a las de la geometría placa-placa. La principal limitación de este sensor es que es poco conocido.

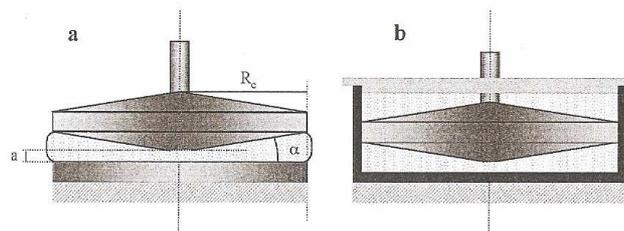


Fig. 5.15 Sensor doble cono

- a) comportamiento como cono-placa:lleno hasta el eje de los conos. b) comportamiento como doble cono.



6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. Ensayos rotacionales

6.1.1. Caracterización

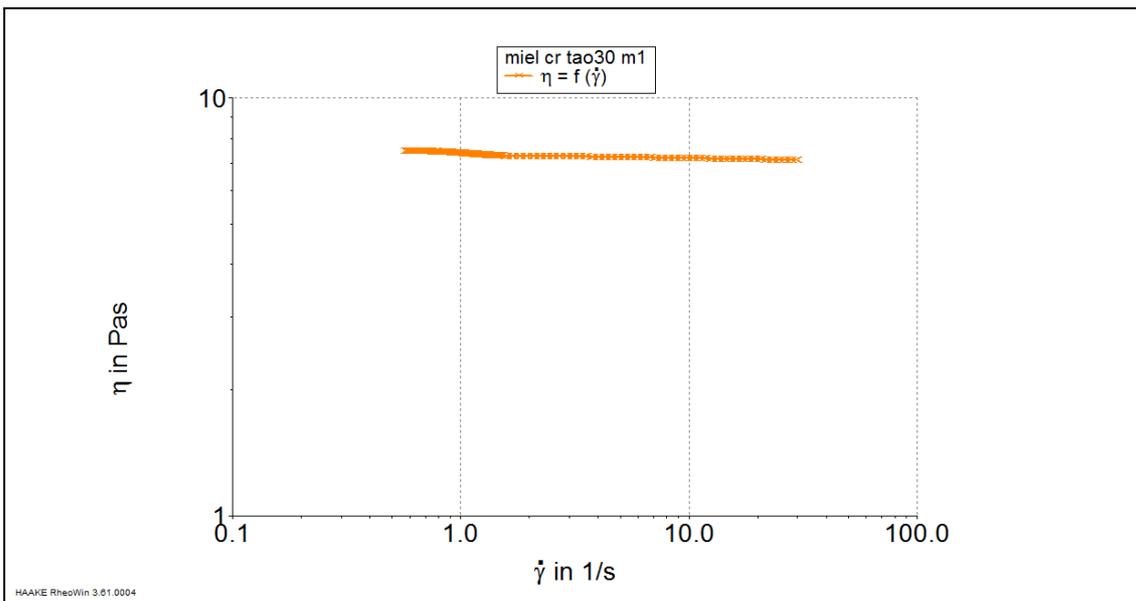
En los ejemplos de caracterización de fluidos se emplean muestras con diferente comportamiento, se usa miel en el ensayo 1 y una suspensión concentrada de Bi2212 al 75% en peso en etanol en el ensayo 2.

Para realizar estos ensayos no es necesario conocer previamente ningún parámetro, si que hay que tener en cuenta que dependiendo de la muestra (por ejemplo si es muy acuosa) no es conveniente aplicarle una velocidad de corte elevada ya que esto puede provocar un sobregiro en el par motor y dar lugar a un error y ausencia de medición en el reómetro.

La representación de este tipo de ensayos suele ser la de la curva de flujo (τ vs. $\dot{\gamma}$) ó la curva de viscosidad (η vs. $\dot{\gamma}$), de esta manera se puede observar la variación de esfuerzo con la velocidad de corte ó la viscosidad con la velocidad de corte, así se podrá evaluar si se presenta comportamiento fluidificante, espesante, si es un fluido newtoniano, dilatante, plástico...

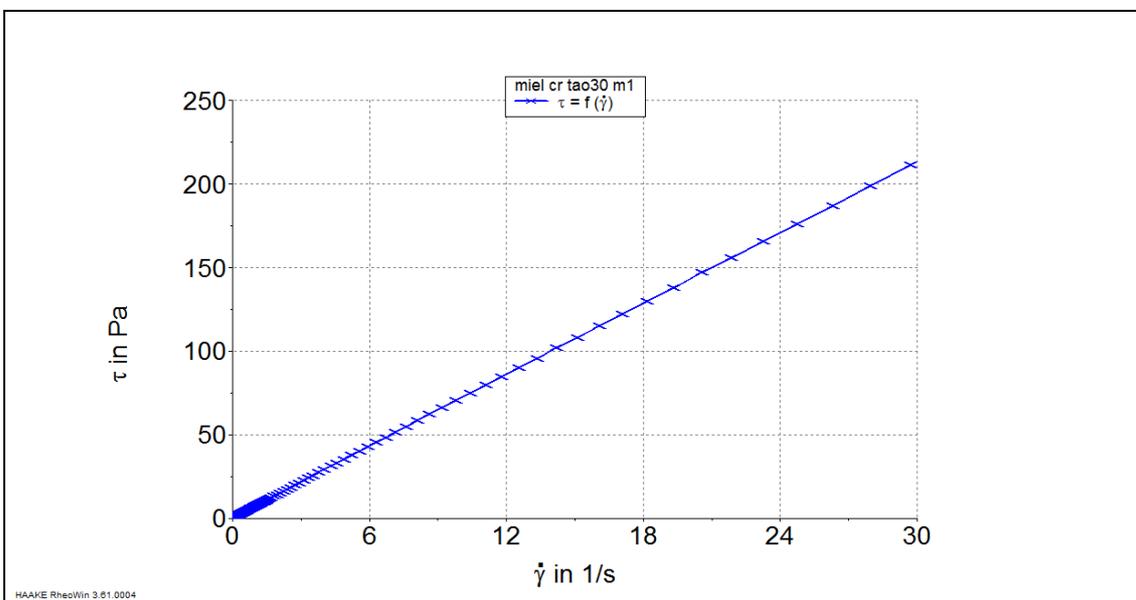
Condiciones del ensayo 1: miel Eroski.

1º) Modo CR, rampa de $\dot{\gamma}$ desde 0 a 30 s⁻¹, tiempo de ensayo 180 s. , T^a 25 °C



Graf. 6.1 Curva de viscosidad de la miel, modo CR

En la curva de viscosidad de la miel ($\log \eta$ vs. $\log \dot{\gamma}$) se aprecia el comportamiento newtoniano, se aprecia que la viscosidad permanece constante al aumentar la velocidad de cizalla.

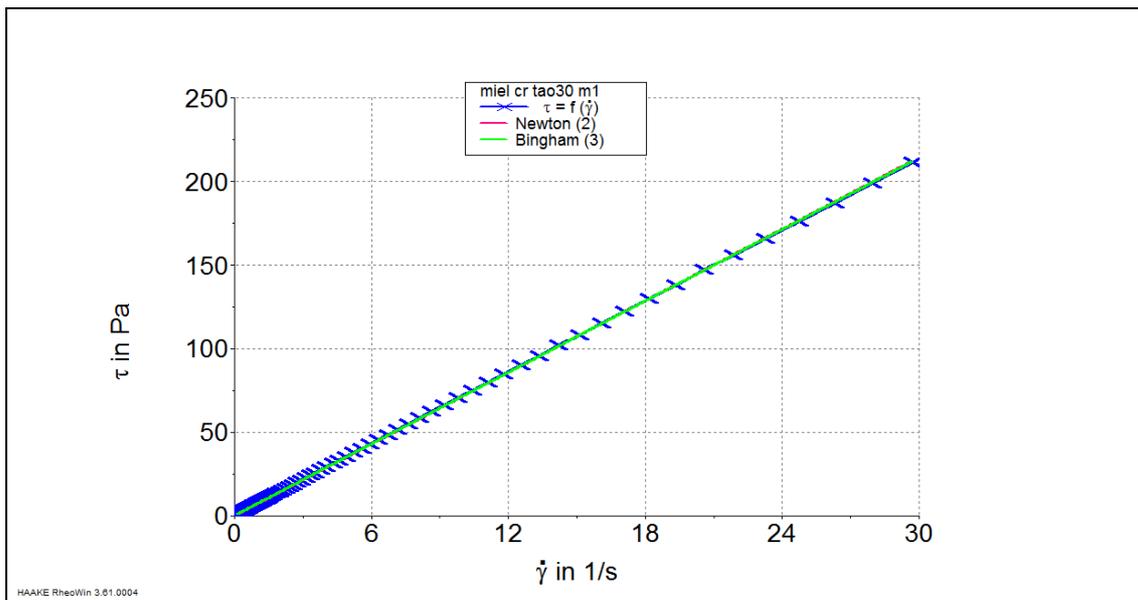


Graf. 6.2 Curva de flujo de la miel, modo CR

La curva de flujo de la miel, presenta un comportamiento lineal que se ajusta al de un fluido newtoniano, con el fin de evaluar el comportamiento se realizan ajustes de diferentes modelos.



Para realizar el ajuste lo recomendable es empezar por los modelos más sencillos, en este caso fue suficiente con los modelos de Newton y Bingham, a primera vista ambos modelos teóricos se superponen con los datos experimentales pero para un mejor análisis es necesario revisar los parámetros obtenidos en cada modelo y el ajuste proporcionado.



Graf. 6.3 Curva de flujo de la miel, regresión

Los parámetros obtenidos en cada modelo son los siguientes:

| Modelo | Parámetro | Valor | Coefficientes ajuste |
|---------|------------------|---|-----------------------------------|
| Newton | η | $\eta = 7,149 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ | $r = 1$ $\text{Chi}^2 = 13,72$ |
| Bingham | τ_0, η_p | $\tau_0 = 0,217 \text{ Pa}$ $\eta_p = 7,133 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ | $r = 1$ $\text{Chi}^2 = 6,293$ |

El modelo de Newton muestra la relación lineal entre esfuerzo y velocidad de cizalla en función de la viscosidad, que además es constante:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$



La ecuación en este caso queda de la siguiente manera:

$$\tau = 7,149 \cdot \dot{\gamma}$$

El modelo de Bingham, al igual que el de Newton, relaciona linealmente el esfuerzo y la velocidad de cizalla pero añade un término más de esfuerzo, el del punto de flujo, esto quiere decir que no habrá flujo hasta que no se supere un cierto esfuerzo umbral.

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma}$$

Para el caso estudiado quedará:

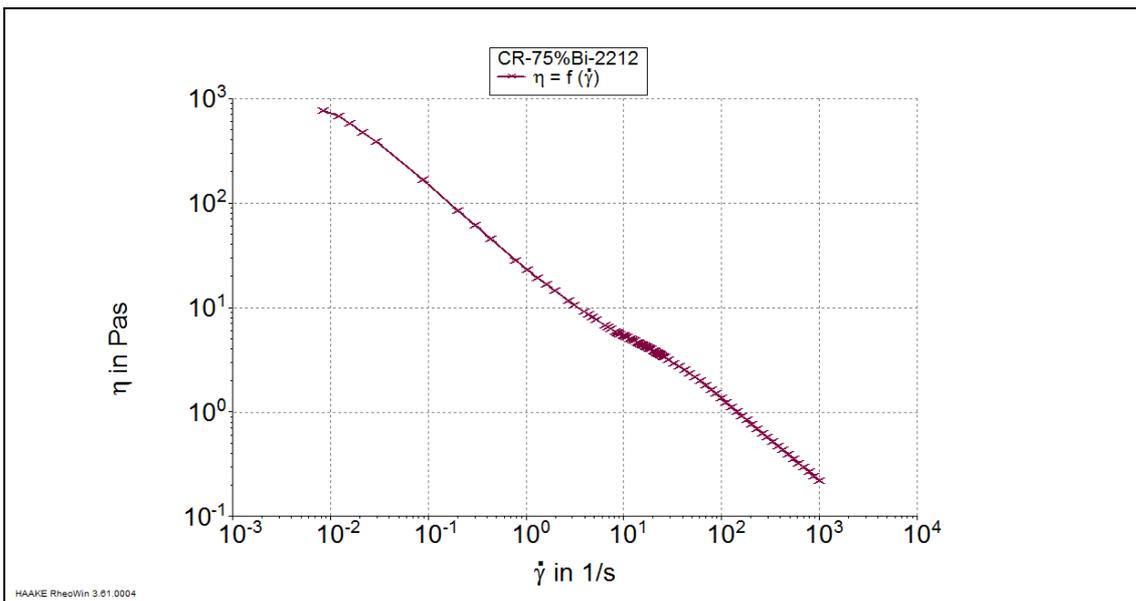
$$\tau = 0,217 + 7,133 \cdot \dot{\gamma}$$

Ambos modelos tienen un coeficiente de correlación r máximo ($r=1$), pero para tener la mayor certeza a la hora de escoger el modelo que presente un mayor ajuste también se observa el coeficiente Chi^2 , a menores valores de éste el ajuste será mayor; en el caso del modelo de Newton $\text{Chi}^2 = 13,72$ y con el modelo de Bingham $\text{Chi}^2 = 6,293$.

Tras analizar los coeficientes de regresión se llega a la conclusión de que ambos modelos representan bien el comportamiento de la miel pero es más correcto decir que la miel ajusta al modelo de Bingham y que tiene un valor de $\tau_0 = 0,217$ Pa.

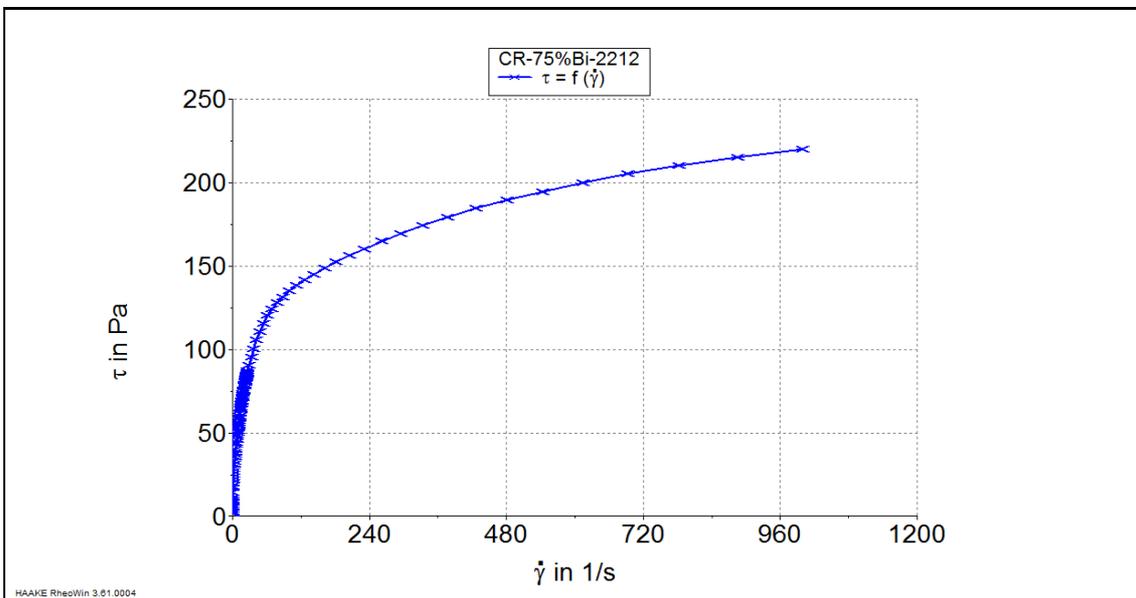
Condiciones del ensayo 2: suspensión de Bi2212 al 75% en peso en etanol.

1º) Modo CR, rampa de $\dot{\gamma}$ desde $1 - 1000 \text{ s}^{-1}$, tiempo ensayo 180 s., T^a 25 °C



Graf. 6.4 Curva de viscosidad del Bi2212 al 75%

En la curva de viscosidad del Bi2212 se observa el comportamiento fluidificante de éste, la viscosidad disminuye casi 4 órdenes de magnitud a medida que aumenta la velocidad de cizalla.

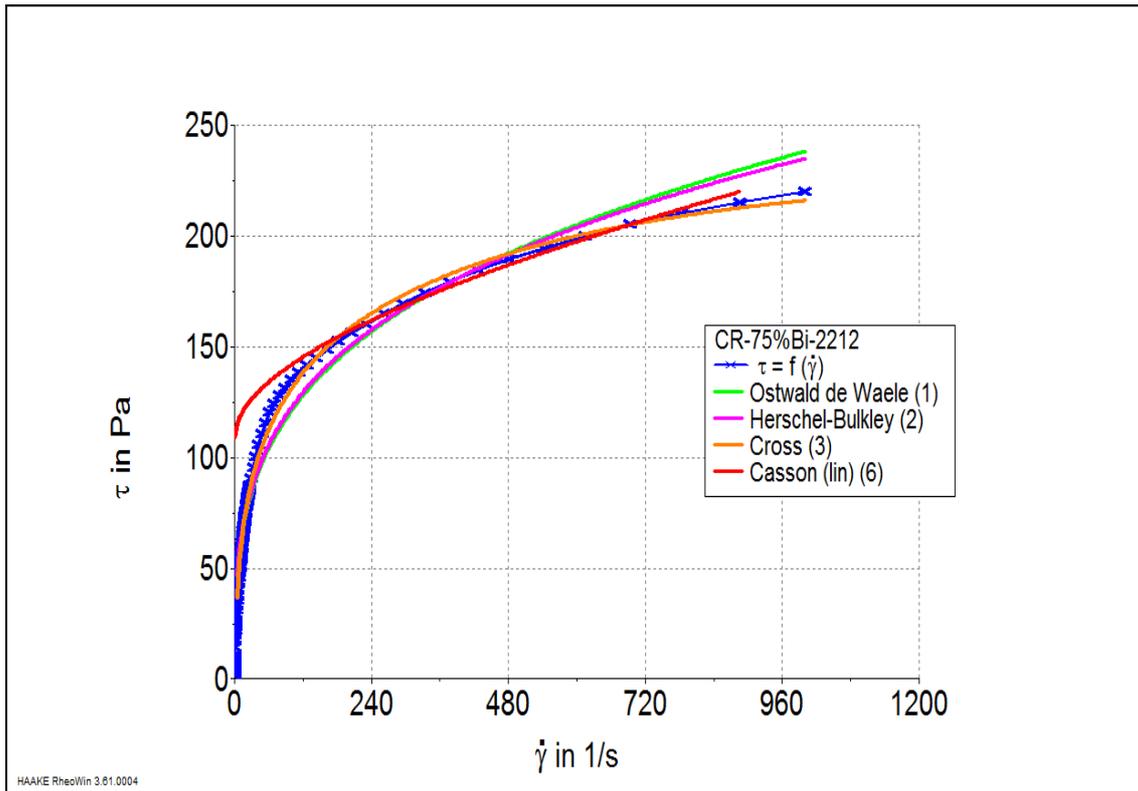


Graf. 6.5 Curva de flujo del Bi2212 al 75%

En la curva de flujo del Bi2212 se ve que esta curva corresponde a un plástico, con los modelos definidos en teoría se comprobará cual explica mejor su comportamiento.



Para realizar el ajuste lo recomendable es empezar por los modelos con menos parámetros, se puede suponer que los modelos de Newton y Bingham no van a proporcionar un buen ajuste ya que la curva de flujo no es lineal, se prueban entonces los modelos de Ostwald de Waele (ó ley de la potencia), Herschel-Bulkley (pásticos generales), Casson y Cross.



Graf. 6.6 Ajuste de modelos a la curva de flujo del Bi 2212 al 75%

Los parámetros obtenidos en cada modelo son los siguientes:

| Modelo | Parámetro | Valor | Coefficientes ajuste |
|------------------|-----------------------------|---|--|
| Ostwald de Waele | K, n | $K = 31,51 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $n = 0,2926$ | $r = 0,9907$ $\text{Chi}^2 = 5904$ |
| Herschel-Bulkley | τ_0, K_1, n | $\tau_0 = 10,48 \text{ Pa}$ $K_1 = 39,29 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $n = 0,2651$ | $r = 0,992$ $\text{Chi}^2 = 5061$ |
| Casson (lin) ** | τ_0, K_1 | $\tau_0 = 108,8 \text{ Pa}$ $K_1 = 0,02178 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ | $r = 0,9947$ $\text{Chi}^2 = 0,09639$ |
| Cross | $\eta_0, \eta_\infty, K, n$ | $\eta_0 = 21,85 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $\eta_\infty = 0,04355 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $K = 2,553 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ $n = 0,741$ | $r = 0,9966$ $\text{Chi}^2 = 2126$ |



** Casson se ha tomado en un intervalo de $\dot{\gamma}$ entre 160 y 1000 s^{-1} .

$\tau_0 \rightarrow$ Punto de fluidez [Pa]

$\eta_p \rightarrow$ Viscosidad plástica, es una constante, independiente de τ [Pa·s]

$\eta_0 \rightarrow$ viscosidad extrapolada a velocidad cero [Pa·s]

$\eta_\infty \rightarrow$ viscosidad extrapolada a velocidad infinita [Pa·s]

$K \rightarrow$ constante experimental característica del material [s]

$n \rightarrow$ índice de comportamiento del fluido [adim.]

Para cada modelo sustituyendo los parámetros en las ecuaciones quedan de la siguiente forma:

| Modelo | Ecuación | Ecuación para Bi2212 75% | Coef. ajuste |
|-------------------|---|--|--|
| Ostwald- de Waele | $\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n$ | $\tau = 31,51 \cdot (\dot{\gamma})^{0,2926}$ | r = 0,9907 Chi ² = 5904 |
| Herschel- Bulkley | $\tau = \tau_0 + K_1 \cdot (\dot{\gamma})^n$ | $\tau = 10,48 + 39,29 \cdot (\dot{\gamma})^{0,2651}$ | r = 0,992 Chi ² = 5061 |
| Casson** | $\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + K_1 \sqrt{\dot{\gamma}}$ | $\sqrt{\tau} = \sqrt{108,8} + 0,02178 \sqrt{\dot{\gamma}}$ | r = 0,9947 Chi ² = 0,09639 |
| Cross | $\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K \dot{\gamma})^n$ | $\frac{21,85 - \eta}{\eta - 0,04355} = (2,553 \dot{\gamma})^{0,741}$ | r = 0,9966 Chi ² = 2126 |

Con 2 parámetros se han empleado los modelos de Casson (τ_0 , K_1) y Ostwald de Waele (K , n), en el caso del modelo de Casson no representaba para nada el comportamiento de la muestra en todo el rango de velocidades de cizalla ensayado, una de las limitaciones de este método es que no es aplicable en la región de baja cizalla, para poder emplearlo se determina que el rango en el que el comportamiento tiene una tendencia más lineal es entre 160 y 1000 s^{-1} , al aplicar esta hipótesis se obtiene una curva aceptable con un coeficiente de regresión de 0,9947, mayor que el obtenido para el de Herschel-Bulkley de 0,9907, además Chi² también resulta más favorable en el caso del modelo de Casson ya que su valor es mucho menor.

El modelo empleado con 3 parámetros es el de Herschel-Bulkley (τ_0 , K_1 , n) cuyo coeficiente de regresión es de 0,992, se observa en la gráfica donde están

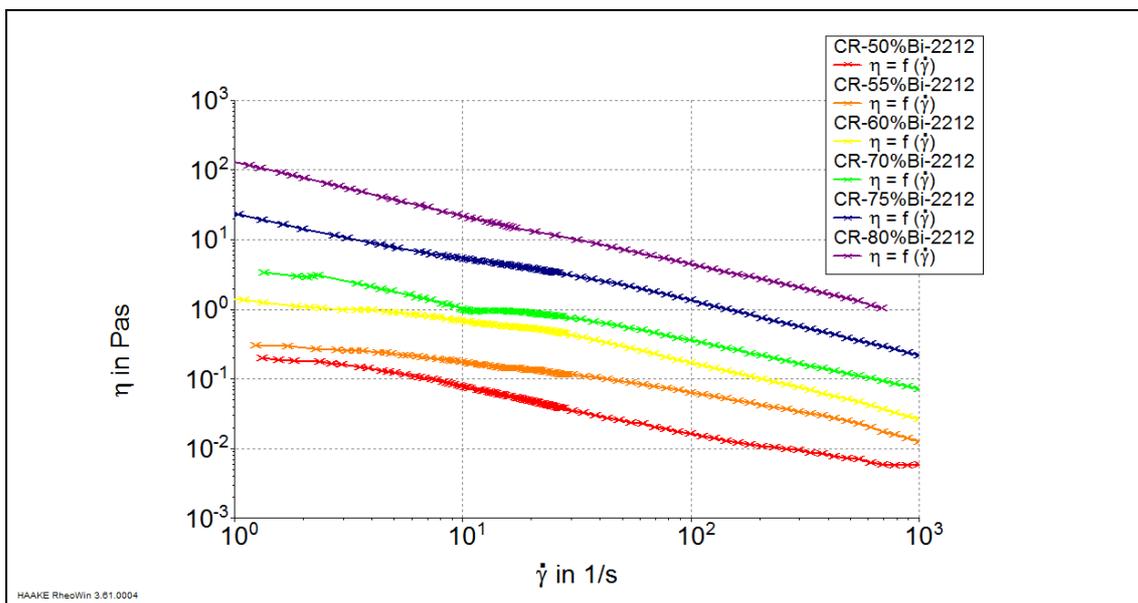


representados lo modelos que el modelo de Ostwald- de Waele y Herschel-Bulkley tienen una tendencia muy similar, es evidente que el modelo de Herschel-Bulkley representa mejor la muestra por su mejor ajuste debido al grado extra de libertad que le da tener un parámetro más.

Por último el modelo de Cross con 4 parámetros (η_0 , η_∞ , K , n), de todos los modelos empleados es el que presenta mayor ajuste con $r = 0,9966$, representa mejor a la muestra para todo el rango de medición a consta de una mayor complejidad matemática ya que se manejan 4 variables.

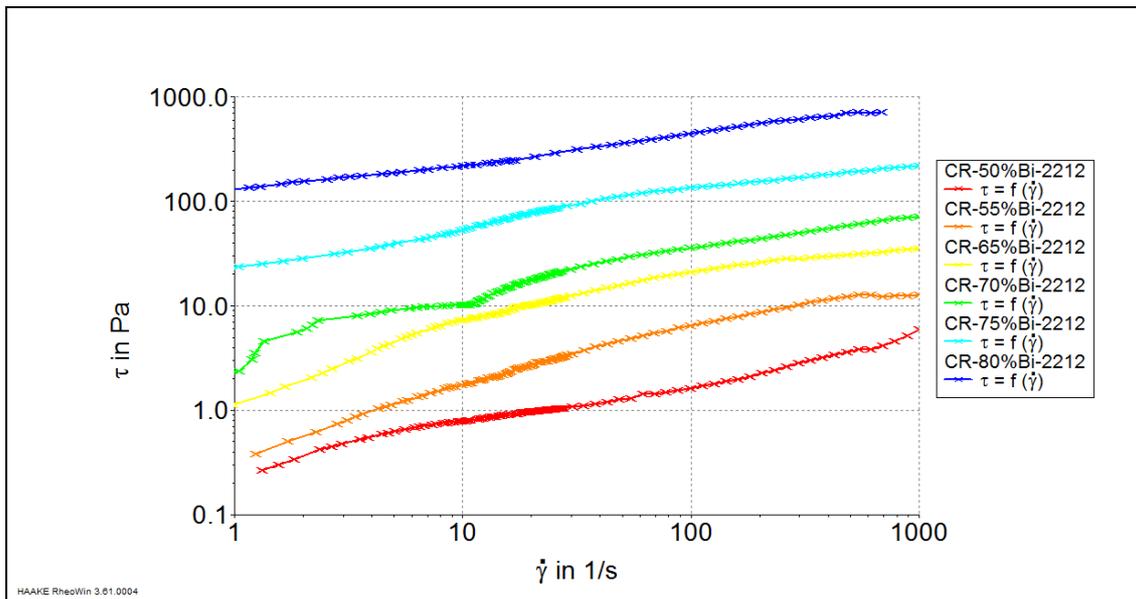
Condiciones del grupo de ensayo 3: suspensiones de Bi2212 en diferentes porcentajes en peso en etanol.

1º) Modo CR, rampa de $\dot{\gamma}$ desde 1 - 1000 s^{-1} , tiempo ensayo 180 s., T^a 25 °C



Graf. 6.7 Curvas de viscosidad de suspensiones de Bi2212 con diferente % en peso.

En las curvas de viscosidad obtenidas se observa el comportamiento fluidificante de todas las suspensiones, también se puede apreciar que a medida que aumenta la concentración en sólidos aumenta la viscosidad registrada, es lógico este aumento de viscosidad ya que el aumento de sólidos supone un impedimento al avance del flujo.



Graf. 6.8 Curvas de flujo de suspensiones de Bi2212 con diferente % en peso.

En las curvas de flujo se puede apreciar el comportamiento plástico de todas las muestras, el esfuerzo registrado al aumentar la velocidad de cizalla aumenta a medida que aumenta la concentración de la muestra, esto sucede porque una mayor cantidad de sólido hace que la muestra tenga una consistencia mayor y sea más difícil cizallarla.

6.1.2. Tixotropía

Los ensayos de tixotropía se han realizado con sustancias con diferentes comportamiento y propiedades, se ha usado miel (casi newtoniana), gomina (fluidificante) y una suspensión de Bi2212 (fluidificante y con una concentración elevada de sólidos), el objetivo de este ensayo es determinar si hay o no dependencia con el tiempo.

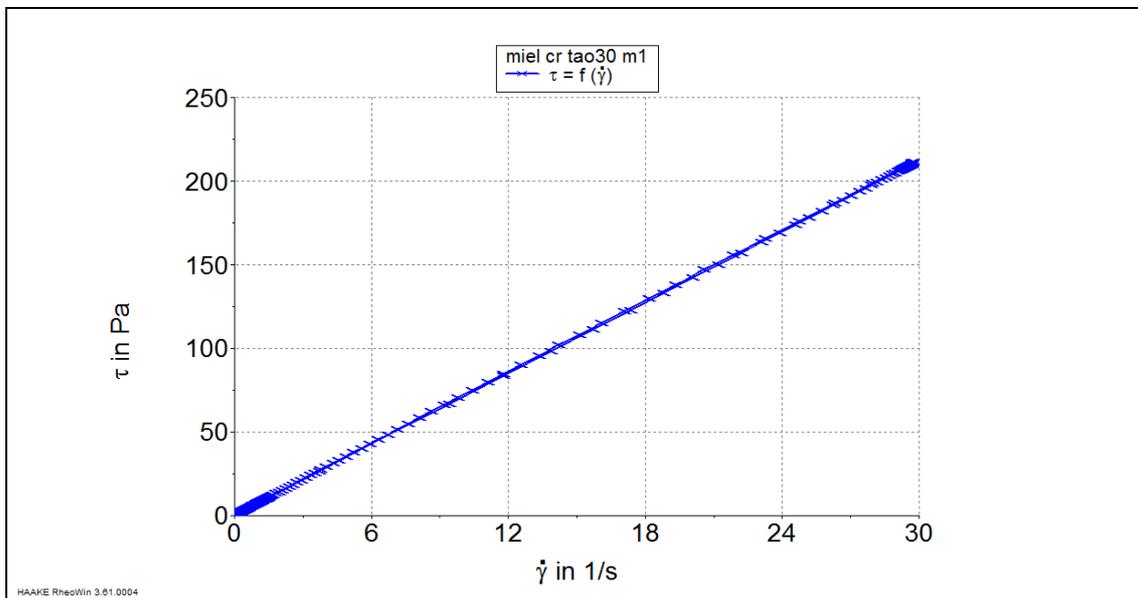
Para realizar estos ensayos no es necesario conocer previamente ningún parámetro, si que hay que tener en cuenta que dependiendo de la muestra (por ejemplo si es muy acuosa) no es conveniente aplicarle una velocidad de corte elevada ya que esto puede provocar un sobregiro en el par motor y dar lugar a un error y ausencia de medición en el reómetro.



En este tipo de ensayos se muestran 3 segmentos en un mismo gráfico, los segmentos corresponden a las diferentes etapas de ensayo: rampas de subida y bajada en modo CR y cizalla estacionaria, para ver el área tixotrópica se representa τ vs $\dot{\gamma}$.

Condiciones del ensayo 1: Sustancia miel Eroski.

- 1º) Modo CR, rampa de $\dot{\gamma}$ desde 0 a 30 s⁻¹, tiempo de ensayo 180 s., Tª 25 °C
- 2º) Modo CR, $\dot{\gamma}$ estacionaria a 30 s⁻¹, tiempo de ensayo 60 s, Tª 25°C
- 3º) Modo CR, rampa de 30 s⁻¹ a 0 s⁻¹, tiempo de ensayo 180 s., Tª 25 °C



Graf. 6.9 Curva de flujo miel, CR, tixotropía

En la gráfica se puede ver que las curvas de aumento y descenso de $\dot{\gamma}$ se superponen, a simple vista no se aprecia área tixotrópica, no obstante se realiza un análisis de datos con HAAKE Rheowin Data Manager 3 y se obtiene lo siguiente:

| Segmento | Área [Pa·s ⁻¹] |
|-------------------|----------------------------|
| Rampa CR subida | 3157 |
| CR constante | 45,21 |
| Rampa CR bajada | 3125 |
| Diferencia | 77,78 |

Las información obtenida se puede interpretar de la siguiente manera: al realizar el primer tramo del ensayo para producir el rango de velocidades de cizalla en el tiempo determinado se ha sometido a la muestra a una fuerza por unidad de

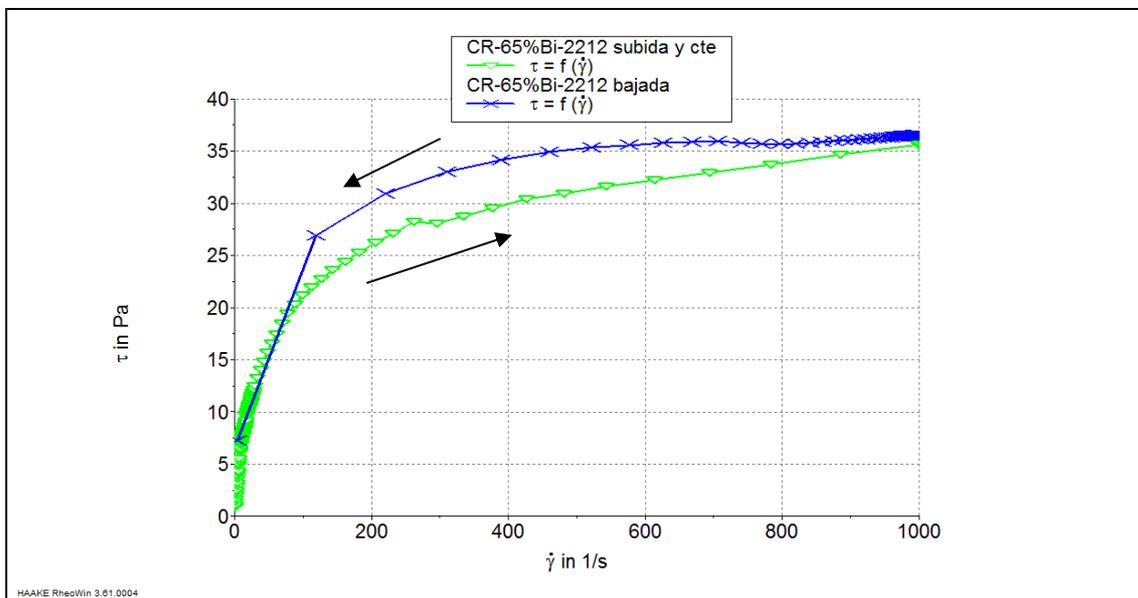


superficie de 3157 Pa/s, durante la cizalla constante la fuerza ejercida sobre la muestra ha sido de 45,21Pa/s, para que la muestra sea independiente del tiempo se tendría que cumplir que la fuerza necesaria para el último tramo del ensayo (rampa CR de 1000 a 0 s⁻¹) fuera la suma de las ya aplicadas, se ve que hay una diferencia de 77,78 Pa/s.

Los 77,78 Pa/s es la diferencia entre las áreas, es energía por unidad de volumen (Pa=J/m³) que se disipa en la muestra, por lo que hay tixotropía aunque su valor es casi despreciable.

Condiciones del ensayo 2: Sustancia suspensión Bi2212 al 65% en etanol.

- 1º) Modo CR, rampa de $\dot{\gamma}$ desde 0 a 1000 s⁻¹, tiempo ensayo 180 s. , Tª 25 °C
- 2º) Modo CR, $\dot{\gamma}$ estacionaria a 1000 s⁻¹, tiempo de ensayo 60 s, Tª 25°C
- 3º) Modo CR, rampa de 1000 s⁻¹ a 0 s⁻¹, tiempo de ensayo 180 s. , Tª 25 °C



Graf. 6.10 Curva de flujo Bi2212 65%, modo CR, tixotropía

En la representación gráfica obtenida para el Bi2212 se observa que aparece un ciclo de histéresis, lo que muestra que es dependiente del tiempo, además se aprecia el comportamiento reopéxico ya que se ve que los valores de esfuerzo de la curva de



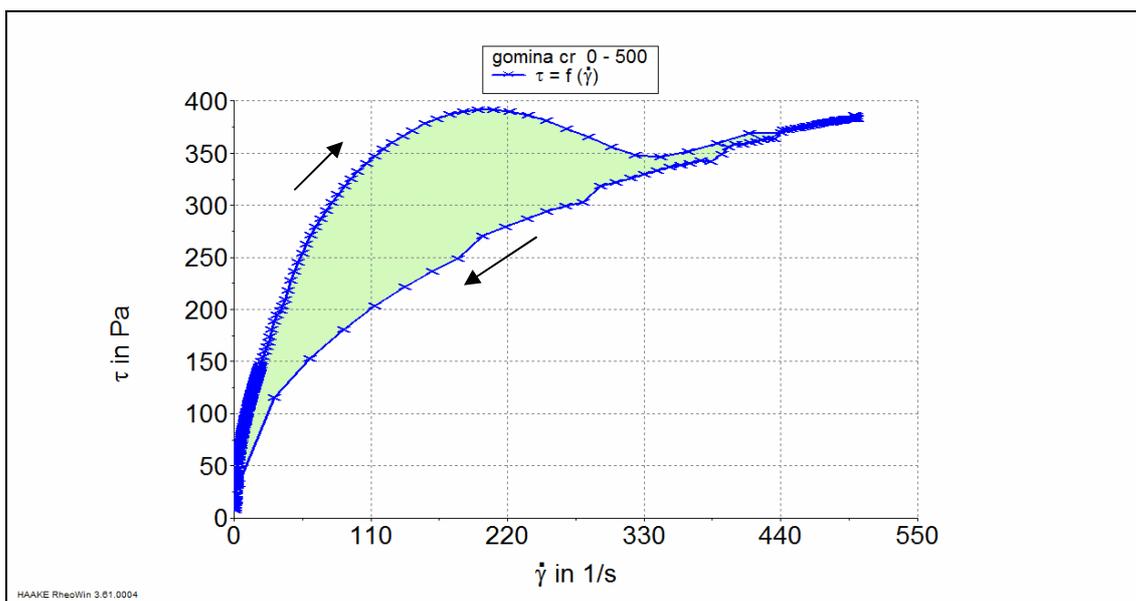
bajada son mayores que los de la curva de subida, las áreas calculadas son las siguientes:

| Segmento | Área [$\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$] |
|-------------------|--|
| Rampa CR subida | $2,929\cdot 10^4$ |
| CR constante | 8,915 |
| Rampa CR bajada | $3,216\cdot 10^4$ |
| Diferencia | -2862 |

La fuerza por unidad de superficie aplicada en los dos primeros tramos es de $2,929\cdot 10^4 + 8,915 = 29298,915 \text{ Pa/s}$, en el tramo final la energía necesaria debería ser igual a este valor, se observa que el valor obtenido es mayor a éste : $3,216\cdot 10^4$, esto indica que para producir la misma cizalla hace falta una mayor fuerza por unidad de superficie, esto sucede cuando el material es reopéxico, este fenómeno se ha dado por la aglomeración de los sólidos en suspensión. El área reopéxica es de -2862 Pa/s .

Condiciones del ensayo 3: Sustancia gomina.

- 1º) Modo CR, rampa de $\dot{\gamma}$ desde 0 a 500 s^{-1} , tiempo de ensayo 300 s., T^a 25 °C
- 2º) Modo CR, $\dot{\gamma}$ estacionaria a 500 s^{-1} , tiempo de ensayo 10 s, T^a 25°C
- 3º) Modo CR, rampa de 500 s^{-1} a 0 s^{-1} , tiempo de ensayo 300 s., T^a 25 °C



Graf. 6.11 Curva de flujo gomina, modo CR, tixotropía.



En la representación gráfica del ensayo realizado con gomina también se puede apreciar un ciclo de histéresis, por lo que el comportamiento de la gomina dependerá del tiempo, la curva de subida es la superior y la de bajada la inferior por lo que el comportamiento será tixotrópico (contrario al del Bi2212 al 65% que era reopéxico). Con el software del reómetro se obtuvieron los siguientes datos de áreas:

| Segmento | Área [$\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$] |
|-------------------|--|
| Rampa CR subida | $1,699\cdot 10^5$ |
| CR constante | 1499 |
| Rampa CR bajada | $1,363\cdot 10^5$ |
| Diferencia | $3,512\cdot 10^4$ |

La diferencia entre las áreas de subida y bajada da el valor de energía disipada en la muestra, energía empleada en romper la estructura, cuando se realiza la etapa de disminución de cizalla en el ensayo el esfuerzo requerido para proporcionar la misma velocidad de corte es mayor que en el tramo de subida, esto corrobora el comportamiento tixotrópico.

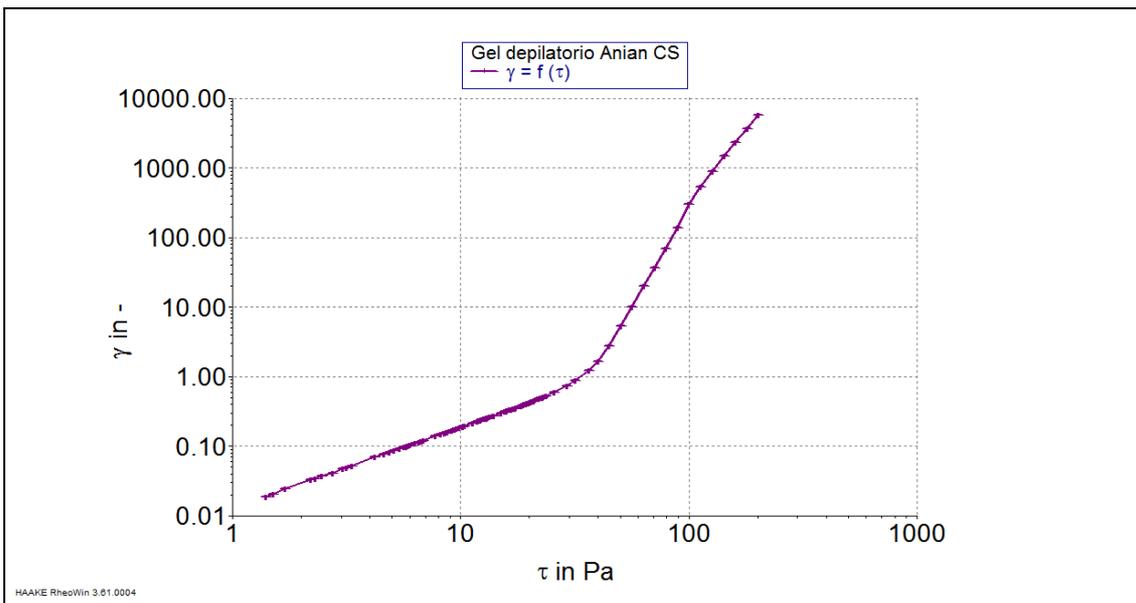
6.1.3. Punto de flujo

Para determinar el punto de flujo de una muestra lo más aconsejable es realizar un ensayo en modo CS (controlled strength), en el cual se controla el esfuerzo y se mide la deformación producida, de todos los métodos es el que presenta una mayor precisión.

En este ensayo se utiliza el gel depilatorio Anian, ya que debido a su consistencia se sabe a priori que tendrá un punto de flujo considerable, esto permite una mejor determinación del mismo.

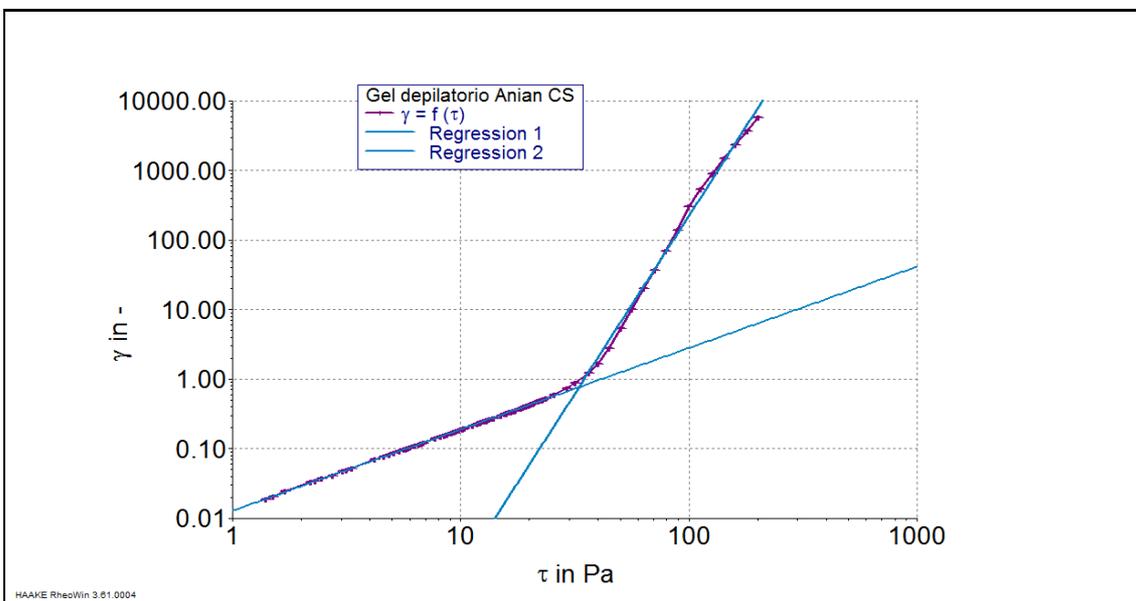
Condiciones del ensayo: Sustancia gel depilatorio Anian

1º) Modo CS, τ_0 - 200 Pa, tiempo de ensayo 120 s. , T° 23 °C



Graf. 6.12 γ vs. τ gel depilatorio Anian, modo CS

En el gráfico se observa un cambio de pendiente aproximadamente a partir de τ 30 Pa lo que corrobora que la muestra estudiada presenta un punto de ruptura, para determinar este punto con más exactitud y representarlo gráficamente se emplea una herramienta de software



Graf. 6.13 γ vs. τ gel depilatorio Anian, modo CS, punto de flujo

Los datos obtenidos son los siguientes:

Punto de flujo $\tau_0 = 32,95$ Pa



Deformación en el punto de flujo $\gamma = 0,7586$ [adim]

$$d(\log(\gamma)) / d(\log(\tau)) = 1,169 \text{ Pa}^{-1}$$

Otra forma de determinar el punto de flujo, como ya se ha comentado anteriormente, es a través de un ensayo CR (controlled rate), en el cual se controla la velocidad de deformación y se miden los esfuerzos, el inconveniente de este tipo de ensayo es su alta imprecisión debida a que por debajo de un cierto esfuerzo de cizalla la viscosidad puede aumentar muchos órdenes de magnitud en un intervalo de esfuerzo muy estrecho.

De los ensayos realizados anteriormente en modo CR se puede extraer este dato, el dato de punto de flujo se toma ajustando los datos experimentales a modelos, cada modelo dará un punto de flujo, se elegirá el modelo más adecuado atendiendo a su reproducibilidad y rango.

Datos obtenidos en ensayo de caracterización:

τ_0 de la miel con ajuste a modelo de Bingham= 0,217 Pa

τ_0 del Bi2212 al 75% con ajuste a modelo de Herschel-Bulkley= 10,48 Pa

τ_0 del Bi2212 al 75% con ajuste a modelo de Casson = 108,8 Pa

En el caso de la miel el dato obtenido es muy lógico, ya que presenta un punto de fluidez muy pequeño como era de esperar y el modelo de Bingham se ajustaba perfectamente a su comportamiento ($r=1$ y $\text{Chi}^2=6,293$).

Para el Bi 2212 se aprecia discrepancia entre un modelo y otro obteniéndose unos valores muy dispares, ya se ha explicado la incertidumbre de las medidas, por eso es conveniente elegir el modelo más simple y es de gran importancia delimitar la región de velocidades de cizalla que se desea ajustar, para determinar un valor representativo deberá realizarse un ensayo en modo CS.

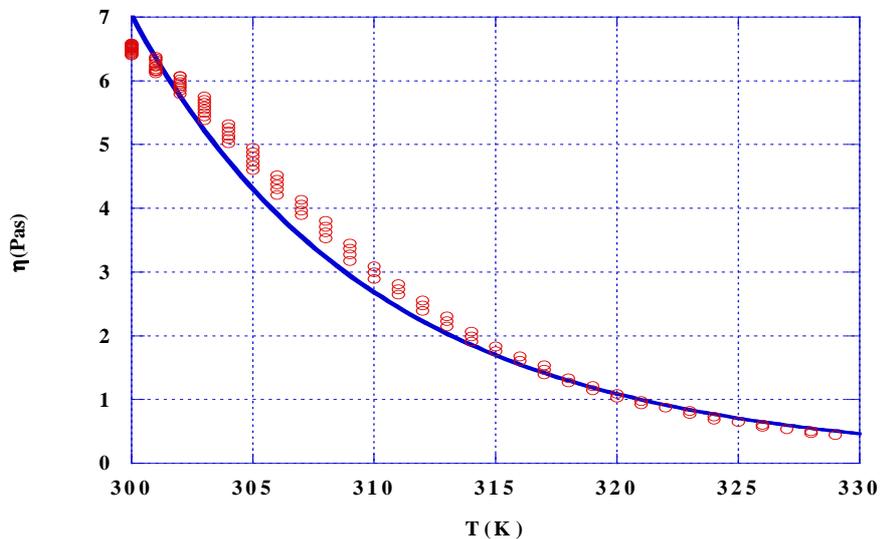


6.1.4. Temperatura

El ensayo de temperatura es el más sencillo, consiste en obtener una relación de la viscosidad η con la temperatura y a partir de los datos obtenidos obtener dicha relación.

Condiciones del ensayo: jabón con aloe vera

1º) Modo CS, τ 0,1 Pa , T° 25 - 55 °C, tiempo de ensayo 600 s.



Graf. 6.14 η vs T° jabón aloe vera, modo CS, ajuste de Arrhenius

En la gráfica se observa que la viscosidad cae a medida que aumenta la temperatura tal y como se esperaba, la muestra se vuelve más fluida; se está introduciendo energía en forma de calor, esta energía cambia la estructura y por eso ocurre la fluidificación.

Se ajusta la curva al modelo de Arrhenius y se obtienen los siguientes datos:

| Modelo | Ecuación | Ecuación para jabón aloe vera | Coef. ajuste |
|-----------|---|--|--------------|
| Arrhenius | $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$ | $\eta = 8 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(8930 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right)$ | $r = 0,994$ |



Se definen los siguientes términos:

$E_a/R=8930$ K donde E_a es la energía de activación que es 74244,02 J/mol y R la constante de los gases ideales que es 8,314 J/mol; en el caso del agua el valor de la relación E_a/R es aproximadamente 2000 K, esto indica que la energía de activación necesaria en el caso del jabón es mayor que en el agua, es lógico que el valor sea superior ya que el jabón tiene una estructura más sólida.

Se observa que el ajuste de Arrhenius presenta una buena correlación.

6.1.5. Fluencia

Para este ensayo se ha elegido la crema hidratante Deliplus para llevar a cabo un estudio de sus propiedades reológicas ya que es un hecho que muchos productos cosméticos y farmacéuticos poseen comportamientos viscoelásticos.

Antes de realizar el ensayo de fluencia hay que conocer el punto de fluidez de la muestra a estudiar ya que va a condicionar el esfuerzo máximo al que se va a realizar este ensayo, si lo hacemos por encima de este esfuerzo máximo (τ_0) la muestra fluirá y no se apreciará recuperación alguna, mostrará comportamiento líquido en lugar de viscoelástico.

En este tipo de ensayos lo más común es representar deformación (γ) frente a tiempo (t) para poder evaluar su comportamiento, otra forma de representar los datos es en términos de capacitancia (J).

En el ensayo CS que muestra la curva de flujo obtuvimos que τ_0 tenía un valor aproximado de 25 Pa

En la siguiente gráfica se puede observar el comportamiento líquido citado anteriormente, realizando el experimento a una τ muy superior al punto de flujo para



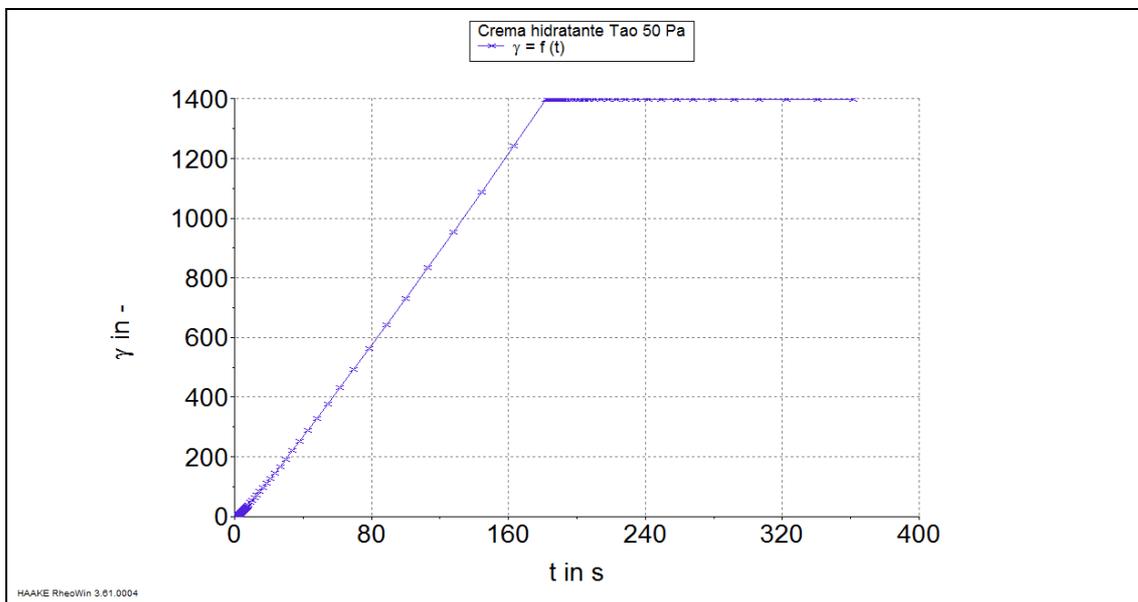
asegurar que iba a comportarse como un líquido y probar que no existe recuperación alguna:

Condiciones del ensayo 1: Crema hidratante Deliplus

1º) Modo CS, τ constante: 50 Pa , tiempo de ensayo 300 s. , Tª 25 ºC

2º) Modo CS, τ constante: 0 Pa , tiempo de ensayo 180 s. , Tª 25 ºC

$$\tau_{\text{ensayo}} = 50 \text{ Pa} > \tau_0 = 25 \text{ Pa}$$



Graf. 6.15 γ vs. t , crema hidratante, por encima de τ_0

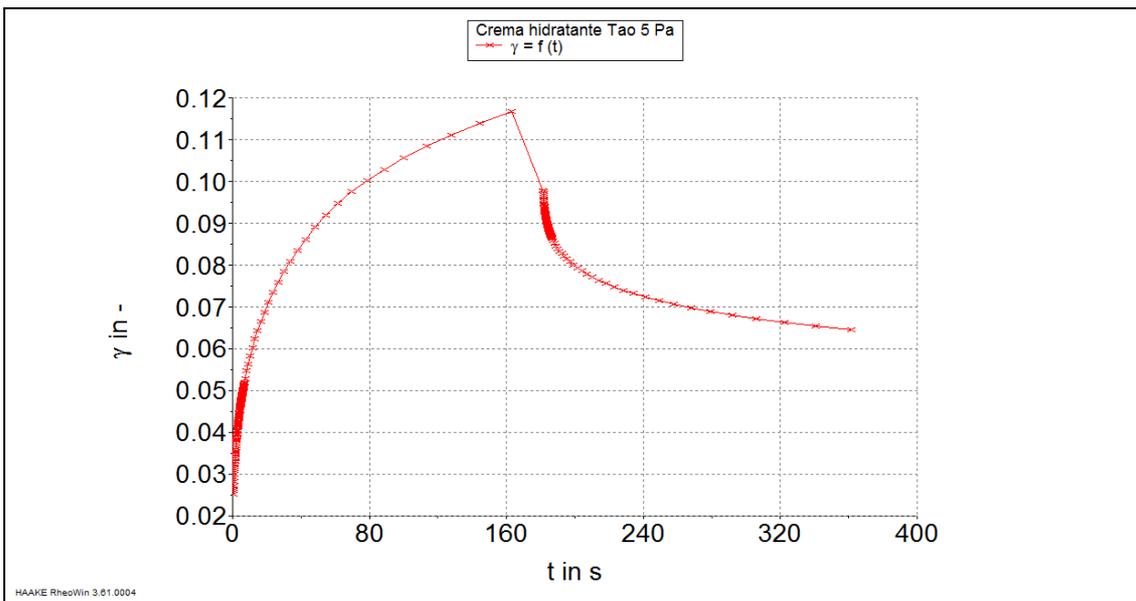
Con el fin de evaluar la recuperación se realizó el siguiente experimento, en el cual el comportamiento es puramente viscoelástico, se realizó a una τ por debajo del punto de flujo para asegurar que no iba a fluir y que se apreciara la recuperación propia de la viscoelasticidad:

Condiciones del ensayo 2: Crema hidratante Deliplus

1º) Modo CS, τ constante: 5 Pa , tiempo de ensayo 180 s. , Tª 25 ºC

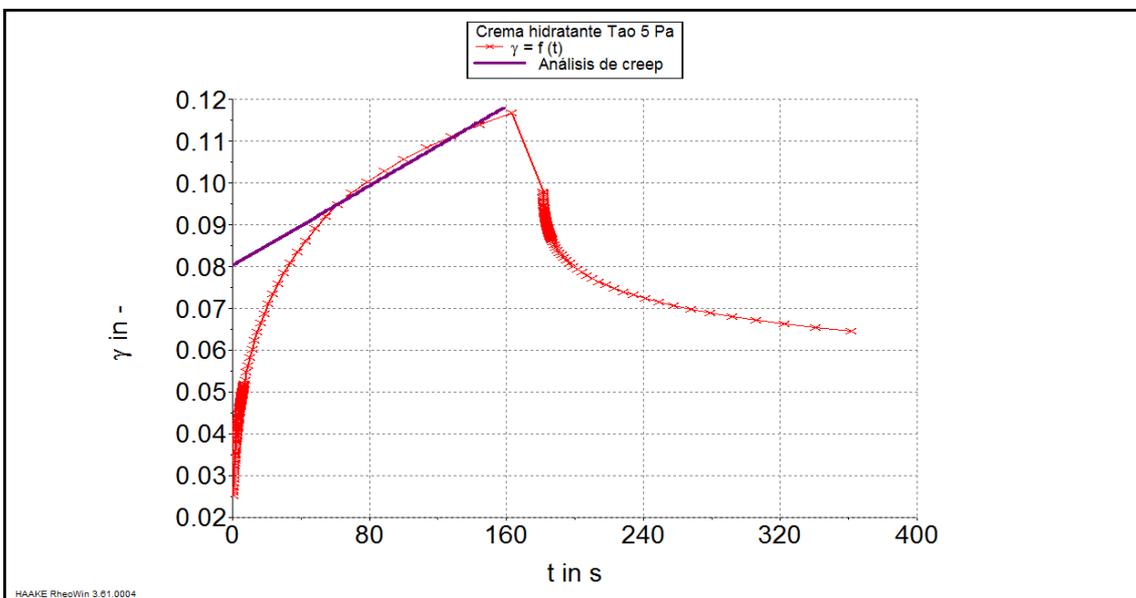
2º) Modo CS, τ constante: 0 Pa , tiempo de ensayo 180 s. , Tª 25 ºC

$$\tau_{\text{ensayo}} = 5 \text{ Pa} < \tau_0 = 25 \text{ Pa}$$



Graf. 6.16 γ vs. t , crema hidratante, por debajo de τ_0

En la gráfica se observa que no hay recuperación total por parte de la muestra, esto se debe a que el tiempo de relajación no es el suficiente para recuperar el estado que tenía en reposo y a posibles alteraciones en la estructura de la muestra, se aprecia además que la tendencia es asintótica.

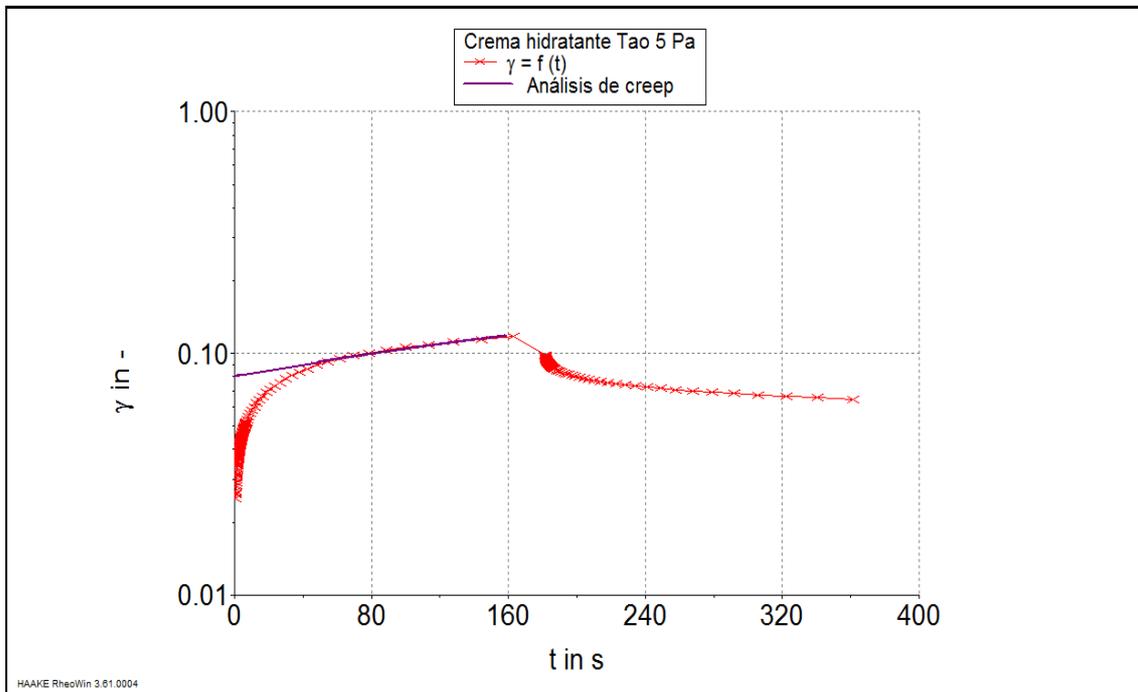


Graf. 6.17 γ vs. t , crema hidratante, por debajo de τ_0 , análisis de Creep.

Mediante el software de tratamiento de datos se pueden calcular determinados parámetros, se realiza un análisis de creep, este análisis permite representar la pendiente límite de capacitancia a tiempo 0.



Para poder observar mejor la pendiente que toma el software es recomendable representar γ en escala logarítmica en lugar de en escala lineal, de esta manera se ve que se trabaja en una zona lineal que además se extrapola para obtener γe_0 :



Graf. 6.18 $\log \gamma$ vs. t , crema hidratante, por debajo de τ_0 , análisis de Creep.

Se obtienen los siguientes datos:

| Parámetro | Valor obtenido | Unidades (SI) |
|---|--------------------|----------------|
| Viscosidad a cizalla estacionaria η_0 | $2,100 \cdot 10^4$ | Pa·s |
| Velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ | 0,0002381 | s^{-1} |
| Deformación elástica γe_0 | 0,08041 | Adim. |
| Capacitancia en estado estacionario $J e_0$ | 0,01608 | Pa^{-1} |
| Deformación recuperada γr | 0,05228 | Adim. |
| Def. recuperada/ def. máxima $\gamma r / \gamma \max$ | 44,73 | % |
| Coefficiente de esfuerzo normal ψ_1 | $1,419 \cdot 10^7$ | $Pa \cdot s^2$ |
| Tiempo de relajación característico λ_0 | 337,8 | s |
| Módulo elástico G_0 | 62,18 | Pa |
| $d(\log(\dot{\gamma}) / d(\log(t)))$ | 0,2201 | s^{-1} |

La información más relevante que se puede obtener mediante el análisis de creep de la curva es η_0 , γe_0 , γr y $\gamma r / \gamma \max$, el resto de parámetros se pueden



calcular con las definiciones teóricas, el software se basa en estas definiciones para realizar los cálculos:

$$J e_0 = \frac{\gamma e_0}{\tau_0} = \frac{0,08041}{5 Pa} = 0,01608 Pa^{-1} \quad * \text{Como } \tau \text{ ensayo} < \tau_0 \text{ se usa } \tau \text{ ensayo}$$

$$\psi = 2\eta_0^2 \cdot J e_0 = 2 \cdot (2,1 \cdot 10^4 Pa \cdot s)^2 \cdot 0,01608 Pa^{-1} = 1,419 \cdot 10^7 Pa \cdot s^2$$

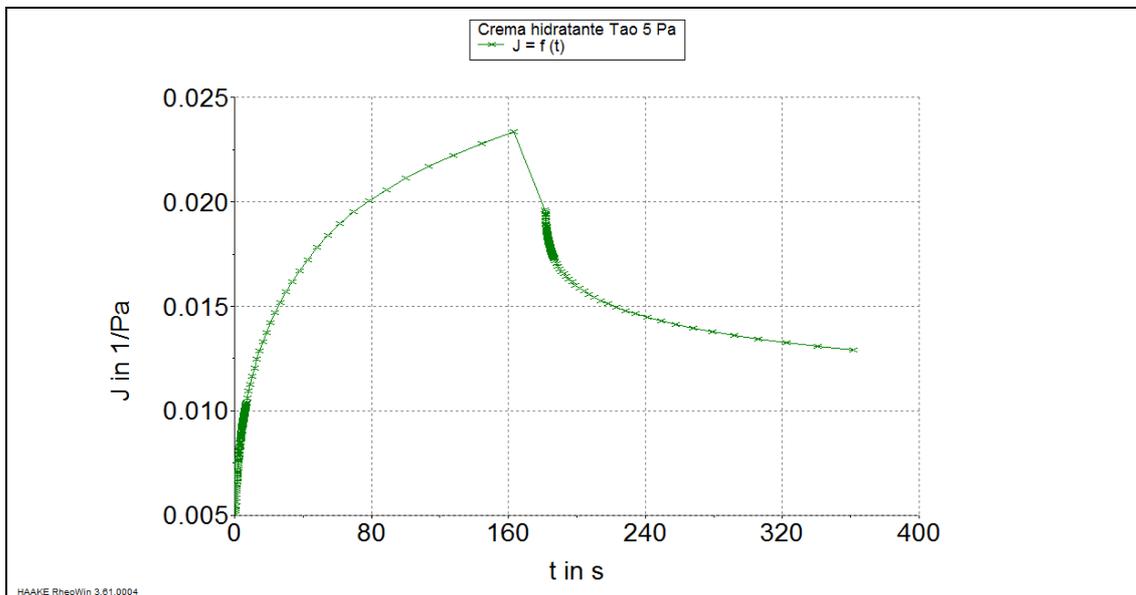
$$\lambda_0 = \eta_0 \cdot J e_0 = 2,1 \cdot 10^4 Pa \cdot s \cdot 0,01608 Pa^{-1} = 337,8 s$$

$$G_0 = \frac{1}{J e_0} = \frac{1}{0,01608 Pa^{-1}} = 62,18 Pa$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau_0}{\eta_0} = \frac{5 Pa}{2,1 \cdot 10^4 Pa \cdot s} = 0,0002381 s^{-1}$$

Para evaluar las propiedades en cada punto:

$$\gamma e(t) = \left(\gamma(t) - \frac{\tau_0}{\eta_0} \right) \quad J e(t) = \left(J(t) - \frac{1}{\eta_0} \right)$$



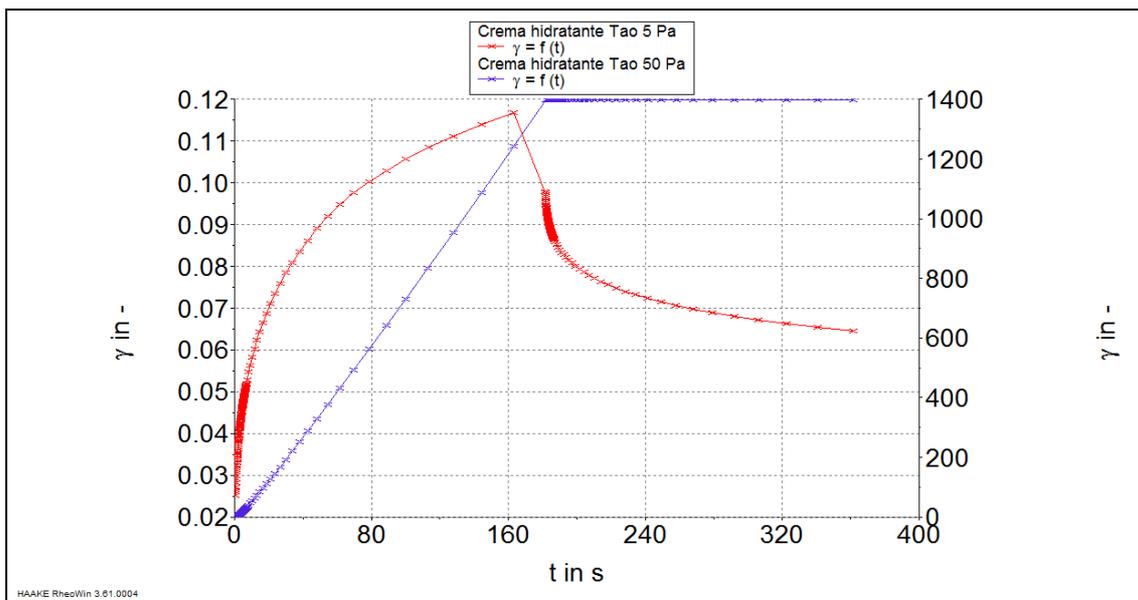
Graf. 6.19 J vs. t , crema hidratante



En esta otra gráfica se ha representado la capacitancia (J) frente al tiempo (t), se puede observar que la curva tiene la misma forma que la que mostraba la deformación, esto es porque ambas están relacionadas por la ecuación:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma(t)}$$

Por último se representan los dos casos anteriores simultáneamente, se aprecia el comportamiento líquido que muestra una deformación grande e irre recuperable y el comportamiento viscoelastico con una deformación baja y posterior recuperación



Graf. 6.20 γ vs. t , crema hidratante, por debajo y por encima de τ_0

6.2. Ensayos oscilatorios

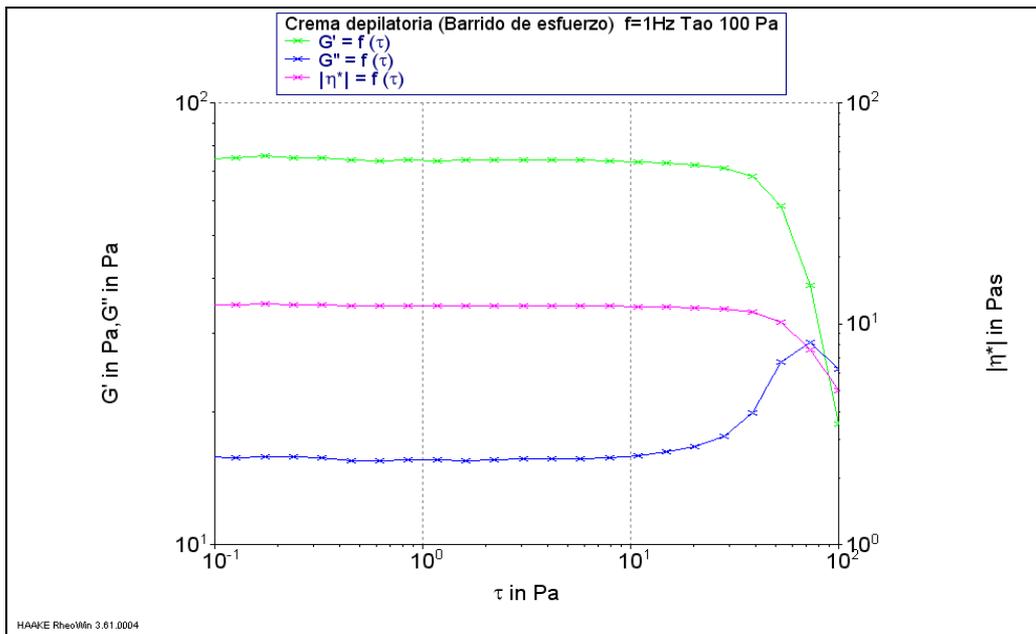
En este ensayo se estudia el comportamiento viscoelástico de la crema depilatoria Anian a través de ensayos de oscilación. En primer lugar, se debe conocer la región viscoelástica lineal de la muestra, para ello se realiza un ensayo de barrido de esfuerzo a baja frecuencia.



6.2.1. Barrido de esfuerzo o amplitud

Condiciones del ensayo 1: Crema depilatoria Anian

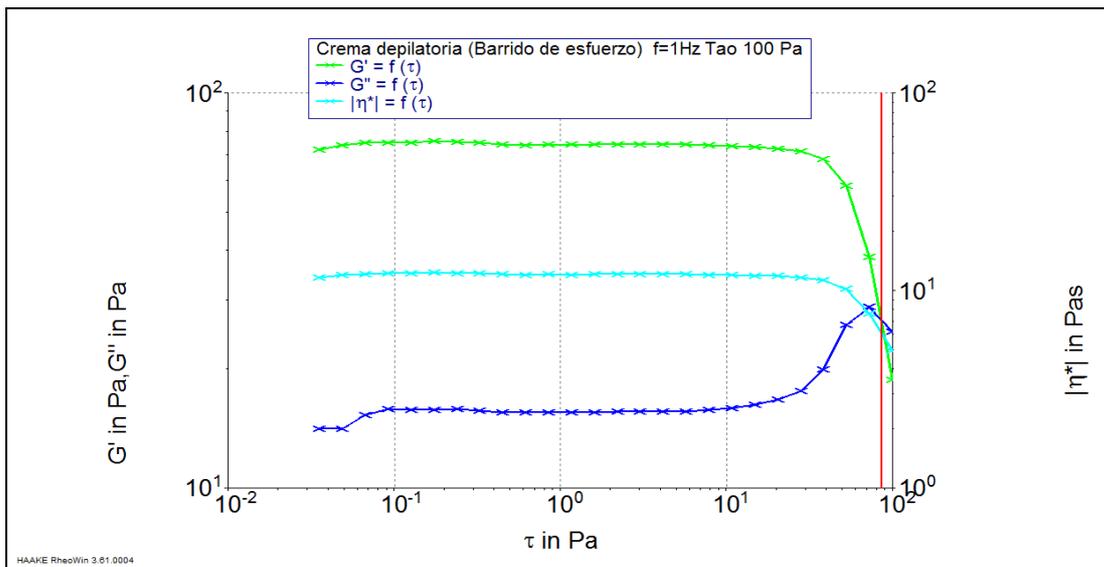
1°) Modo CS, τ 0,01-100Pa, f 1Hz, T^a 25 °C



Graf. 6.21 crema depilatoria, $\log G'G''$ y $\log \eta^*$ vs $\log \tau$

A través de este ensayo, previo al barrido de frecuencia se determina la región viscoelástica lineal. Se observa una linealidad de G' y G'' hasta un cierto valor de τ dónde la primera cae y la segunda aumenta hasta que se cortan en un punto. Existe un predominio de G' sobre G'' , y esto corrobora que a esfuerzos pequeños la componente elástica domina sobre la componente viscosa hasta que llega un punto dónde se ve que la viscosidad compleja cae y la componente viscosa crece considerablemente manifestando una naturaleza fluida de la muestra.

Por lo tanto para realizar el barrido de esfuerzo se deberá tomar un τ dentro de la región lineal, esto es un valor aproximado por debajo del punto de flujo de la muestra dónde tanto G' como G'' permanecen lineales. Una herramienta muy útil es obtener el punto de flujo a través del punto de corte entre G' y G'' .



Graf. 6.22 crema depilatoria, $\log G'G''$ y $\log \eta^*$ vs $\log \tau$ con Crossover

Se obtienen los siguientes datos:

$$G' = G'' = 28.45 \text{ Pa}$$

$$\omega = 6.283 \text{ rad/s}$$

$$f = 1 \text{ Hz}$$

$$\tau = 86.63 \text{ Pa}$$

$$\gamma = 2.377$$

$$T = 25.13 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t = 182.3 \text{ s}$$

Por lo tanto, de esta información se extrae que el punto de fluidez es aproximadamente 28 Pa y es un buen indicador para elegir la zona lineal.

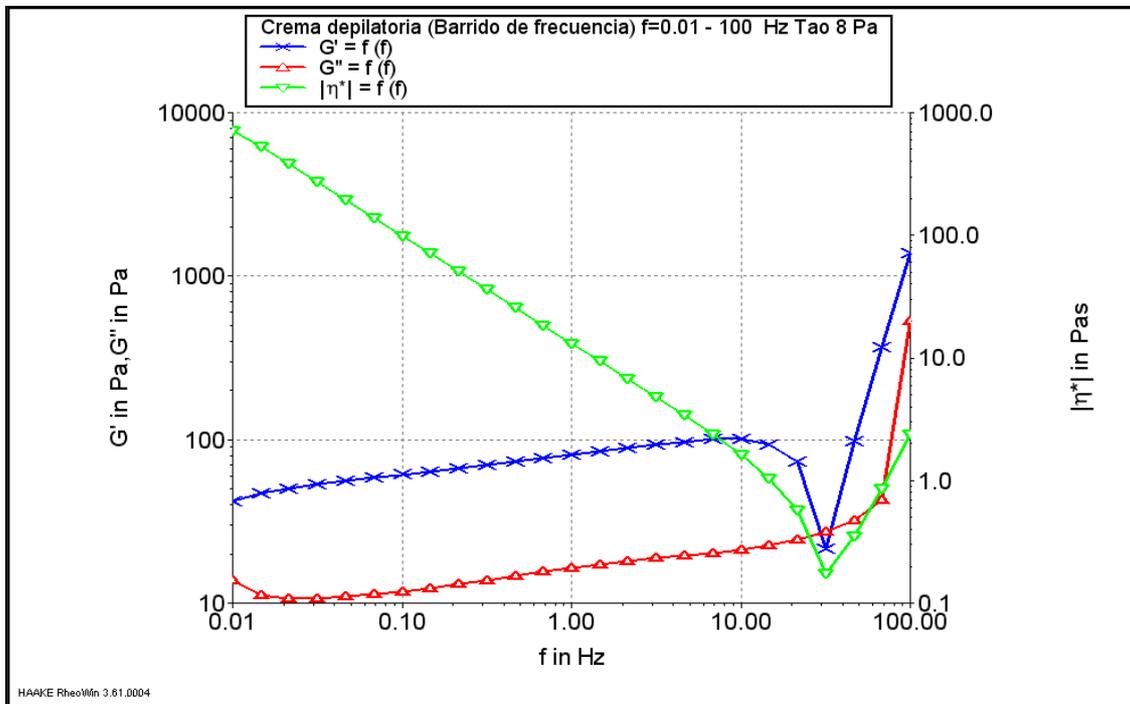
6.2.2. Barrido de frecuencia

Se elige $\tau = 8 \text{ Pa}$ ya que así se asegura la realización del ensayo dentro de la región viscoelástica lineal. Una vez fijado el esfuerzo se indica el intervalo de frecuencias a estudiar. Esto da como resultado sendas curvas donde se representan los módulos elásticos y viscoso en primer lugar y δ en segundo lugar en función de la frecuencia.

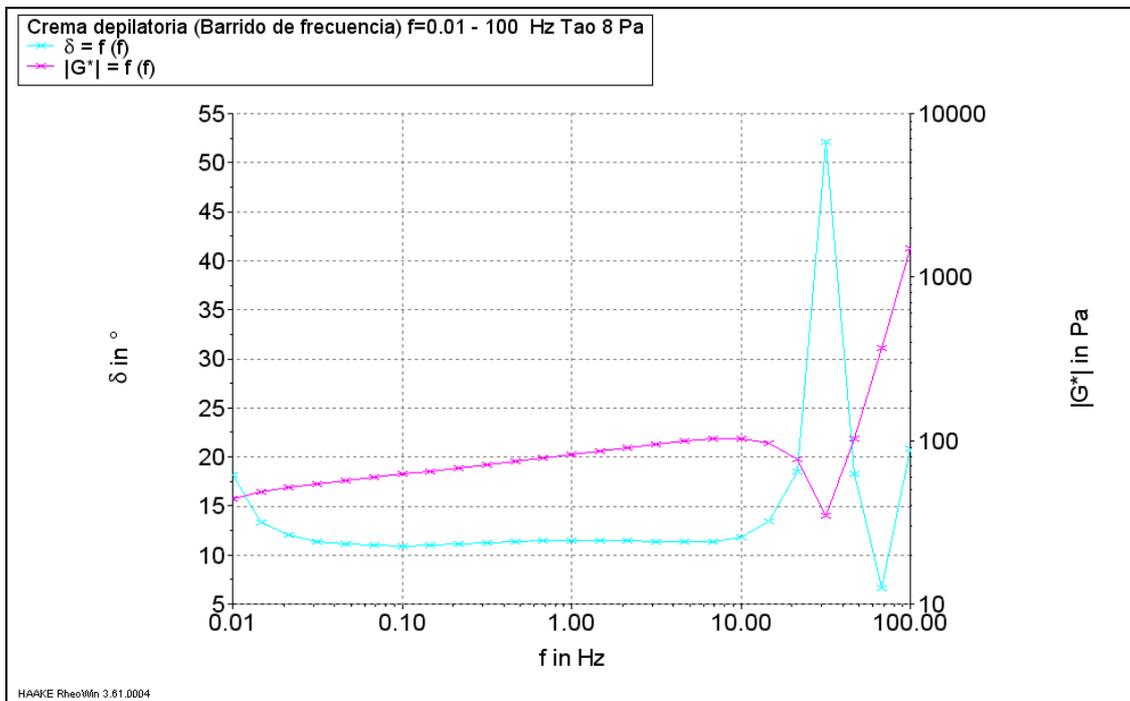


Condiciones del ensayo 1: Crema depilatoria Anian

2°) Modo CS, f 1.000 - 100.0 Hz, τ 8.000 Pa, Temperatura 25.00 °C



Graf. 6.23 crema depilatoria, $\log G'G''$ y $\log \eta^*$ vs $\log f$



Graf. 6.24 crema depilatoria, $\log G'G''$ y $\log \eta^*$ vs $\log f$



En las gráficas anteriores se observa claramente el cambio elástico – viscoso que se produce a $f = 20$ Hz, dónde se alternan G' y G'' y se cambia el ángulo de fase, adquiriendo unos valores entre 0 y 90° que demuestran la naturaleza viscoelástica de la crema estudiada.

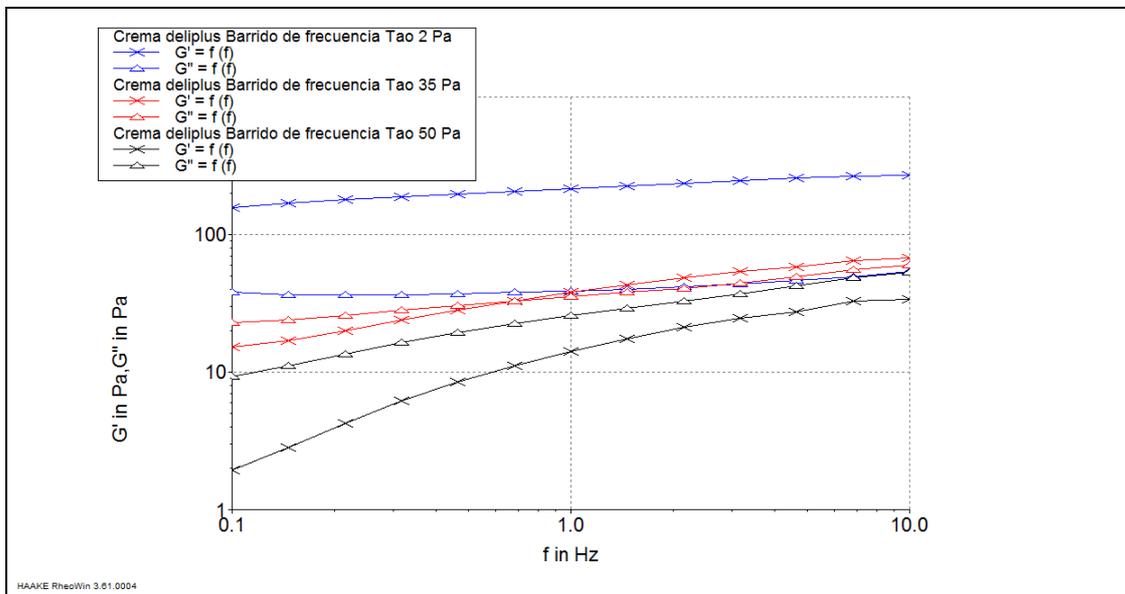
En la gráfica siguiente se muestran las curvas obtenidas para una muestra idéntica en un barrido de frecuencias cuando se aplican esfuerzos inferiores y superiores al límite de la zona lineal. Por debajo de este límite domina G' , pero bajo esfuerzos mayores comienza el flujo y domina la componente viscosa G'' .

Condiciones del ensayo 2: Crema depilatoria Anian

1°) Modo CS, f 0.10 - 10.0 Hz, τ 2.00 Pa, T^a 25.00 °C

2°) Modo CS, f 0.10 - 10.0 Hz, τ 35.00 Pa, T^a 25.00 °C

3°) Modo CS, f 0.10 - 10.0 Hz, τ 50.00 Pa, T^a 25.00 °C



Graf. 6.25 crema depilatoria, $\log G'G''$ y $\log \eta^*$ vs $\log f$

La región viscoelástica lineal está determinada por la propia estructura de la muestra, es decir, de las fuerzas de interacción atractivas y repulsivas desarrolladas entre las partículas.



7. APLICACIONES

- Control de calidad de los alimentos: este control se realiza en la propia línea de producción. Es determinante para la aceptación de productos como patatas fritas, cereales, quesos, aperitivos, yogures, dulces, chocolates, cremas, etc.
- Estudio de la textura y consistencia de productos alimenticios: dichas propiedades son muy importantes a la hora de que un producto sea del agrado del consumidor.
- Producción de pegamentos: el estudio de su plasticidad, de la forma de fluir dentro del recipiente que lo contiene, etc.
- Producción de pinturas: una pintura debe ser esparcida de forma fácil pero sin que escurra.
- Producción de productos cosméticos y de higiene corporal: la duración de una laca sobre el pelo, la distribución de la pasta de dientes por toda la boca, la forma de cómo se esparce una crema, etc. Todas estas características se estudian con la reología para obtener la mayor eficacia del producto.
- Producción de medicamentos: se estudia su estabilidad química, su tiempo de caducidad y su facilidad de extrusión, entre otras.
- Caracterización de elastómeros y de polímeros tipo PVC.
- Estabilidad de emulsiones y suspensiones.
- Caracterización de gasolinas y otros tipos de hidrocarburos.
- Caracterización de metales (en situaciones de elevada temperatura), y de cristales líquidos.
- Control de sustancias que sean transportadas a lo largo de un recipiente cilíndrico (para evitar la reopexia).



- Estudio del magma en vulcanología: cuanto más fluido sea el magma más tendencia va a tener el volcán a que provoque una erupción.



8. CONCLUSIONES

Del estudio realizado en este proyecto cabe destacar las siguientes conclusiones.

El estudio reológico permite:

- facilitar la comprensión de la naturaleza de los fluidos.
- determinar el límite de fluidiez, de gran importancia ya que marca la frontera entre la región elástica y fluida.
- comprender el estudio del comportamiento viscoelástico de ciertas sustancias .
- estudiar la dependencia del esfuerzo con el tiempo,de gran interés en el procesado de multitud de productos.
- Medir y cuantificar las propiedades reológicas de productos de manera que puedan ser conocidas y controladas.
- Manejar un reómetro adecuadamente sacando su máximo rendimiento.



9. BIBLIOGRAFÍA

- Libros
- [1] Moreno, R. "Reología de Suspensiones Cerámicas", CSIC, Biblioteca de Ciencias, 17, Madrid, 2005.
- [2] Barnes, H. A. "A Handbook of Elementary Rheology", Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics University of Wales, 2000.
- [3] "Software HAAKE Rheowin 3", Thermo Electron Company GmbH.
- [4] Schramm, G., "A practical approach to Rheology and Rheometry", Thermo Electron Company GmbH, 2004.
- [5] Steffe, J. F., "Rheological Methods In Food Process Engineering", Freeman Press, 1992.
- [6] Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd Ed, J. Wiley and Sons, New York, 1980.
- [7] Chhabra, R. P. y Richardson, J. F., "Non-Newtonian Flow in the Process Industries", Butterworth-Heinemann, 1999.
- Artículos:
- [8] Gutiérrez C. y otros, "¿Plástico o pseudoplástico?. Métodos de determinación y análisis del punto de fluidez de suspensiones cerámicas", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 39 Núm [115-137]. 1 Enero-Febrero 2000.
- [9] Barnes, H. A. "The yield stress, everything flows?", Unilever Research Port Sunlight, Bebington, Wirral, L63 3JW Merseyside, UK, 1998.
- Páginas de internet:
- [10] www.sciencedirect.com
- [11] www.rheology.org



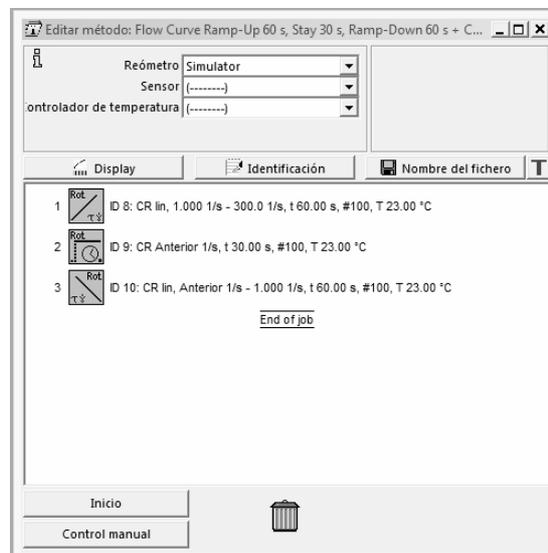
10. ANEXO

10.1. HAAKE RheoWin Manager

10.1.1. Ensayo de caracterización y tixotropía

Con el fin de ahorrar muestra y obtener más información es recomendable realizar las dos determinaciones en un mismo ensayo, la diferencia entre ambos ensayos es que el de tixotropía es más largo ya que además de realizar el ensayo en rampa de subida CR tiene otra fase a velocidad de cizalla constante y otra de rampa de bajada en modo CR.

En primer lugar se procede a abrir el método para el ensayo de tixotropía, si no se dispone de dicho método se procederá a crearlo:



Una vez hecho esto se procede a editar el método introduciendo los parámetros que se estimen oportunos.

Un ensayo de tixotropía consta de 3 pasos, para caracterizar la muestra sería suficiente con el primero de ellos:



- 1) modo CR rampa de subida  : en el cual se somete la muestra a un intervalo de velocidades de corte seleccionadas, en el menú se selecciona modo CR y la velocidad de corte inicial y final, también se introduce el tiempo de ensayo, temperatura, número de datos a registrar... Hay que tener en cuenta que a mayor velocidad de cizalla introducida es más fácil destruir la estructura de la muestra y que después se observe tixotropía.
- 2) modo CR en función del tiempo  : en el cual se selecciona el modo CR, la velocidad de cizalla seleccionada se mantendrá constante durante el periodo de tiempo que se estime oportuno.
- 3) Modo CR rampa de bajada  : en esta etapa del ensayo se somete a la muestra a un intervalo de velocidades de cizalla decreciente; se selecciona modo CR, intervalo de velocidades etc.

Una vez acabado el ensayo se procede al tratamiento de datos con HAAKE RheoWin 3 Data Manager, para poder interpretar los datos correctamente y extraer la información deseada se selecciona en los modelos de apariencia gráfica los más adecuados ó se eligen los ejes.

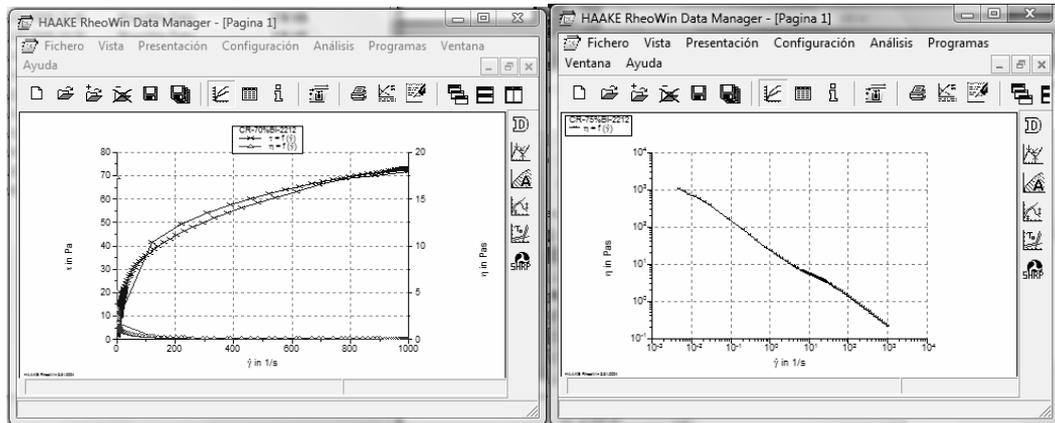
Los modelos disponibles para este ensayo que son adecuados son:

- Flow Curve CR; $\tau, \eta = f(\dot{\gamma})$: en este modelo se representa tanto la curva de flujo (τ vs. $\dot{\gamma}$) como la curva de viscosidad (η vs. $\dot{\gamma}$) ambas en forma lineal.
- - Flow Curve CR; $\tau = f(\dot{\gamma})$ log-log: en este modelo se representa la curva de flujo en escala logarítmica $\log \tau$ vs $\log \dot{\gamma}$

Para el ensayo de caracterización lo más conveniente es representar la curva de flujo (τ vs $\dot{\gamma}$) y la curva de viscosidad ($\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$)



Para el ensayo de tixotropía se recomienda representar la curva de flujo (τ vs $\dot{\gamma}$), hay que tener en cuenta la tixotropía se evalúa en función de la curva de histéresis de las curvas de subida y bajada $\dot{\gamma}$.

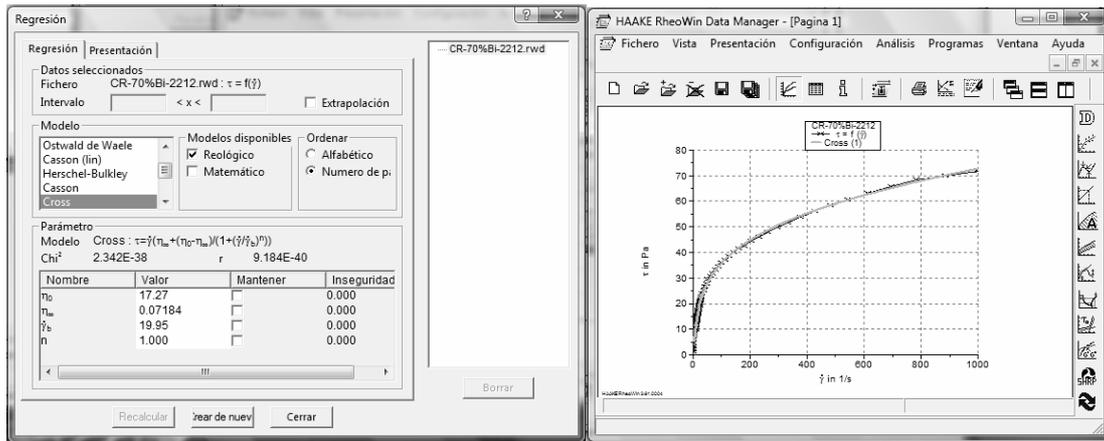


Una vez realizado el gráfico se procede a la evaluación de los datos, en el botón análisis se selecciona el análisis que se quiera realizar:  el botón de regresión en el caso de que se quiera realizar un análisis de regresión para realizar ajustes con modelos reológicos o matemáticos predefinidos; el botón de tixotropía  para calcular el área de histéresis y evaluar el comportamiento dependiente del tiempo.

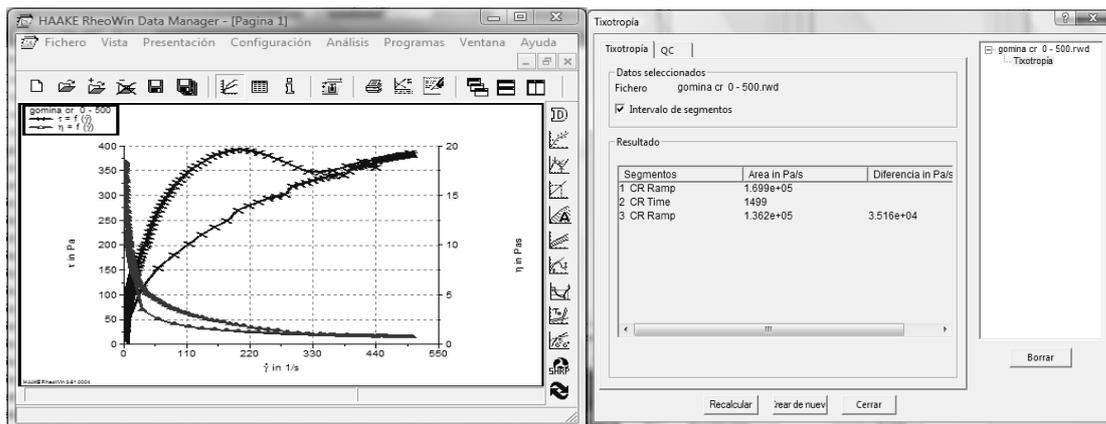
En el caso de haber seleccionado el análisis de regresión habrá que seleccionar las curvas que se desean evaluar y el rango de medidas sobre el que se realizará la regresión, dependiendo del modelo que se desee evaluar es importante seleccionar un rango adecuado ya que puede que no explique el comportamiento del fluido para todo el rango de velocidades de cizalla; una vez que se hayan realizado las medidas de regresión pertinentes se puede observar gráficamente el ajuste con respecto a la curva original, además en el apartado de información  habrá una relación con las ecuaciones y parámetros calculados para todos los modelos evaluados.



Método Para La Determinación De Propiedades Reológicas



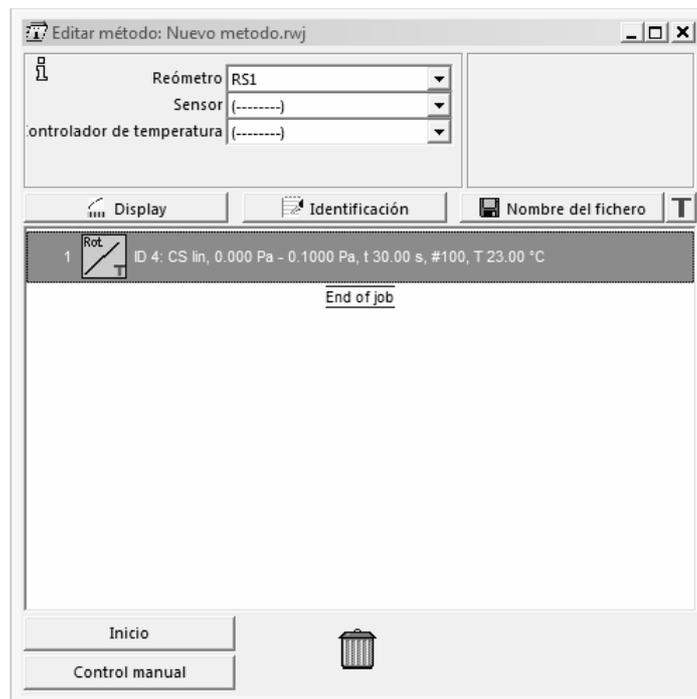
En el caso de evaluar la tixotropía también se seleccionarán las curvas deseadas y los rangos de medidas, se obtienen unos valores de área en Pa/s, es el valor necesario para romper la estructura, en este caso gráficamente no se representa nada pero en el apartado de  quedarán registradas las diferentes áreas calculadas.





10.1.2. Temperatura:

Se abre el método para el ensayo de temperatura en modo CS, si no se dispone de dicho método se procederá a crearlo:



Una vez hecho esto se procede a editar el método introduciendo los parámetros que se estimen oportunos.

Un ensayo de temperatura sólo consta de un paso:

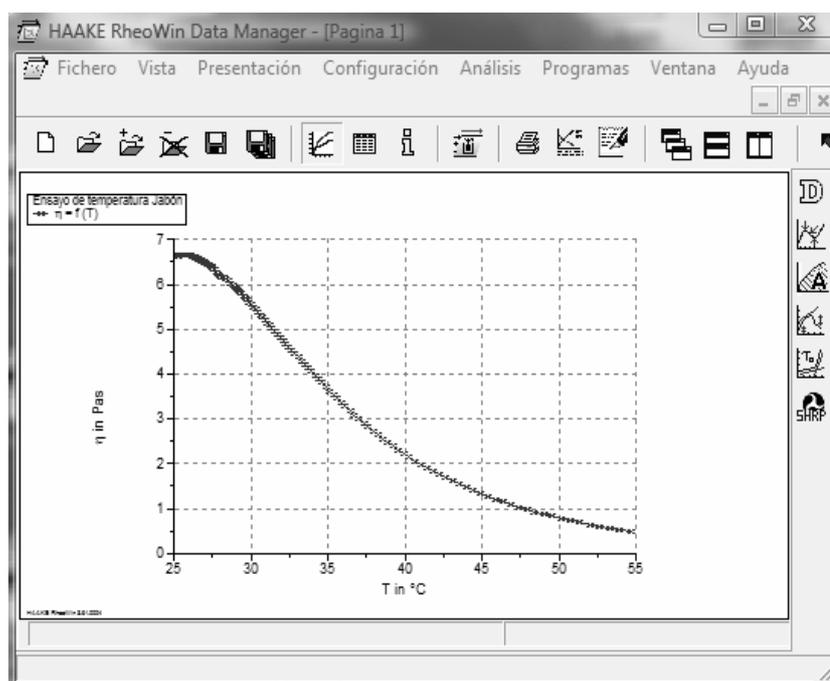
- 1) modo CS, rampa de temperatura  : en el cual se somete la muestra a un determinado esfuerzo, lo lógico será no variar el esfuerzo para ver el efecto aislado que produce la temperatura, en el menú se selecciona modo CS y el intervalo de temperatura a estudiar, también se introduce el tiempo de ensayo, temperatura, número de datos a registrar, etc. Hay que tener en cuenta que según la apariencia de



la muestra se apreciará un punto de flujo más o menos significativo y a mayor o menor valor de esfuerzo, para muestras muy fluidas no tiene sentido realizar este ensayo a esfuerzos muy altos.

Una vez acabado el ensayo se procede al tratamiento de datos con HAAKE RheoWin 3 Data Manager, para poder interpretar los datos correctamente y extraer la información deseada se selecciona en los modelos de apariencia gráfica los más adecuados ó se eligen los ejes.

Los modelos disponibles para este ensayo no son satisfactorios así que se crea uno nuevo donde se representa la temperatura y la viscosidad.

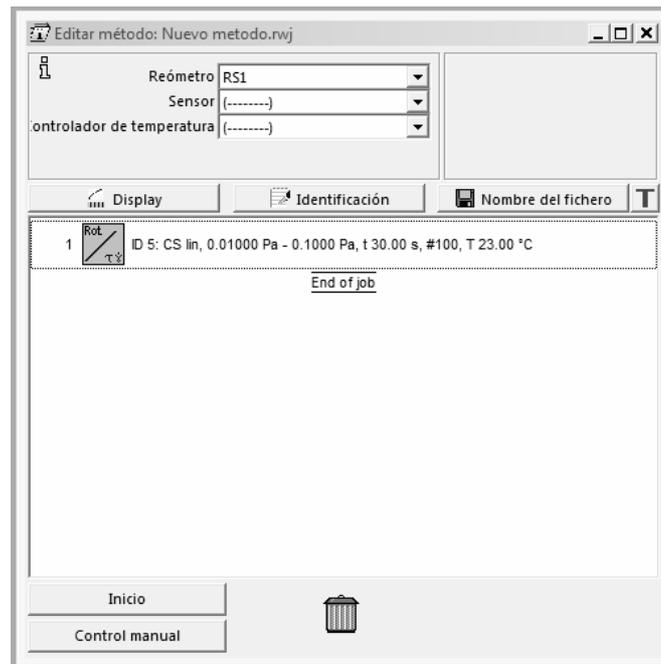


Para este método los datos se ajustan con el programa KaleidaGraph, ya que permite un buen análisis con el modelo de Arrhenius



10.1.3. Punto de flujo:

Se abre el método para el ensayo de punto de flujo en modo CS, si no se dispone de dicho método se procederá a crearlo:



Una vez hecho esto se procede a editar el método introduciendo los parámetros que se estimen oportunos.

Un ensayo de punto de flujo sólo consta de un paso:

- 1) modo CS rampa de subida : en el cual se somete la muestra a un rango de esfuerzo, en el menú se selecciona modo CS y la τ (esfuerzo) inicial y final, también se introduce el tiempo de ensayo, temperatura, número de datos a registrar, etc. Hay que tener en cuenta que según la apariencia de la muestra se apreciará un punto de flujo más o menos significativo y a mayor o menor valor de esfuerzo, para muestras muy fluidas no tiene sentido realizar este ensayo a esfuerzos muy altos.

Una vez acabado el ensayo se procede al tratamiento de datos con HAAKE RheoWin 3 Data Manager, para poder interpretar los datos correctamente y extraer la

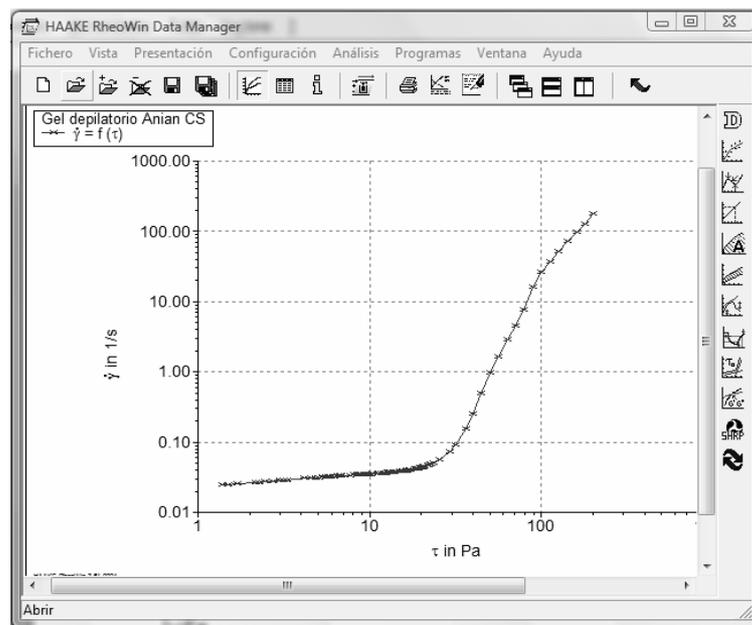


información deseada se selecciona en los modelos de apariencia gráfica los más adecuados ó se eligen los ejes.

Los modelos disponibles para este ensayo que son adecuados son:

- - CS Stress Sweep (Yield Stress); $\gamma = f(\tau)$: en este modelo se representa la deformación que produce el esfuerzo γ vs τ .

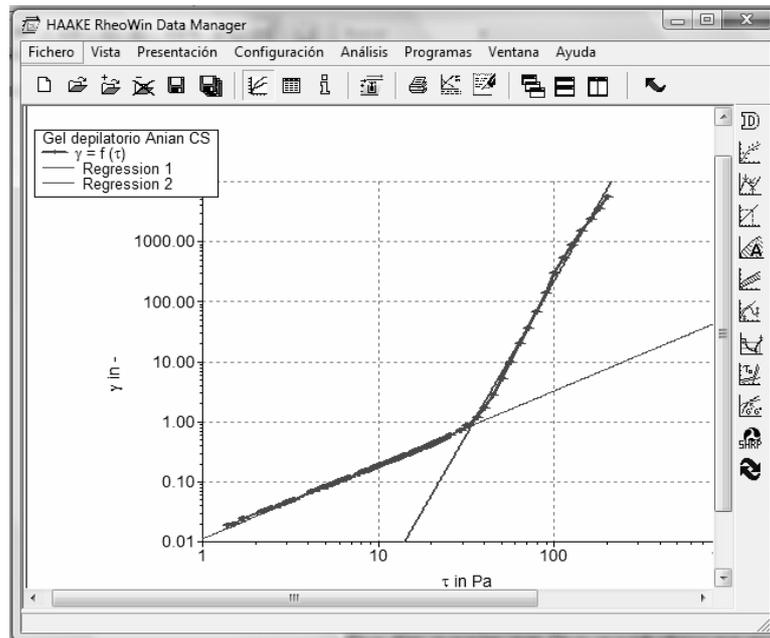
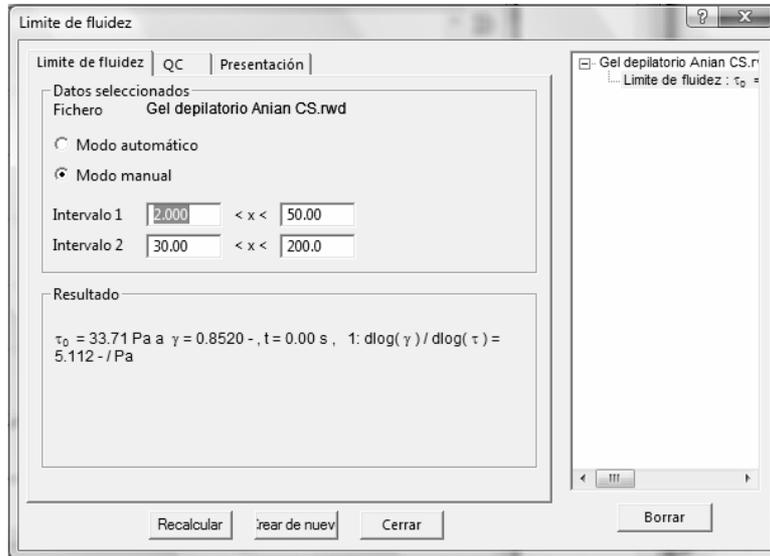
El modelo más adecuado es el nombrado antes, también es posible realizar otras representaciones para observar el punto de flujo como: $\dot{\gamma}$ vs. τ donde también se aprecia con claridad el punto de ruptura.



Una vez realizado el gráfico se procede a la evaluación de los datos, en el botón análisis se selecciona el análisis que se quiera realizar; en este caso análisis de punto de flujo , es importante seleccionar un intervalo de datos adecuado para observar el punto de corte correcto sobre la curva, ya que se ha comentado anteriormente que el punto de flujo no es un único valor.



Por último en el apartado de información  habrá una relación con todos los parámetros obtenidos.

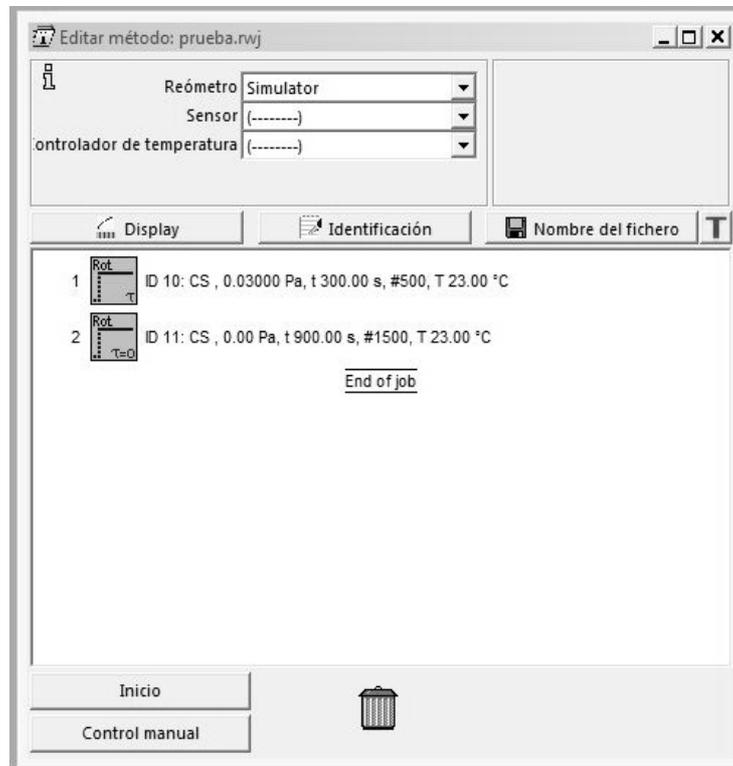


10.1.4. Ensayo de fluencia

En primer lugar, si no tenemos un método para el ensayo de fluencia se procederá a crearlo.



Una vez creado el método, se abre:



Una vez hecho esto se procede a editar el método introduciendo los parámetros que se estimen oportunos.

Para un ensayo de fluencia existen 2 pasos:

1º) **modo CS a τ constante**  en el cual se somete a la muestra durante un cierto tiempo a un esfuerzo constante. Se introduce este esfuerzo en la pestaña parámetros junto con el tiempo que se estime. Para seleccionar τ hay que tener en cuenta que por encima del punto de flujo la muestra no se recuperará, fluirá, entonces este valor debe estar por debajo de τ_0 .

2º) **modo CS con un valor nulo de τ** ,  durante el tiempo escogido, a mayor tiempo lo lógico sería una mayor recuperación.

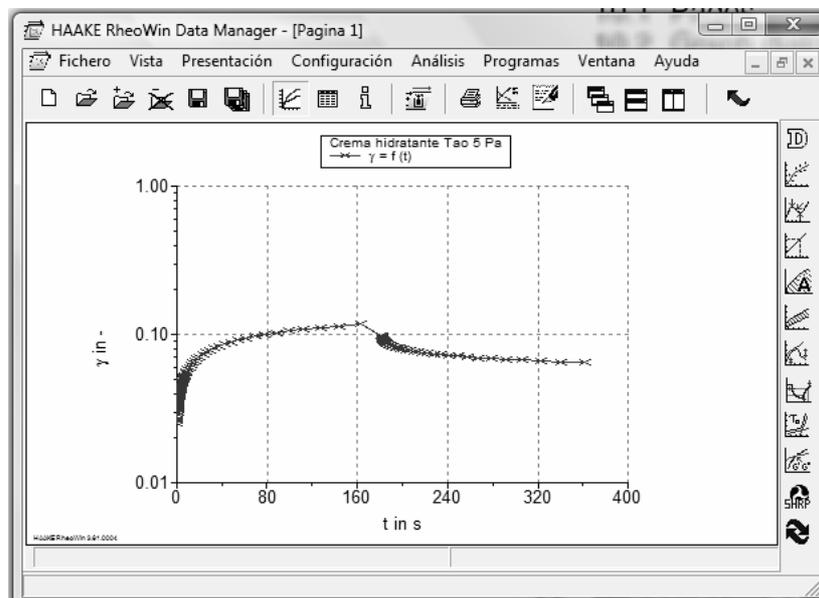


En los dos procedimientos anteriores se puede escoger en la pestaña adquisición el número de datos que se registrará durante la ejecución del ensayo, la temperatura a la cual se llevará a cabo...

Una vez acabado el ensayo se procede al tratamiento de datos con HAAKE RheoWin 3 Data Manager, para poder representar los datos deseados hay que proceder a editar el gráfico, en apariencia gráfica se podrá tratar todo lo relacionado a la representación.

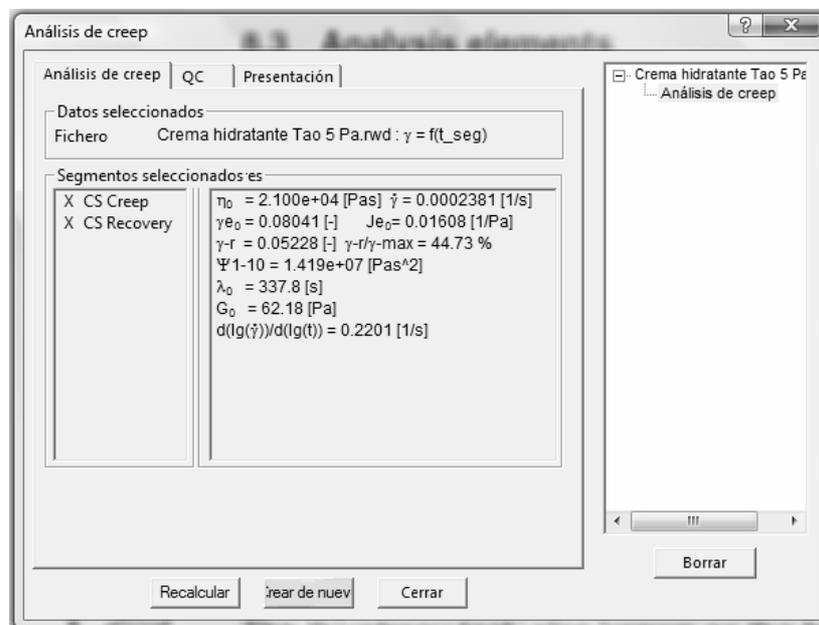
Se puede escoger un modelo predefinido de los que se muestran en el apartado modelos de esta ventana, en este ensayo los modelos adecuados serán aquellos que pone Creep & Recovery, ó uno que se haya creado previamente para este tipo de ensayos; no es estrictamente necesario seleccionar un modelo pero es interesante tenerlos configurados con el fin de ahorrar tiempo, ya que al seleccionar un modelo y pulsar la tecla ok aparecerá directamente el gráfico con los datos representados de la manera deseada.

Para los ensayos de fluencia lo más habitual es representar: J vs. t ó γ vs. t .; aunque lo preferible es representar $\log \gamma$ vs. t (s) para comprender la extrapolación realizada en el análisis de datos:

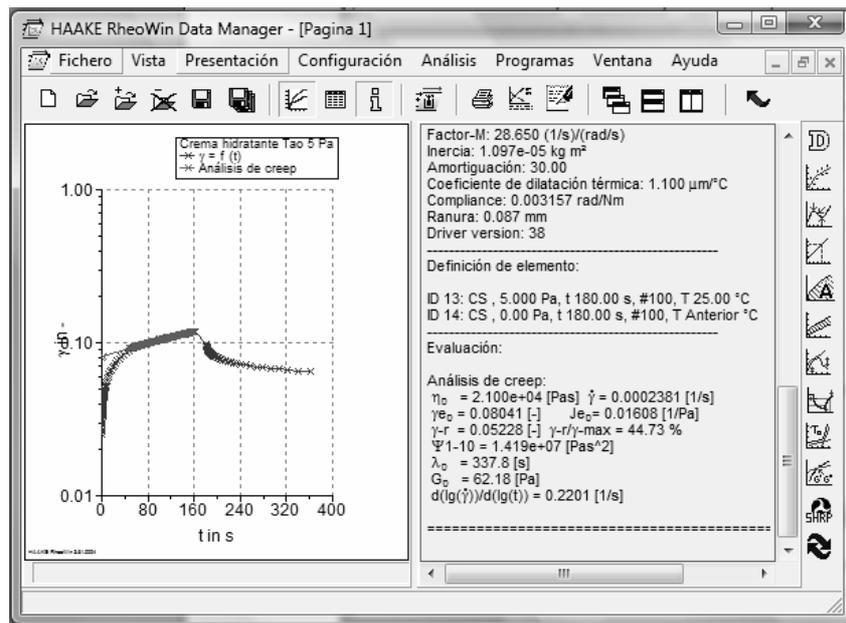




Una vez realizado el gráfico se selecciona el botón Análisis de Creep , bien de la barra de herramientas a la derecha del gráfico ó bien en la parte superior Análisis/Análisis de Creep. En este apartado habrá que seleccionar la/s curva/s a analizar y el rango de medida, lo más habitual es seleccionar el rango total, también hay que establecer la apariencia gráfica deseada. Una vez hecho todo lo anterior, hay que seleccionar en presentación las curvas que se desea aparezcan en el gráfico, la recomendada y que aporta más información es la correspondiente a la casilla Marcar zona lineal.



Con el análisis de Creep creado ya se puede cerrar el editor, en el gráfico aparecerá la/s línea/s seleccionada/s junto con la representación original, en el apartado de información  aparecerán todos los datos calculados antes.



10.1.5. Barrido de esfuerzo y de frecuencia

En primer lugar, como en los ensayos de fluencia, si no tenemos un método para el ensayo de oscilación se procederá a crearlo.

Hay que tener en cuenta que se deberán crear dos tipos de ensayos de oscilación:



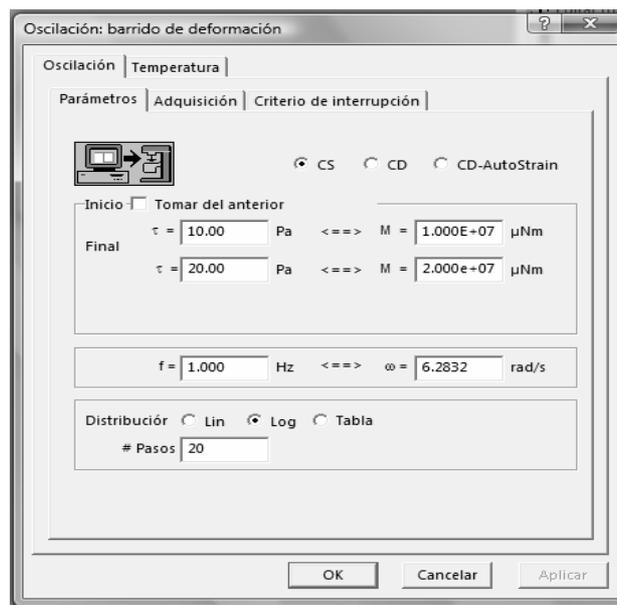
Barrido de esfuerzo o amplitud



Barrido de frecuencia

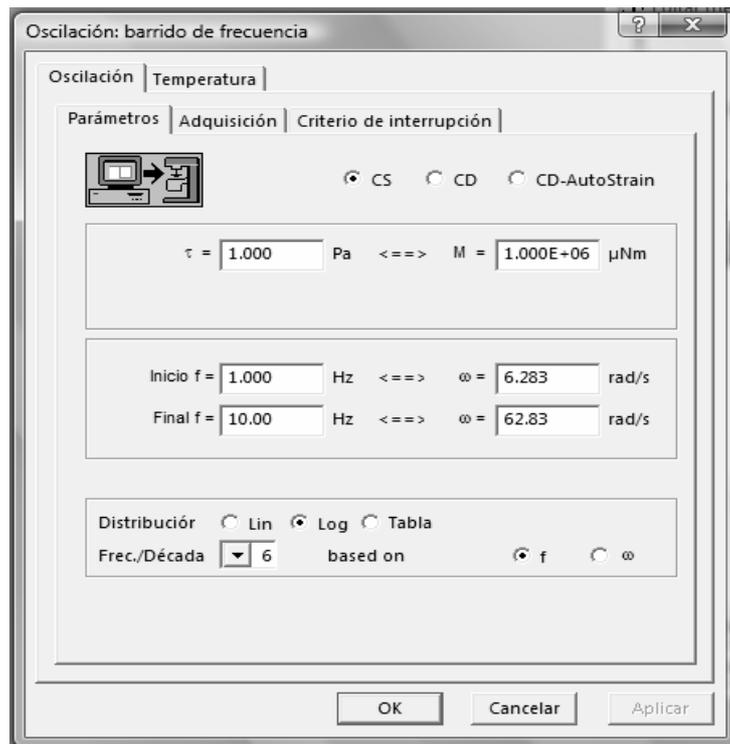
A continuación se detalla cada método:

Se abre el **barrido de esfuerzo** y se indican los valores de τ que se estimen oportunos manteniendo un valor pequeño de frecuencia fijo, para de esta manera determinar la región viscoelástica lineal.



Esto nos permite encontrar la región en la cual la muestra a estudiar muestra un comportamiento viscoelástico,

Una vez hecho esto, en **el barrido de frecuencia** se determina la variación de los módulos viscoelásticos en función de la frecuencia. Al contrario que en el barrido de esfuerzo, esta vez se indican unos valores de frecuencia y se mantiene un τ **constante** (dentro de la región viscoelástica no olvidarse).



Los dos métodos son necesarios para llevar a cabo un ensayo de oscilación completo.

Se permite también realizar el ensayo en modo CD y CD - AutoStrain , medidas en modo de deformación controlada.

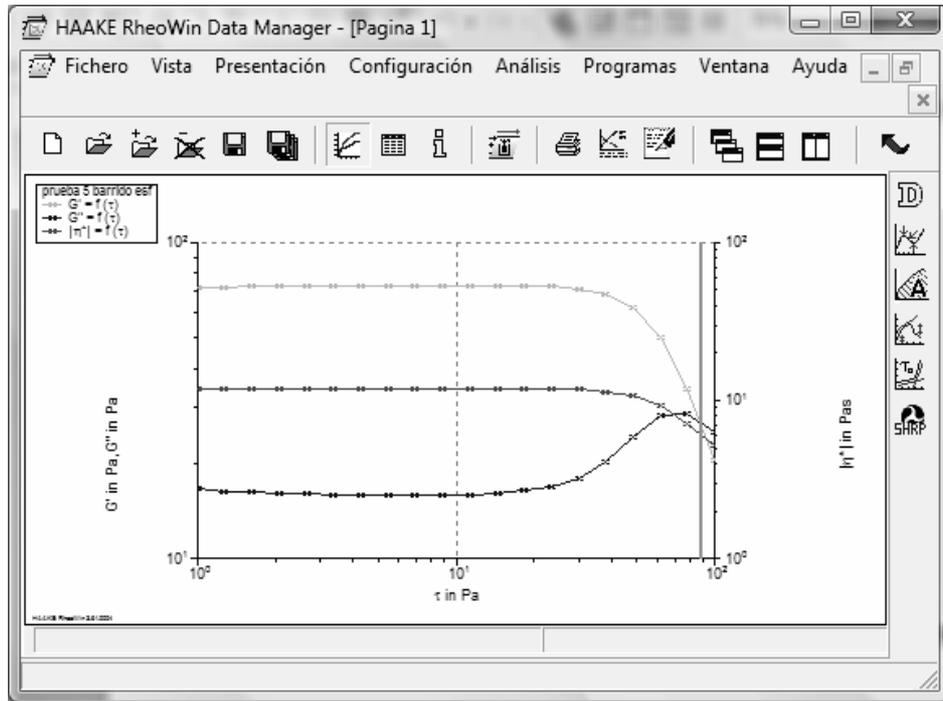
Como en otros métodos, podemos fijar la temperatura de cada ensayo y establecer el número de medidas durante el ensayo en las pestañas de temperatura y adquisición.

Una vez acabado el ensayo se procede al tratamiento de datos con HAAKE RheoWin 3 Data Manager.

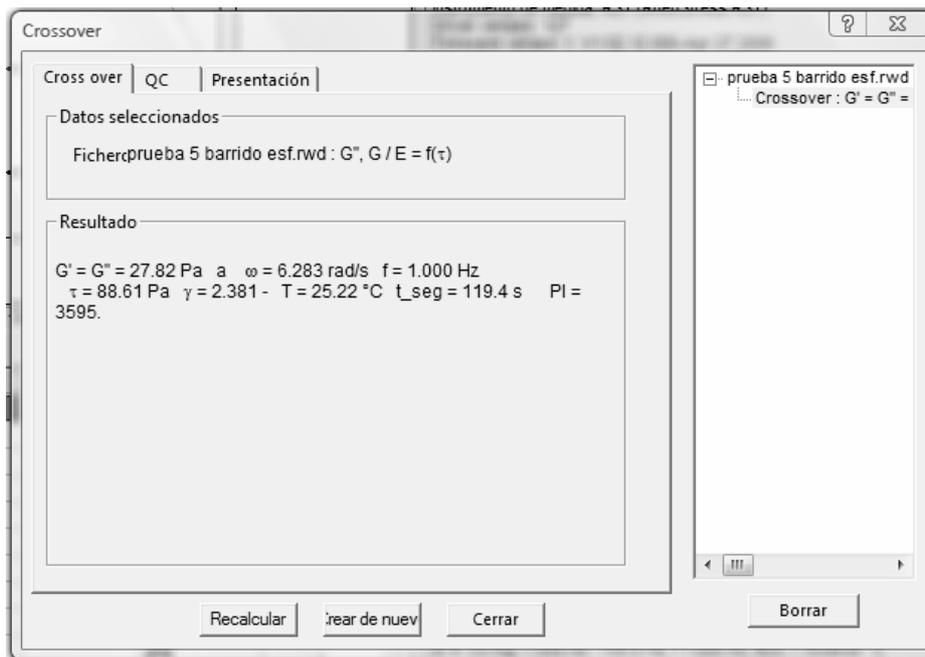
Se representan los datos gráficamente, para ello se puede recurrir a modelos predefinidos ó seleccionar en los ejes las variables deseadas.



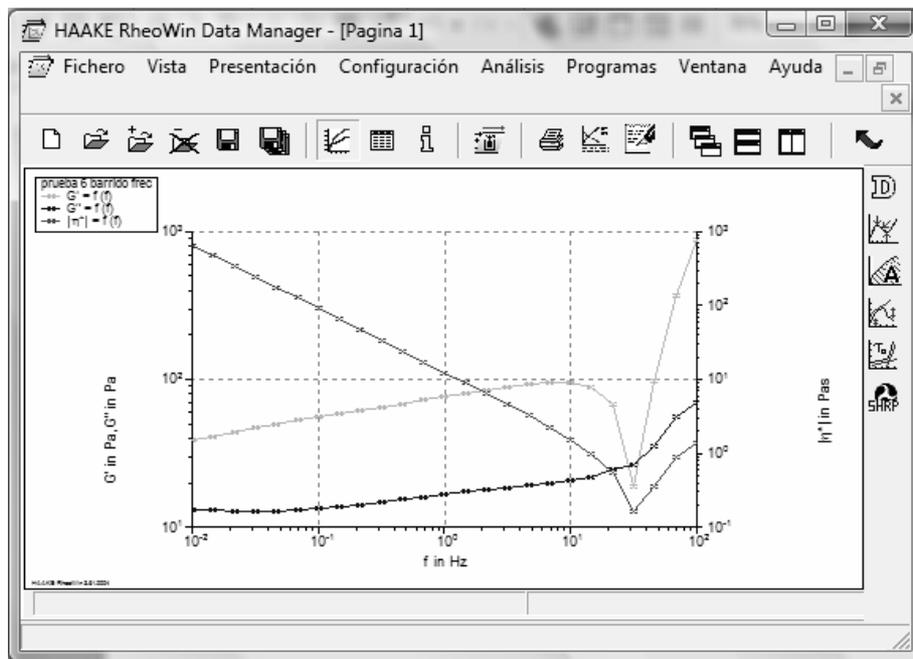
Para barrido de esfuerzo en los modelos disponibles el más adecuado es el OSC Amp. Sweep; $G_1, G_2, \text{EtaC} = f(\tau)$ que representa $\log G'$ y G'' en un eje y en otro $\log \eta^*$ frente a $\log \tau$.



Se selecciona "Crossover" , de esta manera se determina el punto de flujo de la muestra y se obtienen datos de gran interés, los datos estarán disponibles en el apartado de información 



Para representar el barrido de frecuencia de los modelos predefinidos el más adecuado es OSC Freq. Sweep; $G_1, G_2, \text{EtaC} = f(f)$ aunque la representación manual es la recomendable $\log G'$ y G'' en un eje y en otro δ frente a $\log f(\text{Hz})$.





10.2. Unidades más representativas

Nomenclatura de la Sociedad de Reología para esfuerzo de cizalla continua.

| Parámetro | Nombre inglés | Símbolo | Unidades S.I. |
|---|---|-------------------|---------------|
| Dirección de flujo | Direction of flow | x_1 ó x | m |
| Dirección grad. velocidad | Dir. of velocity gradient | x_2 ó y | m |
| Dirección neutral | Neutral direction | x_3 ó z | m |
| Esfuerzo de cizalla | Shear stress | τ ó σ | Pa |
| Velocidad de cizalla | Shear strain | $\dot{\gamma}$ | s^{-1} |
| Viscosidad | Viscosity | η | Pa·s |
| 1ª función de esfuerzo normal | First normal stress function | N_1 | Pa |
| 2ª función de esfuerzo normal | Second normal stress function | N_2 | Pa |
| Viscosidad límite a velocidad de cizalla cero | Limiting viscosity at zero shear rate | η_0 | Pa·s |
| Viscosidad límite a velocidad de cizalla infinita | Limiting viscosity at infinite shear rate | η_∞ | Pa·s |
| Viscosidad del disolvente | Viscosity of solvent | η_s | Pa·s |
| Viscosidad relativa | Relative viscosity | η_r | Adim. |
| Viscosidad específica | Specific viscosity | η_{sp} | Adim |
| Viscosidad intrínseca | Intrinsic viscosity | $[\eta]$ | m^3/kg |

Nomenclatura de la Sociedad de Reología para viscoelasticidad lineal (simple cizalla)

| Parámetro | Nombre inglés | Símbolo | Unidades S.I. |
|-------------------------------------|-------------------------------|----------|---------------|
| Deformación de cizalla | Shear strain | γ | Adim. |
| Módulo de deformación | Shear modulus | G | Pa |
| Módulo de relajación | Shear relaxation modulus | $G(t)$ | Pa |
| Capacitancia | Shear compliance | J | Pa^{-1} |
| Capacitancia de fluencia | Shear creep compliance | $J(t)$ | Pa^{-1} |
| Capacitancia de equilibrio | Equilibrium shear compliance | J_e | Pa^{-1} |
| Capacitancia de estado estacionario | Steady-state shear compliance | J_0 | Pa^{-1} |
| Viscosidad compleja | Complex viscosity | η^* | Pa·s |



| | | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|----------|------------------|
| Viscosidad dinámica | Dynamic viscosity | η' | Pa·s |
| Desfase de la componente η^* | Out of phase component of η^* | η'' | Pa·s |
| Módulo complejo | Complex shear modulus | G^* | Pa |
| Módulo de almacenamiento | Shear storage modulus | G' | Pa |
| Módulo de pérdida | Shear loss modulus | G'' | Pa |
| Capacitancia compleja | Complex shear compliance | J^* | Pa ⁻¹ |
| Capacitancia de almacenamiento | Shear storage compliance | J' | Pa ⁻¹ |
| Capacitancia de pérdida | Shear loss compliance | J'' | Pa ⁻¹ |

Nomenclatura de la Sociedad de Reología para viscoelasticidad lineal (Deformación en extensión)

| Parámetro | Nombre inglés | Símbolo | Unidades S.I. |
|-------------------------------------|----------------------------|------------|------------------|
| Tensión | Strain | ϵ | Adim. |
| Módulo de Young | Young's modulus | E | Pa |
| Módulo de relajación de tensión | Tensile relaxation modulus | E(t) | Pa |
| Capacitancia de tensión | Tensile compliance | D | Pa ⁻¹ |
| Capacitancia de fluencia en tensión | Tensile creep compliance | D(t) | Pa ⁻¹ |

Nomenclatura de la Sociedad de Reología para viscoelasticidad no lineal: flujo inicial

| Parámetro | Nombre inglés | Símbolo | Unidades S.I. |
|---|---|-----------------------------|-------------------|
| Función de crecimiento del esfuerzo de cizalla | Shear stress growth function | $\tau^+(t, \dot{\gamma})$ | Pa |
| Coefficiente de crecimiento de esfuerzo de cizalla | Shear stress growth coefficient | $\eta^+(t, \dot{\gamma})$ | Pa·s |
| Función de crecimiento del primer esfuerzo normal | First normal stress growth function | $N_1^+(t, \dot{\gamma})$ | Pa |
| Coefficiente de crecimiento del primer esfuerzo normal | First normal stress growth coefficient | $\psi_1^+(t, \dot{\gamma})$ | Pa·s ² |
| Función de crecimiento del segundo esfuerzo normal | Second normal stress growth function | $N_2^+(t, \dot{\gamma})$ | Pa |
| Coefficiente de crecimiento del segundo esfuerzo normal | Second normal stress growth coefficient | $\psi_2^+(t, \dot{\gamma})$ | Pa·s ² |

Nomenclatura de la Sociedad de Reología para viscoelasticidad no lineal: cese de flujo.



| Parámetro | Nombre inglés | Símbolo | Unidades S.I. |
|---|--|-----------------------------|-------------------|
| Función de disminución del esfuerzo de cizalla | Shear stress decay function | $\tau^-(t, \dot{\gamma})$ | Pa |
| Coefficiente de disminución de esfuerzo de cizalla | Shear stress decay coefficient | $\eta^-(t, \dot{\gamma})$ | Pa·s |
| Función de disminución del primer esfuerzo normal | First normal stress decay function | $N_1^-(t, \dot{\gamma})$ | Pa |
| Coefficiente de disminución del primer esfuerzo normal | First normal stress decay coefficient | $\psi_1^-(t, \dot{\gamma})$ | Pa·s ² |
| Función de disminución del segundo esfuerzo normal | Second normal stress decay function | $N_2^-(t, \dot{\gamma})$ | Pa |
| Coefficiente de disminución del segundo esfuerzo normal | Second normal stress decay coefficient | $\psi_2^-(t, \dot{\gamma})$ | Pa·s ² |

Nomenclatura de la Sociedad de Reología para viscoelasticidad no lineal: deformación umbral.

| Parámetro | Nombre inglés | Símbolo | Unidades S.I. |
|---|--|-------------------|---------------|
| Función de relajación del esfuerzo de cizalla | Shear stress relaxation function | $\tau(t, \gamma)$ | Pa |
| Módulo de relajación del esfuerzo de cizalla | Shear stress relaxation modulus | $G(t, \gamma)$ | Pa |
| Función de relajación del primer esfuerzo normal | First normal stress relaxation function | $N_1(t, \gamma)$ | Pa |
| Función de relajación del segundo esfuerzo normal | Second normal stress relaxation function | $N_2(t, \gamma)$ | Pa |

Nomenclatura de la Sociedad de Reología para viscoelasticidad no lineal: fluencia.

| Parámetro | Nombre inglés | Símbolo | Unidades S.I. |
|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------|
| Capacitancia de cizalla en fluencia | Shear creep compliance | $J(t, \tau)$ | Pa ⁻¹ |
| Capacitancia de estado estacionario | Steady-state compliance | $J_s(\tau)$ | Pa ⁻¹ |
| Deformación recuperada | Recoil strain | $\gamma_r(t, \tau)$ | Adim |
| Función de recuperación | Recoil function | $R(t, \tau)$ | Pa ⁻¹ |
| Recuperación límite | Ultimate recoil | $\gamma_\infty(\tau)$ | Adim |
| Función de recuperación límite | Ultimate recoil function | $R_\infty(\tau)$ | Pa ⁻¹ |