



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Instituto de Física

Mecánica de suspensiones coloidales en fluidos no-Newtonianos

Tesis para obtener el grado de
Maestra en Ciencias Interdisciplinarias

presenta

Daniela Dávalos Ruedas

Línea de investigación

Biofísica y bioingeniería

co-dirigida por

Dra. Rosario Esperanza Moctezuma Martiñón

Dr. Juan Rodrigo Vélez Cordero

San Luis Potosí, S.L.P.

Diciembre 2022



Resumen

En este estudio nos centramos en el comportamiento reológico de suspensiones coloidales en fluidos complejos. Analizamos el cambio en la viscosidad debido a la presencia de partículas magnetizables y no magnetizables, suspendidas en una matriz polimérica, bajo diferentes condiciones. Consideramos bajas fracciones volumétricas y concentraciones del polímero menores a la concentración de traslape (C^*). Por lo tanto, nuestras suspensiones se encuentran en el régimen diluido. Demostramos que partículas de escala micrométrica pueden generar anomalías en el comportamiento reológico de soluciones poliméricas. La anomalía observada reside en que el índice de consistencia de las soluciones poliméricas (análogo de la viscosidad) aumenta o disminuye en función de la fracción volumétrica de las partículas, contrario a lo predicho por la viscosidad de Einstein. Estos hallazgos son contrastados con la reología de suspensiones coloidales que sí obedecen la ley de Einstein. Así mismo, las mediciones reológicas son complementadas con análisis de imágenes de micrografías tomadas de las suspensiones coloidales. Nuestros resultados son bastante atractivos, dado que, este fenómeno ha sido observado principalmente en sistemas poliméricos con altas fracciones volumétricas de nano-partículas, y polímeros fundidos (*polymer melts*). Finalmente, ofrecemos una explicación de la anomalía en términos de la interacción coloide/polímero.

Abstract

In this study we focalize on the rheological behavior of colloidal suspensions in complex fluids. We analyze the change in viscosity due to the presence of magnetizable and non-magnetizable particles suspended in a polymeric matrix under different conditions. We considered low volume fractions and polymer concentrations lower than the overlap concentration (C^*). Therefore, our suspensions are in the dilute regime. We demonstrate that micrometer-scale particles can generate anomalies in the rheological behavior of polymer solutions. The observed anomaly lies in the fact that the consistency index of polymeric solutions (analog of viscosity) increases or decreases as a function of the volume fraction of the particles, contrary to what is predicted by the Einstein viscosity. These findings are contrasted with the rheology of colloidal suspensions that do obey Einstein's law. Likewise, the rheological measurements are complemented by analysis of micrograph images taken of the colloidal suspensions. Our results are quite attractive, since, this phenomenon has been observed mainly in polymeric systems with high volume fractions of nano-particles, and polymer melts. Finally, we offer an explanation of the anomaly in terms of colloid/polymer interaction.

Este trabajo de investigación y tesis de grado fue realizado bajo la supervisión y asesoría del Dr. Juan Rodrigo Vélez Cordero y la Dra. Rosario Moctezuma Martiñón, a quienes me gustaría expresar un profundo agradecimiento por brindarme sus conocimientos, ideas y dirección durante el proceso del presente trabajo; por su orientación, atención a mis consultas y su confianza ofrecida; por su tiempo y dedicación. Gracias por su apoyo, por ser parte fundamental para que el proyecto resultara de manera exitosa. Sin duda alguna, formar parte de su equipo de trabajo ha sido de las mejores decisiones que he tomado a lo largo de mi vida. Muchas gracias!

Así mismo, agradezco a mis profesores, que compartieron conmigo sus conocimientos para convertirme en una profesionista, por su tiempo y dedicación. Quiero hacer un agradecimiento especial al Dr. Bernardo José Luis Arauz Lara por ser una inspiración en mi desarrollo académico y educativo. Sin duda, tengo un gran ejemplo de lucha, dedicación y esfuerzo. Por brindarme su apoyo y conocimiento durante los cursos, agradezco al Dr. Roberto Sánchez Ólea, al Dr. Bernardo Yañez Soto y al Dr. Alfredo Méndez Cabañas ya que influyeron en mis ambiciones académicas. Además, agradezco al Insitituto de Física y Conacyt, por brindarme su apoyo y servicios, así como el material y equipo necesarios en este proyecto.

A mi familia, por apoyarme en todo lo que me he propuesto. A mi madre, que siempre ha sido mi fuente de inspiración principal para avanzar y buscar progresar día con día, tanto profesionalmente como persona. Mamá, te agradezco por todas las lecciones y enseñanzas que me has brindando! A mis hermanas que han estado ahí para compartir lecciones y grandes experiencias. Sin duda, han fortalecido mis ganas por seguir aprendiendo todos los días sin importar las circunstancias. A mis familiares que siempre están conmigo, en mi mente y corazón, ustedes han ayudado a formar la persona que soy hoy en día. Ustedes son parte de este sueño!

A mis compañeros y amigos, por brindarme grandes experiencias durante estos años de constante lucha, dedicación y esfuerzo. A Karla Balderas, por siempre estar ahí para apoyarme y alentarme en cada paso que doy, por ser la mejor amiga que podría tener. A Mario Faz y Axel Martínez por brindarme su amistad incondicional y experiencias increíbles. A Orlando Augusto Villegas, por todo el apoyo brindado y los buenos momentos en el laboratorio. Te agradezco mucho, sin duda encontré a un gran compañero y amigo. A Nelly, Claudia, Sandra, Miriam, Edgar, Oscar, Ruben, etc. Gracias por ser parte de mi vida y nutrirme de grandes experiencias.

Muchas gracias a todos ustedes! Sin su apoyo este trabajo nunca se habría escrito y, por eso, este trabajo es también el suyo.

Índice general

1. Marco Teórico	3
1.1. CIENCIA DE COLOIDES	4
1.1.1. Fenómenos coloidales	6
1.1.2. Partículas coloidales: generalidades de las partículas “Sera-Mag Carboxylate-Modified Magnetic Beads SpeedBeads”	6
1.2. PRINCIPIOS DE REOLOGÍA	8
1.2.1. Conceptos básicos	9
1.2.2. Reología de fluidos	10
1.2.3. Ley de Newton de la viscosidad	10
1.2.4. Fluidos Newtonianos Generalizados	12
1.2.5. Ley de potencia	14
1.3. REOLOGÍA DE SUSPENSIONES	15
1.3.1. Viscosidad de suspensiones diluidas	16
1.3.2. Viscosidad de Einstein	17
1.3.3. Modelos adicionales para la viscosidad de suspensiones coloidales	20
1.3.4. Efectos adicionales en la viscosidad de suspensiones debido al movi- miento Browniano	22
1.4. REOLOGÍA DE POLÍMEROS	24
1.4.1. Propiedades reológicas de los polímeros en solución	26
1.4.2. Reología de un polímero: generalidades de la goma Xantana	29
1.5. REOMETRÍA	33
2. Metodología	36
2.1. SOLUCIONES POLIMÉRICAS	36
2.1.1. Fluido no-Newtoniano (fluido modelo)	36
2.1.2. Fluido no-Newtoniano con partículas coloidales micrométricas	37
2.1.3. Fluido no-Newtoniano con partículas coloidales nanométricas	39
2.2. REOMETRÍA DE SUSPENSIONES	39
3. Resultados y discusión	41

Índice de figuras

1.1. Tipos de sistemas coloidales según el estado físico de ambas fases [8].	5
1.2. Las partículas magnéticas modificadas con carboxilato: Sera-Mag SpeedBead. Presentan grupos carboxílicos en la superficie, además de estar compuestas por una doble capa de magnetita mineral [9].	7
1.3. Propiedades y/o características de las partículas SpeedBeads [9].	8
1.4. Clasificación de los fluidos según su comportamiento reológico.	11
1.5. Tipos de comportamiento no-Newtoniano y algunos ejemplos.	13
1.6. Efecto de κ y n en el modelo de ley de potencia.	14
1.7. Campo de flujo de un medio continuo alrededor de una esfera sólida experimentando un flujo cizallante.	17
1.8. Movimiento de una partícula libre en un flujo cizallante.	18
1.9. El flujo cizallante en la vecindad de una esfera rígida resulta de la combinación de una rotación pura del cuerpo sólido y un flujo extensional [31].	19
1.10. Interacciones entre los polímeros de una solución según su concentración en el medio [49].	26
1.11. Curva de flujo típica de los polímeros fundidos y materiales pseudoplásticos [46].	27
1.12. Algunas aplicaciones industriales de la goma xantana [50].	29
1.13. Estructura y conformación de la goma xantana. En el inciso (a) [52] [imagen usada bajo la licencia de Elsevier no. 5490961133747], se muestra su estructura química primaria y en (b) sus dos posibles estados conformacionales [51].	30
1.14. Comportamiento reológico de la goma xantana en una disolución de goma del 0.4% (p/p) [51].	31
1.15. Geometrías más utilizadas en un reómetro rotativo.	33

1.16. Cizallamiento generado por un reómetro rotativo. En el lado derecho de la imagen observamos un esfuerzo cizallante aplicado sobre un material, a cierta tasa de corte. En el lado izquierdo observamos la configuración plato-cono montado en dicho dispositivo. . . .	34
2.1. Preparación y apariencia resultante del fluido modelo, fluido modelo con partículas magnéticas y con partículas de poliestireno, respectivamente.	37
2.2. Equipo completo del reómetro Thermo Scientific.	39
3.1. Viscosidad en función de la tasa de corte del fluido modelo. (a) fluido modelo con partículas magnéticas suspendidas en agua, en diferentes concentraciones; (b) fluido modelo con partículas magnéticas, en mayor y menor concentración.	42
3.2. Viscosidad en función de la tasa de corte de partículas magnéticas usando la geometría plato-plato, con un gap de 1 mm, del lado derecho, y 0.5 mm, del lado izquierdo.	43
3.3. Viscosidad en función de la tasa de corte del fluido modelo. (a) fluido modelo con y sin polímero; (b) suspensión coloidal a diferentes concentraciones.	44
3.4. Índice de consistencia en función de la concentración (o fracción volumétrica) de las partículas.	46
3.5. Viscosidad en función de la tasa de corte de micro-partículas y nano-partículas suspendidas en el fluido modelo a una misma concentración.	47
3.6. Cambio de la viscosidad con el número de Péclet, mostrando la influencia del movimiento browniano en la viscosidad.	48
3.7. Viscosidad en función de la tasa de corte del fluido modelo en diferentes condiciones.	50
3.8. Microscopía óptica de la suspensión de partículas magnéticas de 1 μm , ($\phi = 5.56$). (a) suspensión coloidal SIN polímero; (b) suspensión coloidal CON polímero; y (c) suspensión coloidal con polímero envejecido.	50

INTRODUCCIÓN

La reología es la ciencia que estudia la deformación, el flujo de los materiales y como responden a esfuerzos externos según sus propiedades viscoelásticas. Existen fluidos simples (como el agua) en donde su viscosidad permanece constante en el tiempo, y fluidos “complejos” en donde su viscosidad no es constante, como lo son: las soluciones poliméricas, los polímeros fundidos, las suspensiones de partículas, entre otros. Su estudio es de gran importancia en la industria ya que permite caracterizar y manipular el comportamiento mecánico del material para la fabricación y/o procesamiento de ciertos productos como pinturas, revestimientos, compuestos de ingeniería, entre otros. Un ejemplo de esto son los fluidos poliméricos cargados con partículas rígidas, en donde la adición de estas partículas modifica su reología, generando la respuesta mecánica deseada del material.

En un estudio previo, observamos un comportamiento atípico en la reología de un fluido adelgazante (no-Newtoniano) en donde, al agregar partículas de $1 \mu\text{m}$, su viscosidad aparente disminuye y cuyo comportamiento no es explicado por la teoría clásica. En este estudio nos centramos en la reología de suspensiones coloidales con fluidos no-Newtonianos, y de cómo la presencia de cuerpos esféricos rígidos influye en la viscosidad del medio. Se ha demostrado que las nanopartículas juegan un papel importante en los cambios conformacionales de matrices poliméricas, afectando la viscosidad macroscópica del sistema [26]. Existe evidencia adicional del efecto que tiene el tamaño de la partícula sobre la viscosidad macroscópica del sistema. En [71]

comparan la reología en una dispersión de micro-partículas y nanopartículas suspendidas en una solución de alginato de sodio acuoso. Dentro de sus resultados más importantes encontraron que, además de la influencia del tamaño de la partícula, la viscosidad también puede verse afectada por la naturaleza de la partícula, fenómeno que persiste en nuestros resultados. Una posible explicación del alejamiento a la teoría clásica es que las partículas adsorben (de cierta manera) polímero de la solución, restando polímero libre al medio, lo que conduce a una disminución de la viscosidad. Adicional a esto, en [38] reportan un sistema muy similar al nuestro. En este caso, la fase dispersante se compone de glicerol (22 % v/v), agua (78 % v/v), goma xantana en diferentes concentraciones, 5 g/l de NaCl, y un componente adicional a los nuestros, azida sódica. Sin embargo, su fase dispersa, compuesta por partículas de poliestireno, resulta ser 40 veces más grandes que las mencionadas en este trabajo. Además, las fracciones reportadas en dicho artículo son de $\phi \geq 15\%$, muy por encima a las que reportamos en este trabajo y en el régimen de entrelazamiento o enredamiento. Es por esto que el trabajo de maestría aquí expuesto constituye un estudio original que muestra la presencia de anomalías respecto a la teoría clásica en el régimen diluido.

Capítulo 1

Marco Teórico

Como sabemos, la materia se puede clasificar en sustancias puras y mezclas, refiriéndonos a esta última como un sistema de dos o más componentes. Una de sus principales características es que las propiedades de sus componentes no cambian con la unión física, ni tampoco ocurre una reacción [1], aunque sí exista un cambio fenomenológico de todo el conjunto.

Los sistemas dispersos son un tipo de mezcla que contienen una (o más) sustancias que constituyen la fase dispersa. Es decir, aquella sustancia en forma de partículas disuelta en el interior de otra, mejor conocida como medio dispersante o fase dispersante [1, 2, 3]. Existen diferentes tipos de sistemas dispersos como las soluciones, que son mezclas homogéneas de dos o más sustancias en donde la fase dispersa es el soluto, y el medio dispersante el solvente. Las suspensiones, que son mezclas heterogéneas de dos o más sustancias con propiedades químicas distintas y, debido a su tamaño (mayor a 100 nm) ambas fases se pueden separar por sedimentación y/o filtración. Finalmente, un sistema que resulta muy interesante son los coloides, refiriéndonos a estos como mezclas en donde el soluto está compuesto por partículas lo suficientemente pequeñas para mantenerse suspendidas en el medio

dispersante por periodos de tiempo muy largos [3, 4, 5]. En la siguiente sección abordaremos con una mayor profundidad este tipo de sistema.

1.1. CIENCIA DE COLOIDES

Cerca del año 1860 surge el estudio sistemático de los sistemas coloidales una vez que el químico inglés Thomas Graham realizó un experimento en donde hizo pasar diferentes sustancias a través de una membrana de pergamino. Observó que con ciertas sustancias se lograba difusión a través de la membrana y otras en donde no. Esto dependía, principalmente, del tamaño de las partículas de la fase dispersa. Graham denominó como soluciones coloidales a las soluciones del primer tipo [6, 7].

El término “coloide” proviene del grieg *‘kollaz’* que significa que “puede pegarse” y del sufijo *‘eides’*, que indica semejanza, y se denomina así por su tendencia a agregarse. Una de sus principales características es que al menos uno de sus componentes se encuentra dentro de la escala de nanómetros a $10\ \mu\text{m}$. Además, los coloides se caracterizan por tener una fase dispersa y un medio de dispersión que se distribuyen de manera uniforme sin perder su apariencia y propiedades. En la práctica, cuando la fase dispersa es menor a $1\ \text{nm}$, por lo que no se puede distinguir del medio dispersante, se considera disolución [1, 6].

Es posible generar diferentes tipos de coloides según el estado físico de ambas fases para formar diferentes sistemas tales como: geles, emulsiones, alimentos, sistemas biológicos, entre otros. Por ejemplo, para la dispersión de un líquido en otro líquido, como su fase continua (o fase dispersante), obtenemos un coloide líquido denominado emulsión. En la tabla de la Figura 1.1, podemos observar algunos sistemas

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1. CIENCIA DE COLOIDES

FASE DISPERSA	FASE DISPERSANTE	COLOIDE	NOMBRE ESPECÍFICO
Líquido	Gaseoso	Gaseoso	Aerosol líquido
Sólido	Gaseoso	Gaseoso	Aerosol sólido
Gaseoso	Líquido	Líquido	Espuma
Líquido	Líquido	Líquido	Emulsión
Sólido	Líquido	Líquido	Sol
Gaseoso	Sólido	Sólido	Espuma sólida
Líquido	Sólido	Sólido	gel
Sólido	Sólido	Sólido	Sol sólido

Figura 1.1: Tipos de sistemas coloidales según el estado físico de ambas fases [8].

coloidales que se obtienen según el estado físico de las sustancias que se mezclan, tanto de la fase dispersa como de la fase dispersante [8].

Otra de las principales características de los sistemas coloidales fue observada años atrás a los trabajos publicados por Graham. En 1827, el botánico Robert Brown había observado un movimiento irregular (difusivo) en los granos de polen suspendidos en agua. En la actualidad, sabemos que este fenómeno ocurre debido a que los granos de polen tienen un tamaño coloidal y experimentan, por lo tanto, la acción de la energía térmica del medio circundante, confiriéndole ese movimiento aleatorio. A este tipo de movimiento se le conoce como “movimiento Browniano” y juega un papel importante en la naturaleza molecular de la materia. Este tipo de movimiento es descrito a continuación [2].

1.1.1. Fenómenos coloidales

Según la definición anterior, sabemos que las partículas brownianas presentan un tamaño mayor que las moléculas del medio dispersante. Sin embargo, son lo suficientemente pequeñas para verse afectadas principalmente por la fuerza browniana y fuerzas hidrodinámicas. La fuerza Browniana, que es una de las más importantes para este tipo de sistemas, está definida en términos de la energía térmica y están determinados por el siguiente valor característico:

$$F^B = \frac{K_B T}{a} \quad (1.1)$$

donde F^B es la fuerza browniana, K_B la constante de Boltzman, T la temperatura y a el radio de la esfera de la partícula. Esta fuerza surge de colisiones térmicas aleatorias de las moléculas suspendidas en el medio con partículas coloidales, provocando su difusión. A este movimiento se le conoce como *movimiento browniano*. La ecuación de difusión para una esfera coloidal esta dada por la siguiente ecuación:

$$D_o = \frac{K_B T}{6\pi\eta_m a} \quad (1.2)$$

donde D_o es la difusión de la partícula y η_m la viscosidad del medio [3]. Cabe mencionar que las ecuaciones (1.1) y (1.2) consideran las partículas coloidales como esferas sólidas.

1.1.2. Partículas coloidales: generalidades de las partículas “Sera-Mag Carboxylate-Modified Magnetic Beads SpeedBeads”

Las partículas coloidales utilizadas en este proyecto son las partículas superparamagnéticas “SpeedBeads Carboxylate-Modified Mag-

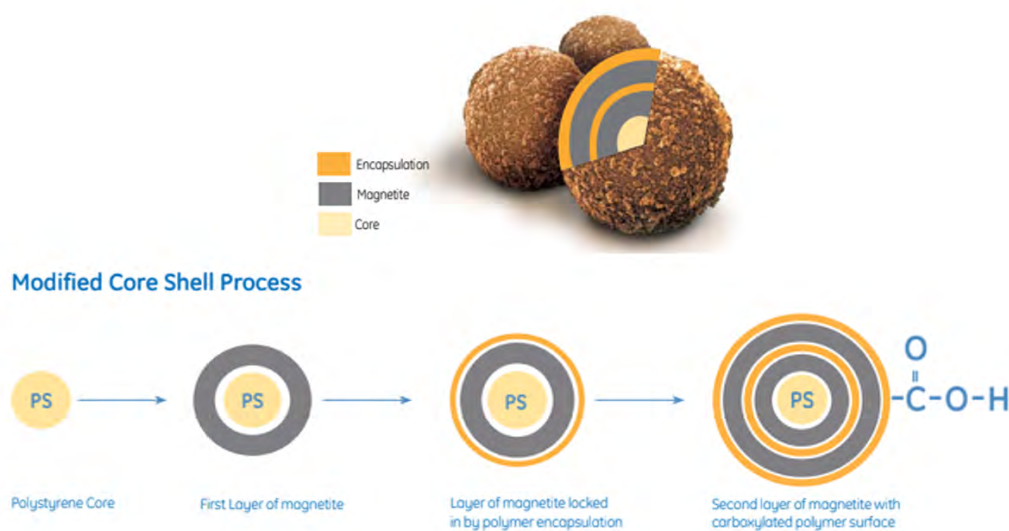


Figura 1.2: Las partículas magnéticas modificadas con carboxilato: Sera-Mag SpeedBead. Presentan grupos carboxílicos en la superficie, además de estar compuestas por una doble capa de magnetita mineral [9].

netic Particles” (Partículas magnéticas modificadas con carboxilato, SpeedBeads) (vea la Figura 1.2). Estas son partículas con diámetro nominal de $1 \mu\text{m}$ que se caracterizan por tener una rápida cinética de reacción y una alta afinidad a campos magnéticos. Así mismo, ofrecen numerosas ventajas para un uso experimental, como por ejemplo: los grupos carboxilo en su superficie que les permiten acoplarse covalentemente con diversas biomoléculas de interés, por mencionar alguno [9]. Generalmente, estas partículas son utilizadas para aplicaciones biomédicas y/o biológicas debido a su alta capacidad de unión y su rápida respuesta ante un campo magnético externo. Algunas de sus especificaciones son descritas en la tabla de la Figura (1.3).

Por otro lado, para explicar el movimiento de un sólido dentro de un fluido, es necesario considerar lo que ocurre con el fluido y cómo influye sobre la(s) partícula(s) suspendida(s) en él. En el resto de las secciones abordaremos los efectos hidrodinámicos y cómo afecta la

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO
1.2. PRINCIPIOS DE REOLOGÍA

Sera-mag Speed Beads	
Composición de las partículas	Doble capa de magnetita
Densidad de las partículas	~ 2.0 g/cm ³
Contenido	
Magnetita	~ 60%
Ácido	Alto contenido de ácido con áreas de estacionamiento que van de ~ 2 a 5 Å ² por grupo carboxilo
Atributos del producto	
Diámetro nominal	1 μm
Concentración	Se suministra con aproximadamente un 5% de sólidos (50 mg/ml)
Estabilidad del pH	Estable en detergentes, sistemas tampón biológicos y sistemas tampón de lisis o elución (pH 1 a 13), incluyendo soluciones con alto contenido en sal y DMF o DMSO
Aditivos	0,05% de azida sódica

Figura 1.3: **Propiedades y/o características de las partículas SpeedBeads [9].**

reología de la fase dispersa.

1.2. PRINCIPIOS DE REOLOGÍA

Para estudiar sistemas como las suspensiones coloidales, es necesario someter al sistema a esfuerzos externos (como la cizalla) que afectan principalmente la hidrodinámica de la fase continua y su reología [3].

La reología (del griego *reos*, fluir y *logos*, estudio) es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de los materiales, es decir, cómo responde un material ante un esfuerzo aplicado. Esta ciencia se propone estudiar la relación entre la deformación, el esfuerzo y el tiempo, además de determinar estructuras moleculares y su relación con propiedades como la viscosidad y/o elasticidad del material [10, 11]. A continuación, profundizaremos en las bases teóricas para comprender la reología de nuestra suspensión coloidal.

1.2.1. Conceptos básicos

En términos generales, la reología se centra en estudiar como responde un material ante un esfuerzo externo. Existen tres conceptos clave para el estudio del comportamiento reológico de un material. Partiremos de aquella fuerza (\mathbf{F}) que se aplica sobre la superficie de la muestra (\mathbf{A}), mejor conocido como esfuerzo ($\vec{\sigma}$), vea ec. 1.3. En segundo lugar tenemos la deformación del material asociada al esfuerzo aplicado (γ). Y, finalmente, la relación entre el esfuerzo cortante y la tasa de deformación (o tasa de esfuerzo cortante), mejor conocido como “shear rate”, $\dot{\gamma}$, que depende principalmente de la viscosidad del material [10, 12], más adelante retomaremos este concepto.

$$\vec{\sigma} = \frac{\mathbf{F}}{\mathbf{A}} \quad (1.3)$$

Además, existen dos tipos principales de esfuerzo que se pueden aplicar al material, el primero: es causado por un esfuerzo cortante puro y/o un flujo cizallante: aquí, encontraremos este fenómeno si colocamos un líquido entre dos placas sólidas y hacemos deslizar una de las placas en dirección tangencial a la superficie del líquido mientras la otra permanece fija, logrando un gradiente de velocidades relacionado con la tasa de deformación. Por otro lado, es posible aplicar esfuerzos extensionales, donde el objeto es “alargado” en una dirección, y por lo tanto “encojido” en las otras dos, y deformaciones volumétricas, en donde el objeto es comprimido o expandido en todas direcciones [10]; sin embargo, para fines de este trabajo no abordaremos estos tipos de esfuerzos. En la siguiente sección nos enfocaremos en la reología de fluidos simples y complejos.

1.2.2. Reología de fluidos

La composición interna de los materiales juega un papel muy importante en su comportamiento reológico. Además, las fuerzas cohesivas entre las moléculas de dicho material generan cierta fricción y/o resistencia a fluir. Esto explica la principal diferencia que tiene un sólido con respecto a un líquido, en su respuesta ante un esfuerzo externo aplicado. Si es un sólido elástico, por ejemplo, la magnitud en la que éste se deforme será directamente proporcional al esfuerzo externo aplicado. Sin embargo, en los fluidos, la deformación continuará a medida que se aplica dicho esfuerzo, es decir, γ puede variar con respecto al tiempo [13, 14]. Es por esta razón que en los fluidos, el esfuerzo no se pone en términos de la deformación en sí, sino de la tasa de deformación.

Para profundizar un poco más, debemos comprender la manera en que los materiales logran transferir el movimiento entre las capas adyacentes del líquido ante un estímulo externo. En este trabajo nos enfocaremos en el comportamiento reológico de los fluidos, en especial, de aquellos compuestos por matrices poliméricas (o fluidos complejos).

1.2.3. Ley de Newton de la viscosidad

Como mencionamos anteriormente, un fluido presenta cierta resistencia al flujo cuando es sometido a determinado esfuerzo. En términos formales, decimos que la viscosidad es la propiedad de un fluido que da lugar a fuerzas que se oponen al movimiento relativo de capas adyacentes en él [14].

El caso más simple es cuando la relación entre el esfuerzo, σ , y la tasa de deformación, $\dot{\gamma}$, es lineal. A esta relación se le conoce como ley de Newton de la viscosidad (ver ec. 1.4). Cuando la presión y tem-

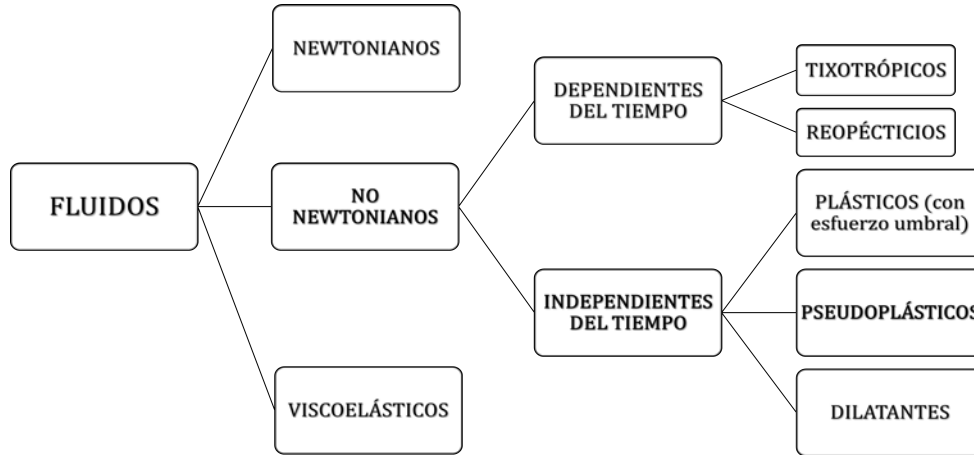


Figura 1.4: Clasificación de los fluidos según su comportamiento reológico.

peratura son constantes, la viscosidad, μ , juega el papel de constante de proporcionalidad. A este tipo de fluidos se les conoce como fluidos Newtonianos (o fluidos simples).

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad (1.4)$$

Por el contrario, todos aquellos fluidos que no cumplan con la ec. (1.4) serán fluidos no-Newtonianos o fluidos complejos. En este caso la viscosidad no es constante, ya que depende de la tasa de deformación (ver ecuación 1.5). Más adelante consideraremos otras relaciones en las que, por convención, utilizamos el símbolo “ η ” para representar la viscosidad.

$$\sigma = \mu(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (1.5)$$

Existe una gran variedad de ejemplos de fluidos no-Newtonianos, sin embargo, no todos se comportan de la misma manera. En algunos casos su respuesta depende de la magnitud del esfuerzo aplicado y, en otros, del tiempo en que se aplica esta tensión [15, 16]. Además, existen los

fluidos no-Newtonianos en donde su comportamiento podría depender del tiempo o no. O bien, aquellos que presentan un valor de cedecia (o esfuerzo umbral) para que ocurra el flujo o movimiento del fluido.

Por último, existen fluidos que se pueden comportar como sólidos, en ciertas condiciones, y como líquidos en otras, es decir, que poseen propiedades de ambos [17]. A este tipo de fluidos se les conoce como viscoelásticos y los podemos encontrar en ciertos fluidos biológicos, como los fluidos sinoviales de las articulaciones, o en ciertos productos industriales. A estos fluidos se les considera como dependientes del tiempo, ya que, una vez que ocurre la deformación, podrían regresar a un cierto estado original conforme se deja de aplicar el esfuerzo, aunque exhibiendo alguna deformación permanente [17, 18, 19]. En la Figura 1.4, podemos ver los tipos de fluidos que existen según sus propiedades reológicas.

1.2.4. Fluidos Newtonianos Generalizados

En este trabajo consideramos el caso en donde la tasa de esfuerzo es una función lineal de la tasa de corte, $\dot{\gamma}$, por lo que no hay dependencia con el tiempo. A este tipo de fluidos se les conoce como fluidos Newtonianos generalizados [3, 16, 20]. En este caso, al aplicar un determinado $\dot{\gamma}$, su viscosidad aparente podría aumentar o disminuir en función del esfuerzo cortante aplicado, tal como se describe en la ec. (1.5).

En la sangre, por ejemplo, la viscosidad disminuye conforme aumenta la tasa de deformación, o “*shear rate*”, es decir, disminuye su consistencia[21]. A este fenómeno se le conoce como adelgazamiento por cizallamiento, o “*Shear thinning*”, y se da en los fluidos pseudoplásticos, o fluidos adelgazantes tales como: la salsa de tomate, pin-

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO
1.2. PRINCIPIOS DE REOLOGÍA

VISCOSIDAD DEPENDIENTE DEL TIEMPO	REOPÉCTICO	La viscosidad aparente aumenta con la duración del estrés.	Líquido sinovial , tinta de impresora, pasta de yeso
	TIXOTRÓPICO	La viscosidad aparente disminuye con la duración del estrés	Yogurth , mantequilla de maní, algunas soluciones de goma xantana, geles , aceite de ricino hidrogenado , arcillas, pinturas , muchas suspensiones coloidales, etc.
VISCOSIDAD NO NEWTONIANA	Engrosamiento por cizallamiento (dilatador)	La viscosidad aparente aumenta con el aumento de la tensión	Suspensiones de almidón de maíz en agua (oobleck)
	Adelgazamiento por cizallamiento (pseudoplástico)	La viscosidad aparente disminuye con el aumento de la tensión	Esmalte de uñas, crema batida, salsa de tomate, jarabes, pintura de látex , sangre, algunos aceites de silicona, etc.
	Fluidos newtonianos generalizados	La viscosidad es función de la velocidad de deformación por cizallamiento. El estrés depende de las tasas de deformación normal y de corte y también de la presión aplicada sobre él.	Plasma sanguíneo, natillas, etc.

Figura 1.5: **Tipos de comportamiento no-Newtoniano y algunos ejemplos.**

tura y polímeros fundidos, entre otras soluciones complejas [16, 22]. Sin embargo, existen fluidos que presentan el efecto contrario, denominados: fluidos espesantes o engrosantes. El espesamiento por cizallamiento, o “*shear thickening*”, se produce cuando la viscosidad aumenta conforme aumenta el shear rate [14, 16] y lo podemos encontrar en dispersiones coloidales como: champús, pinturas, cementos, entre otros [16, 23]. Entender ambos fenómenos es de suma importancia para la industria ya que nos permite caracterizar y/o manipular el comportamiento reológico de muchos materiales para fines prácticos. En la Figura 1.5 podemos ver la clasificación de los fluidos, su comportamiento reológico y algunos ejemplos de estos.

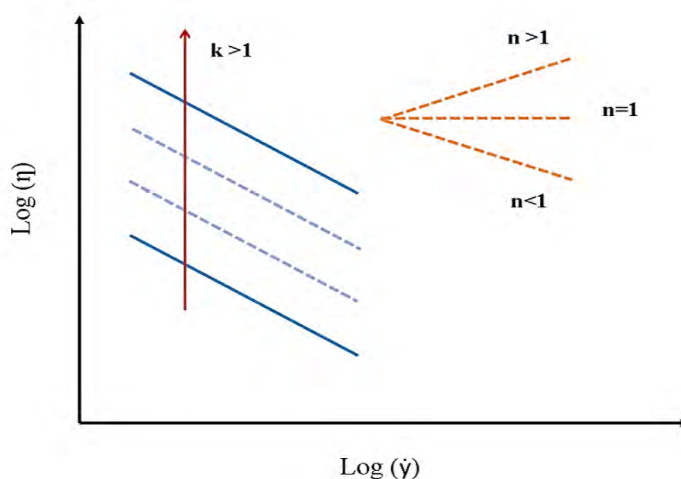


Figura 1.6: Efecto de κ y n en el modelo de ley de potencia.

1.2.5. Ley de potencia

Es posible caracterizar los casos anteriores (vea Figura ??), analizando cómo cambia el esfuerzo con respecto a la tasa de corte de un fluido. La ley de potencia, o relación de Ostwald de Waele, es una relación empírica que permite ajustar datos no-Newtonianos en una línea recta a través de un gráfico log-log. Un fluido de ley de potencia es un tipo de fluido newtoniano generalizado en donde su viscosidad aparente está dada por:

$$\eta = \kappa \dot{\gamma}^{n-1} \tag{1.6}$$

donde η es la viscosidad aparente, n el índice de flujo y κ el índice de consistencia. Cabe mencionar que el índice de consistencia se puede interpretar como la viscosidad del fluido al fluir. Este valor aumenta a medida que aumentamos la concentración de los cuerpos en solución, o bien, de su tamaño, provocando mayor fricción entre las moléculas del fluido, lo que se traduce como un aumento de la viscosidad. Por otro lado, n puede representar la facilidad con la que los objetos tienden

a alinearse al flujo. Cuando $n=1$, es el caso de un fluido newtoniano; para un $n>1$ decimos que es un fluido dilatante y, finalmente, para $n<1$ obtenemos fluidos adelgazantes (ver la Figura. 1.6) [24, 25]. En la sección de resultados observaremos gráficos log-log a partir de la ec. (1.6) para representar los datos experimentales obtenidos.

1.3. REOLOGÍA DE SUSPENSIONES

La fase dispersa de una suspensión coloidal puede jugar un papel muy importante en la reología del medio. En la práctica, se ha observado que al agregar partículas a un líquido, éste puede presentar una mayor resistencia a fluir. Resultados experimentales sugieren que la viscosidad de suspensiones, con partículas esféricas y rígidas, pueden ser descritas por:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_m} = f(\phi) \quad (1.7)$$

una relación universal, donde η_r es la viscosidad relativa (es decir, la viscosidad de la suspensión, η , entre la viscosidad del medio, η_m) y ϕ , la fracción volumétrica. Dada esta expresión (vea también la ec. 1.8), también se esperaría que la viscosidad relativa no sea una función directa del tamaño o número de partículas. Sin embargo, ambos parámetros se encuentran de manera explícita en la definición de la fracción volumétrica:

$$\phi = \frac{4\pi n a^3}{3} \quad (1.8)$$

donde n es el número de partículas por unidad de volumen y a el radio de cada una de ellas[3]. Generalmente se usa este parámetro

para reportar la concentración de partículas de la fase dispersa de una suspensión coloidal.

Sin embargo, estudios sistemáticos han demostrado que este último parámetro puede tener mayores repercusiones en la viscosidad del medio. A lo largo de los siguientes apartados, nos enfocaremos en comprender cómo cambia la viscosidad de una suspensión con partículas coloidales en donde la fase continua puede ser un fluido complejo (o no-Newtoniano); es decir, tener una solución de partículas y polímeros juntos.

1.3.1. Viscosidad de suspensiones diluidas

Se ha demostrado, de forma teórica y experimental, que la presencia de partículas en un fluido puede provocar cambios en su reología [3, 26, 27]. Para el caso de los fluidos Newtonianos (el más simple), el incremento en su viscosidad puede deberse a: (1) las interacciones partícula-fluido, y (2) las interacciones partícula-partícula. Generalmente, el segundo caso es considerado para altas fracciones volumétricas [3, 27, 28].

Para un sistema diluido, el cual se caracteriza por tener bajas fracciones volumétricas de partículas, podemos considerar tan sólo el caso (1), debido a que no hay interacciones ni colisiones entre las partículas [3, 28]. Entonces, para explicar el aumento de la viscosidad de este tipo de sistema heterogéneo, podemos analizar lo que pasa alrededor de la partícula (como partícula individual) desde el punto de vista hidrodinámico. Aquí, las contribuciones de las partículas individuales son aditivas. Es decir, el efecto total en la viscosidad será igual al efecto que provoca una sola partícula multiplicado por n número de partículas.

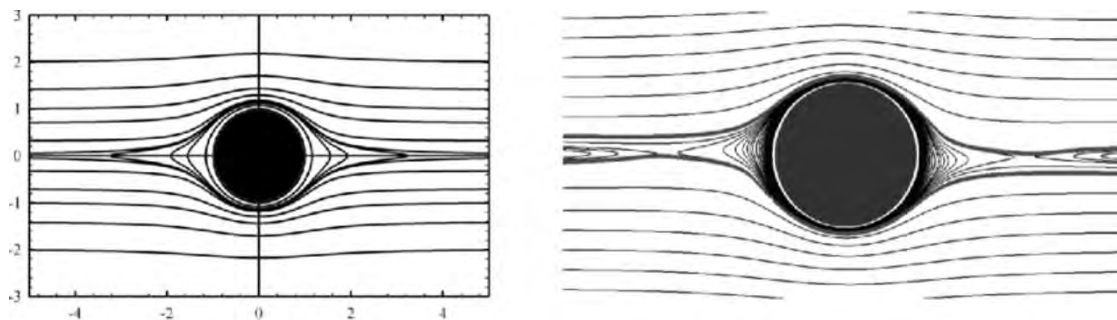


Figura 1.7: Campo de flujo de un medio continuo alrededor de una esfera sólida experimentando un flujo cizallante.

1.3.2. Viscosidad de Einstein

En 1906, Albert Einstein dedujo una relación para estimar la viscosidad relativa de una suspensión muy diluida de esferas en función de la fracción volumétrica. Sin embargo, para sus primeros cálculos, no había considerado la disipación de calor (disipación de energía) que se generaba por la presencia de las esferas. No fue hasta 1911 que Einstein presentó la ecuación (1.9):

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi \quad (1.9)$$

en donde la viscosidad relativa es directamente proporcional a la fracción volumétrica de partículas. En la práctica, son pocos los ejemplos que obedecen este modelo teórico [3, 29].

Para analizar con mayor profundidad los efectos hidrodinámicos, debemos considerar el campo de flujo del medio continuo. En la Figura (1.7) podemos observar las líneas de flujo cizallante de un líquido y cómo cambian por la presencia de la partícula. Físicamente, la contribución de la partícula a la viscosidad puede deberse a: (1) la distorsión en las líneas del flujo que puede generar una mayor disipación de la energía y, en consecuencia, un aumento en la viscosidad; y (2) debido

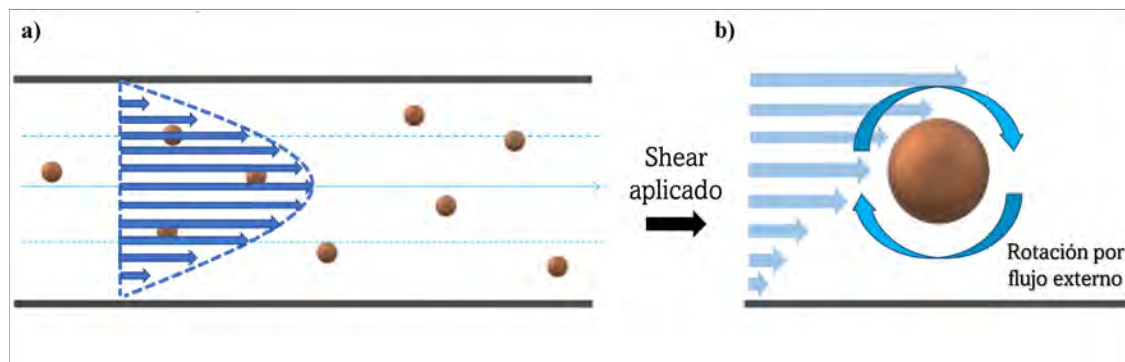


Figura 1.8: Movimiento de una partícula libre en un flujo cizallante.

a la fricción del líquido en la superficie de la partícula [3].

Por otro lado, si cambiamos nuestro marco de referencia y ahora visualizamos directamente lo que ocurre con la partícula, observaremos que tiene dos tipos de movimientos en presencia de un flujo cizallante. El primero es la traslación, ya que consideramos que la partícula se encuentra libre en el medio dispersante, por lo que se mueve con y en dirección al flujo, tal como se muestra en el inciso (a) de la Figura (1.8). Y en segundo lugar, un movimiento rotacional como resultado del movimiento de las líneas del flujo cizallante tal como se muestra en el inciso (b) de dicha figura. En este caso, la partícula al no estar anclada a un punto de referencia no se opone al movimiento rotativo generado por el flujo cizallante. Por otro lado, la partícula, al ser un cuerpo sólido, ofrece cierta resistencia a una deformación extensional. El gradiente de velocidad (o shear rate) se puede dividir en dos componentes: uno que represente la deformación extensional pura, y el otro que determine la rotación de cuerpo sólido [30], tal como se muestra en la Figura (1.9). Entonces, tanto en un fluido simple como en uno complejo, existen dos contribuciones de tensión que provienen de la adición de partículas rígidas: (1) la contribución del fluido que rodea a la partícula y cómo se deforma por la presencia de la misma,

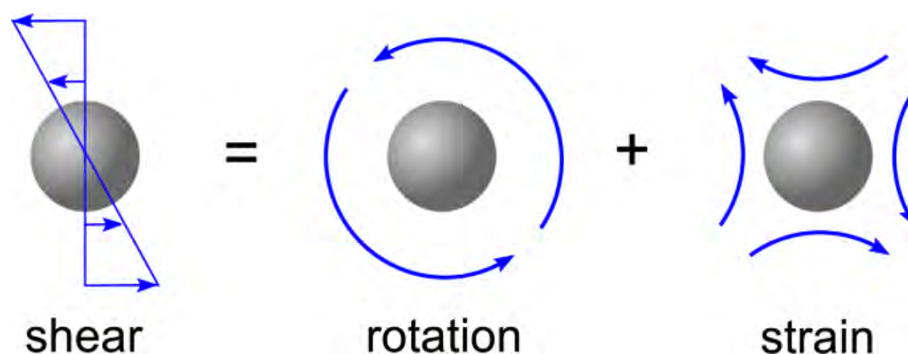


Figura 1.9: El flujo cizallante en la vecindad de una esfera rígida resulta de la combinación de una rotación pura del cuerpo sólido y un flujo extensional [31].

generando un esfuerzo adicional conocido como “*the particle-induced fluid stress*” o estrés del fluido inducido por partículas; y (2) la contribución directa de las partículas al evitar ser deformada, provocando una tensión mayor en el sistema; a ésta se le conoce como estresador o “*stresslet*” [32], generando un aumento en la viscosidad.

A partir del análisis de Einstein, se han desarrollado numerosos modelos y ecuaciones que contemplen, ya no el caso ideal que él propone, sino que consideren otro tipo de interacciones que contribuyan al aumento en la viscosidad. Es decir, para un modelo más completo es necesario considerar factores tales como las interacciones directas del tipo partícula-medio circundante (por ejemplo: interacciones de las partículas con algún polímero disuelto), además de las interacciones directas e hidrodinámicas del tipo partícula-partícula, las cuales aparecen a altas concentraciones de partículas [28]. En el siguiente apartado abordaremos brevemente algunos modelos teóricos con el fin de comparar el comportamiento de nuestro sistema con lo predicho en las teorías.

1.3.3. Modelos adicionales para la viscosidad de suspensiones coloidales

Como sabemos, la viscosidad de un líquido aumenta al añadir partículas a la fase dispersante de una solución, tal como lo predice la relación de Einstein (1.9). Sin embargo, esta relación sólo se puede aplicar en ciertas suspensiones coloidales. En 1972, George Batchelor y J. T. Green realizan el primer cálculo para la viscosidad de suspensiones considerando las interacciones hidrodinámicas entre las partículas. Se consideraron las interacciones a pares en las que participa una partícula específica y cómo ésta se ve afectada por la presencia del resto. Para este análisis, consideraron una cantidad específica de partículas, distancia entre ellas, tamaño y forma similar. Cuando el esfuerzo es constante y se genera una deformación pura en la suspensión, la tensión puede representarse como la viscosidad efectiva, μ_{eff} , descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_m} = 1 + 2,5\phi + 7,6\phi^2 \quad (1.10)$$

A partir de este modelo, para una suspensión de partículas esféricas rígidas, su viscosidad tendrá un comportamiento cuadrático en valores de $0 < \phi < 1$. Fuera de este rango, la viscosidad efectiva se reduce a la relación de Einstein. Por otro lado, en el caso de una deformación por esfuerzo de cizalla, la tensión real del sistema dependerá de la región de trayectorias cerradas de cada partícula en el sistema y cómo intervienen con el resto de las partículas [33].

Análisis posteriores fueron dirigidos a estudiar el comportamiento, ya no desde el punto de vista de una partícula individual, sino que los cálculos consideran, además de la fracción volumétrica, la manera en que las partículas se empaquetan. Es decir, el problema se reduce al efecto que tiene un conjunto de partículas, y cómo se “acomodan” o

empaquetan en un volumen confinado, sobre la viscosidad relativa (o aparente) del fluido.

Como mencionamos anteriormente, esta puede ser representada por la ecuación (1.8), o bien, considerando el volumen que requiere el empaquetamiento de las partículas, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{V_p}{V_f + V_p} \quad (1.11)$$

donde V_p hace referencia al volumen ocupado por n cantidad de partículas y V_f es el volumen del solvente. Considerando el empaquetamiento de partículas esféricas, se llega a la noción de que la fracción volumétrica no puede llegar al máximo valor de uno, es decir, $\phi_{max} < 1$. Considerando esto, surge el modelo de Krieger-Dougherty:

$$\eta_r = \eta_m \left[1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right]^{-[n\phi_{max}]} \quad (1.12)$$

en donde el crecimiento de la fracción volumétrica es no lineal. Cabe mencionar que dentro del análisis matemático se consideró que el efecto en la viscosidad depende de la cantidad de partículas que ocupan cierto volumen en el espacio, y cómo estas deforman las líneas del flujo alrededor de ϕ [34]. Adicional a esto, diversos modelos fueron enfocados a obtener ϕ_{max} de partículas esféricas en cierto espacio. Este ordenamiento de las partículas fue delimitado por diferentes arreglos, como el hexagonal: que arroja un valor de 0.6 en su fracción de empaquetamiento máximo, o por el tamaño y/o densidad de la partícula [35, 36, 37].

Existen otras relaciones para la viscosidad relativa de la forma:

$$\eta_r = \eta_r(\phi, \phi_{max}) \quad (1.13)$$

por ejemplo, la relación de Tanner (ec. 1.14), donde la viscosidad relativa obedece una correspondencia lineal entre la fracción volumétrica y el índice de flujo “original” (n), es decir, sin partículas, para el caso de partículas dispersas en un fluido Newtoniano generalizado, y la relación de Peysson (ec. 1.15), que considera ciertos mecanismos hidrodinámicos, como el índice de flujo, además de la configuración geométrica, como el valor máximo de empaquetamiento de las partículas ϕ_{max} [38].

$$\frac{\eta_r}{\eta_o} = [1 + (0,383 + 2,117n)]\phi \quad (1.14)$$

$$\frac{\eta_r}{\eta_o} = \left[\frac{1 - \phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}} \right]^{n+1} \quad (1.15)$$

Por lo tanto, una expresión apropiada debe considerar tanto la fracción volumétrica, como todos los detalles microestructurales. Esta puede ser representada por: (1) series de expansión con respecto a la fracción volumétrica, como la ecuación (1.10), o bien, (2) por una correlación entre ϕ y ϕ_{max} , como en el caso de la ecuación (1.12). En cada uno de estos cálculos no se considera el movimiento browniano, a continuación abordaremos este último efecto (poco frecuente) en la reología de suspensiones.

1.3.4. Efectos adicionales en la viscosidad de suspensiones debido al movimiento Browniano

La fuerza termodinámica que sienten las partículas coloidales tiene un efecto directo en la reología de ciertas suspensiones poliméricas.

En una suspensión de esfera sólida, la interacción entre las partículas se da a través de las fuerzas hidrodinámicas y las brownianas. Como mencionamos anteriormente, el movimiento browniano provoca una difusión por parte de la fase dispersa de una solución. Esto, a su vez, genera una oposición al ordenamiento de las partículas coloidales a las líneas del flujo. Por lo tanto, a bajas tasas de deformación, la suspensión presenta un comportamiento más viscoso, en relación a uno carente de movimiento browniano. Una vez que aumentamos la tasa de deformación, las fuerzas hidrodinámicas ejercidas en el sistema “someten” a las partículas a su ordenamiento y sobrepasan los efectos aleatorios del movimiento Browniano. Existe un número adimensional que relaciona la fuerzas hidrodinámicas sobre las brownianas, el número de Peclet:

$$Pe = \frac{\dot{\gamma}a^2}{D_o} \quad (1.16)$$

donde la difusión D_o proviene de la ecuación (1.1), que representa las fuerzas térmicas, y la tasa de deformación, $\dot{\gamma}$, relacionada con las fuerzas hidrodinámicas de cizallamiento presentes en el sistema. Para valores de $Pe < 1$, la estructura microscópica desordenada se empieza a alinear con el flujo y la viscosidad de la suspensión se adelgaza, es decir, el fluido presenta un comportamiento de *shear thinning*. Por el contrario, valores de $Pe > 1$ y altos ϕ pueden generar procesos de *shear thickening*, debido a que las fuerzas hidrodinámicas generan un fenómeno de “atascamiento” entre partículas. Por lo tanto, el fluido presenta un engrosamiento en su viscosidad. Adicional a lo anterior, existen otros factores que pueden influir en la reología de una suspensión. En la siguiente sección desglosaremos con mayor detalle los efectos de los polímeros en la reología de una mezcla heterogénea, como es el caso de una suspensión coloidal en una matriz polimérica.

1.4. REOLOGÍA DE POLÍMEROS

Muchos materiales están compuestos por polímeros, que son moléculas con cadenas de varias subunidades monoméricas unidas entre sí. La longitud y sus conexiones son lo que determinan (en gran medida) las propiedades reológicas de una suspensión polimérica. Algunas de estas propiedades son: su viscosidad y/o propiedades viscoelásticas, el comportamiento del flujo, el envejecimiento de los polímeros, entre otras. Este último, por ejemplo, se refiere a la degradación que ocurre durante la vida útil del polímero [39]. Los polímeros pueden sufrir diferentes tipos de envejecimiento: ya sea por oxidación, envejecimiento químico o bien, el menos reconocido, envejecimiento físico. Los dos primeros surgen debido a que en el polímero, al ser una cadena de grupos funcionales químicos unidos entre sí, ocurren reacciones químicas de manera habitual. Esto puede ocurrir desde el proceso de polimerización, hasta su interacción con el medio ambiente, considerando desde los cambios en la temperatura hasta la presencia de otras sustancias químicas. En este caso, las sustancias adicionales y/o posibles impurezas pueden participar no sólo en la degradación química lenta del polímero, sino que además aumentan su complejidad física [40] y con ello sus propiedades reológicas. En cambio, el envejecimiento físico de los polímeros depende de la temperatura de transición vítrea, T_g , ya que es en esta temperatura donde propiedades como la dureza y rigidez cambian. Cabe mencionar que T_g es la temperatura en que el material, en este caso el polímero, no es completamente rígido ni totalmente fundido [41]. Es bien sabido que los polímeros, al ser materiales amorfos, no se encuentran en equilibrio termodinámico. Sin embargo, estudios han revelado que por debajo de T_g , el sistema busca un acercamiento (lento y gradual) al equilibrio. A nivel molecular, esto se traduce como el movimiento que lleva a las cadenas del polímero

a juntarse, reduciendo el espaciado (o volumen libre) entre ellas. Este comportamiento mecánico también se traduce como cambios en las propiedades del polímero [42, 43].

Por otro lado, los polímeros son caracterizados por un comportamiento viscoelástico. Su comportamiento depende de cómo varía la viscosidad en función de la tasa de deformación o el flujo, ya que existe una importante relación entre la estructura del polímero y su reología [44]. Además, la presencia del polímero en el material puede ocurrir de dos maneras: (1) los materiales pueden estar compuestos por polímeros fundidos, que son una masa fundida termoplástica con propiedades viscoelásticas dependientes del tiempo [45]; o bien, (2) por polímeros suspendidos en líquidos. Ambos pueden comportarse como pseudoplásticos debido a que existe una formación y ruptura de las interacciones entre las moléculas poliméricas. En otras palabras, existe un entrecruzamiento y/o desenmarañamiento de las cadenas poliméricas. Cabe mencionar que este comportamiento se observa en un amplio rango de velocidad de cizallamiento aplicado, más adelante abordaremos esta idea con mayor profundidad [46].

Existe una gran variedad de materiales que utilizan las propiedades reológicas de los polímeros en líquidos en diferentes áreas de aplicación [47]. Por ejemplo, en la última década, los polímeros en solución se han utilizado para aplicaciones químicas y biomédicas al manipular partículas y/o células dentro de dispositivos microfluídicos; o bien, dentro de la industria petrolera, dado que juegan un papel muy importante en la recuperación del petróleo y la remediación de aguas subterráneas a través de espacios porosos [48]. En el siguiente apartado abordaremos algunas características y propiedades de las soluciones poliméricas.

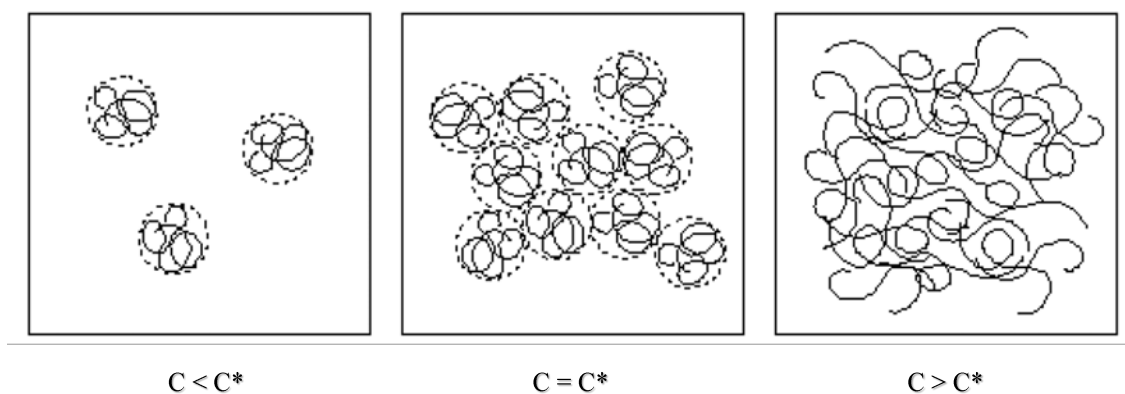


Figura 1.10: Interacciones entre los polímeros de una solución según su concentración en el medio [49].

1.4.1. Propiedades reológicas de los polímeros en solución

Los polímeros se encuentran en la naturaleza, derivados del reino animal y/o vegetal. Sin embargo, muchos de ellos se sintetizan a nivel de laboratorio e industrial, como el caso de los polímeros hidrosolubles. Como su nombre lo indica, son polímeros solubles en agua que, debido a sus propiedades y características, tienen una gran variedad de aplicaciones en la industria farmacéutica, alimenticia, desarrollo de cosméticos, pinturas, entre otros. Este tipo de polímeros, aún en concentraciones bajas, permiten un mayor control en la reología de soluciones y suspensiones acuosas para la industria. Conocer y caracterizar las propiedades de los polímeros en solución es importante para lograr su manipulación y correcta aplicación [49].

Diferentes factores pueden influir en las propiedades y comportamiento de este tipo de sistemas. Por ejemplo, la viscosidad de una solución polimérica puede variar según la concentración crítica de agregación polimérica (C^*). Esta concentración está relacionada con la transición entre la región diluida, en donde las cadenas poliméricas no interactúan entre sí, a la región semidiluida, donde la concentración

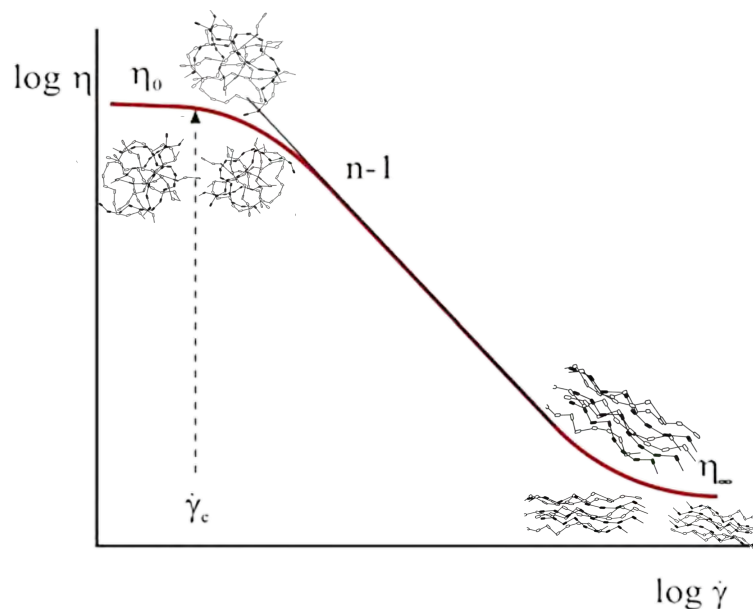


Figura 1.11: Curva de flujo típica de los polímeros fundidos y materiales pseudoplásticos [46].

del polímero es lo suficientemente alta, por lo que puede existir un entrelazamiento entre las cadenas. En la Figura (1.10) se puede observar la transición entre el régimen diluido ($C < C^*$) y el régimen semidiluido ($C > C^*$). Esto depende en gran medida de las interacciones hidrófobas en el sistema, mismas que pueden determinar las propiedades espesantes y la solubilidad de la solución.

Además, la presencia de sales en una solución polimérica también puede modificar su viscosidad y elasticidad. Esto ocurre cuando el polímero contiene grupos iónicos (o ionizables) en su cadena que interactúan electrostáticamente con la sal del medio circundante provocando cambios conformacionales entre las estructuras poliméricas, y por tanto en la viscosidad.

Por otro lado, otro factor que puede influenciar el comportamiento reológico en una solución polimérica es cuando se aplica un esfuerzo externo, como la cizalla. Según la velocidad de corte a la que se

somete la muestra, las interacciones intermoleculares entre los polímeros asociativos disminuyen. Esto se traduce en una disminución de la viscosidad de la solución polimérica. Sin embargo, el proceso es reversible. Una vez que se retira el esfuerzo externo aplicado el sistema se reestablece y su viscosidad aumenta [46, 49]. En la Figura 1.11 se muestra el flujo de un polímero, como una representación en escala log-log modelado por la ley de potencia descrita anteriormente. En dicha figura podemos encontrar una zona Newtoniana a bajas tasas de deformación, con una viscosidad inicial η_0 . En esta zona el polímero se encuentra en un estado de “equilibrio” en donde las cadenas están en constante movimiento, por efecto de la temperatura, propiciando la formación y destrucción de las interacciones entre las cadenas. Por lo tanto, la formación de interacciones y el entrecruzamiento entre las cadenas es lo que determina la viscosidad de la solución. Sin embargo, existe una velocidad de corte en donde el sistema sale de este estado de equilibrio. Al aplicar la velocidad de cizalla crítica ($\dot{\gamma}_c$) característica del fluido, la viscosidad comienza a disminuir. Es decir, a medida que aumentamos la tasa de deformación resulta más complicada la formación de las interacciones intermoleculares por lo que se pierden las estructuras poliméricas presentes y la viscosidad de la solución disminuye hasta encontrar una nueva zona Newtoniana. Generalmente esto ocurre cuando la tasa de deformación es muy alta, y se le asocia una η_∞ . Cabe mencionar que este tipo de gráficos nos permiten inferir acerca del comportamiento que tienen los polímeros durante el procesado, además de la complejidad de su estructura (entre otras características) según el valor de parámetros tales como el índice de flujo (n), $\dot{\gamma}_c$, la viscosidad η_0 y η_∞ , propios del polímero [46]. A continuación nos enfocaremos en las características y propiedades reológicas de nuestro polímero de estudio, la goma xantana.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO
1.4. REOLOGÍA DE POLÍMEROS

Aplicación	% (p/p)	Función
Aderezos ensaladas	0.1-0.5	Estabilizador de emulsiones, agente de suspensión y dispersante
Bebidas (Zumos y batidos)	0.05-0.2	Espesante, resistencia térmica y modificador de estructura
Productos de panadería	0.1-0.4	Estabilizante y facilitar el bombeo
Productos farmacéuticos (Cremas y suspensiones)	0.1-1	Estabilizante y uniformidad en el aspecto de las formulaciones
Explosivos plásticos	0.3-1.0	Espesante y aumenta resistencia térmica (en combinación con goma guar)
Producción de petróleo	0.1-0.4	Disminuye la fricción durante la perforación
Recuperación de aceites	0.05-0.2	Disminuye la movilidad y la permeabilidad del agua por aumento de viscosidad

Figura 1.12: Algunas aplicaciones industriales de la goma xantana [50].

1.4.2. Reología de un polímero: generalidades de la goma Xantana

La goma xantana es un polímero muy usado en la industria nacional como espesante, estabilizante y gelificante debido a sus interesantes propiedades reológicas, ofreciendo una gran variedad de aplicaciones (vea la Figura 1.12). Cabe mencionar que estas propiedades pueden depender de la cizalla, el tiempo, la temperatura y composición de la mezcla [51].

La goma xantana es un polisacárido extracelular producido por la bacteria *Xanthomonas campestris* [53], que se obtiene de la fermentación de almidones [54]. Además, pertenece a la familia de los hidrocoloides, por lo que generan una interacción diferente al ser disueltos en agua. Esto depende principalmente de la estructura y conformación del polímero [51].

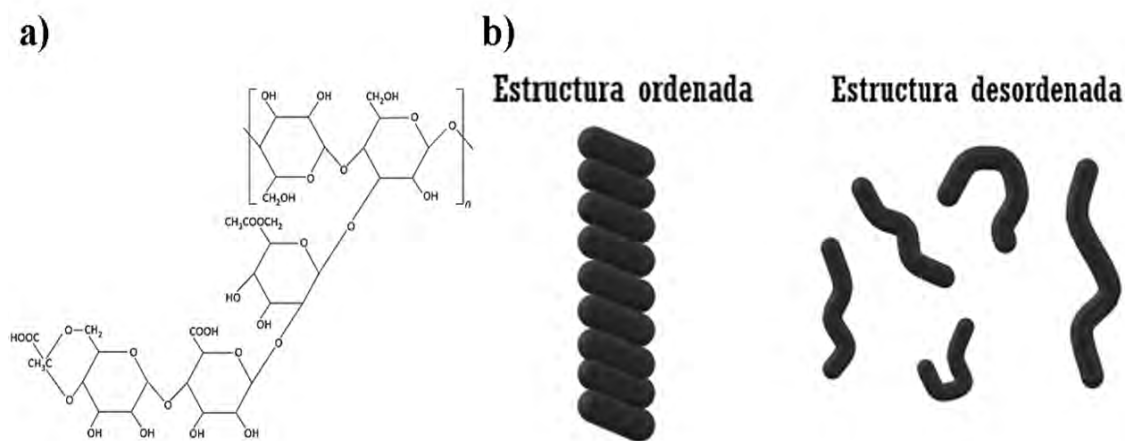


Figura 1.13: Estructura y conformación de la goma xantana. En el inciso (a) [52] [imagen usada bajo la licencia de Elsevier no. 5490961133747], se muestra su estructura química primaria y en (b) sus dos posibles estados conformacionales [51].

Su estructura primaria está formada por una cadena compuesta de unidades β -D glucosa y cadenas laterales que contienen unidades de manosa y una de ácido glucorónico (vea el inciso “a” de la Figura 1.13). La estructura secundaria y terciaria no han sido tan estudiadas como la estructura primaria. Sin embargo, se sabe que en disolución, la molécula experimenta cambios conformacionales según las condiciones del medio ambiente. Por ejemplo, al aumentar la temperatura, la estructura se vuelve más estable y más rígida. Además, al estar en disolución las cadenas laterales envuelven a la cadena principal para resguardar a los enlaces más débiles de la estructura, volviéndola más estable [53]. Esta es la conformación ordenada y forma una molécula helicoidal. Sin embargo, una molécula de xantano también puede presentar una conformación extendida (o desordenada) en donde las cadenas laterales se proyectan lejos de la cadena principal, ocupando un volumen hidrodinámico mayor. Esta conformación ocurre en soluciones libres de sal [55], tal como se muestra en el inciso (b) de la

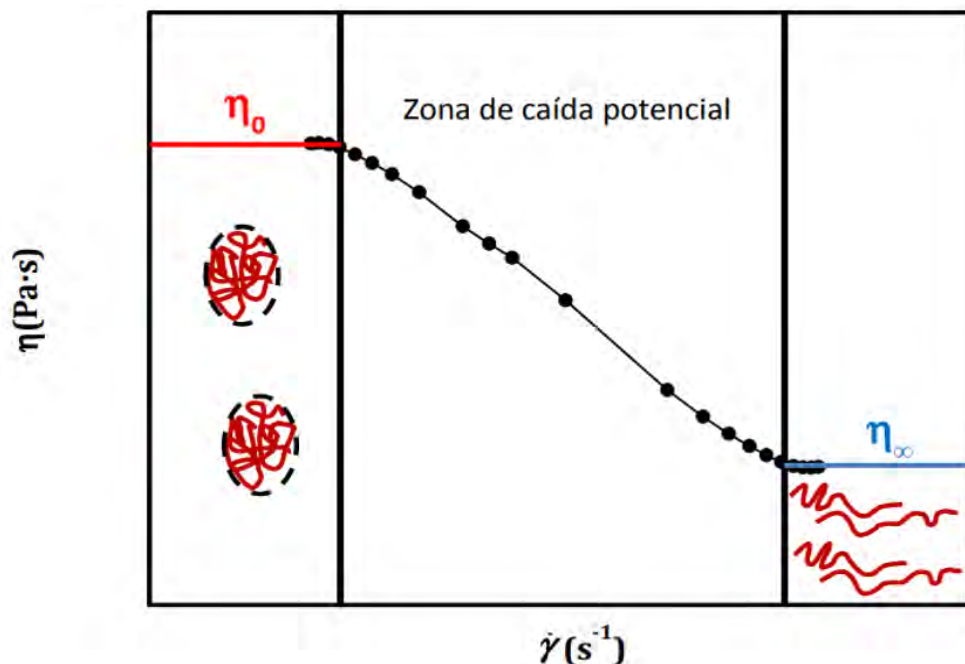


Figura 1.14: Comportamiento reológico de la goma xantana en una disolución de goma del 0.4% (p/p) [51].

Figura 1.13).

Principales características en el comportamiento reológico de la goma xantana.

Las disoluciones con este polímero presentan el comportamiento de un fluido pseudoplástico. Es decir, a bajas tasas de deformación su viscosidad es constante o similar a la de un fluido newtoniano. Sin embargo, a medida que aumenta la tasa de deformación su viscosidad desciende de manera significativa (ver la Figura 1.14) [53]. Esto se debe a la formación de entrecruzamientos entre las cadenas de la goma xantana, formando estructuras más compactas y generalmente rígidas. Aquí, cuando se aplican tasas de deformación bajas, la molécula mantiene casi el mismo número de entramados, por lo que la viscosidad se mantiene constante. Sin embargo, al aplicar un mayor shear rate,

resulta más fácil “romper” estas estructuras rígidas, principalmente las que presentan los enlaces más débiles. Esto se ve reflejado en un decremento en la viscosidad de la disolución, representada por la zona de caída potencial. Finalmente, a altas tasas de deformación, y una vez que se “descomprimen” estas estructuras casi por completo, las cadenas del polímero se alinean en dirección al flujo y su viscosidad alcanza valores bajos y constantes [53, 56, 57]. Cabe mencionar que el comportamiento entre estos dos estados, con viscosidad constante, puede modelarse por la ley de potencia descrita anteriormente [55, 51].

Además, como es de esperarse, la viscosidad de una disolución con este biopolímero se ve influenciada por diferentes factores tales como: la concentración de la goma, la presencia o ausencia de sal, la temperatura en la que se encuentra o incluso por el pH en solución [53, 55]. Esto es debido principalmente a los cambios conformacionales que sufre el polímero y sus interacciones con el medio circundante. Por ejemplo: la viscosidad de la goma es estable a bajas concentraciones de sal y en una temperatura principalmente cálida, entre los 10 a 90 °C. Por otro lado, en condiciones extremas de pH podría perder su estabilidad. En este caso, al aumentar la concentración de la goma xantana aumenta la resistencia a las variaciones del pH. Sin embargo, elevadas concentraciones del biopolímero podría propiciar la formación de microgeles [53]. Por lo tanto, es importante considerar que cuando la concentración del polímero es mayor que C^* , la interacción entre los enlaces intermoleculares aumenta, provocando un mayor efecto en la viscosidad del medio en contraste con el efecto causado debido al cambio en el volumen hidrodinámico de las moléculas [55].



Figura 1.15: Geometrías más utilizadas en un reómetro rotativo.

1.5. REOMETRÍA

Es posible conocer las propiedades reológicas de todo tipo de materiales una vez que estos se exponen a determinado esfuerzo. Esta función puede ser ejecutada por un reómetro. Existen diferentes tipos de reómetros, como por ejemplo, el reómetro capilar, el cual tiene como objetivo medir los perfiles de viscosidad de suspensiones en sustancias que cuentan con partículas grandes y altas cargas de muestra, y/o el reómetro rotacional, cuya versatilidad permite conocer la estructura y rendimiento de las suspensiones en aquellas sustancias líquidas que no tienen un único valor definido para la viscosidad.

La manera en la que operan estos dispositivos es por medio de placas geométricas, paralelas entre sí, que ejercen cierto esfuerzo cizallante sobre el material una vez que la muestra es cargada sobre la placa inmóvil. Existen diferentes tipos de geometrías, las tres más comunes son: plato-plato, plato-cono y los cilindros concéntricos de couette (ver Figura. 1.15). El tipo de geometría dependerá del tipo de deformación que se desee generar, o bien, de las propiedades viscoelásticas del material [10, 58, 59, 60]. Por ejemplo, la geometría plato-cono es

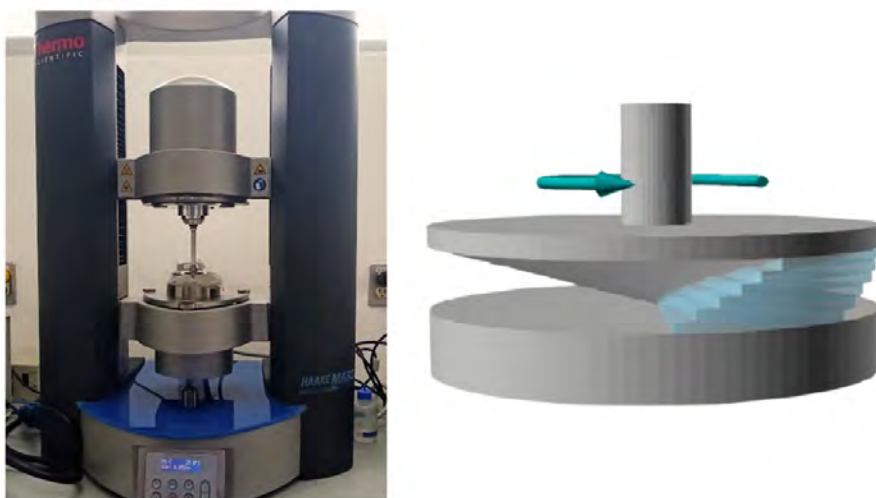


Figura 1.16: Cizallamiento generado por un reómetro rotativo. En el lado derecho de la imagen observamos un esfuerzo cizallante aplicado sobre un material, a cierta tasa de corte. En el lado izquierdo observamos la configuración plato-cono montado en dicho dispositivo.

(probablemente) la mejor configuración para medir las propiedades reológicas de un fluido, ya que permite generar una velocidad de cizallamiento uniforme y la cantidad de muestra requerida oscila entre 1 y 2 ml por medición. Sin embargo, para aquellos materiales con una mayor viscosidad, tales como las pastas, geles, sólidos blandos o polímeros fundidos; se recomienda utilizar los sistemas de platos-paralelos. Dicha configuración permite establecer varias condiciones en (y durante) la medición. Por otro lado, cuando el material presenta una viscosidad significativamente baja resulta más conveniente usar la geometría de couette ya que la muestra permanece contenida entre ambos cilindros y el área de contacto con las superficies rotativas es mayor. Cabe mencionar que esta configuración también es utilizada para muestras semisólidas y/o líquidos viscoelásticos, aunque es probable que se desarrollen flujos no deseables debido a las altas tasas de deformación que generalmente se aplican con dicha geometría [58, 61].

Finalmente, una vez que seleccionamos la geometría apropiada, el reómetro aplica una tensión de cizallamiento sobre el material cuando la placa superior comienza a rotar, mientras la otra se mantiene fija (vea la Figura. 1.16). Esto se puede hacer bajo dos modos distintos: a esfuerzo controlado, el cual depende directamente de la manipulación por parte del equipo mientras que la tasa de deformación es la variable a medir; o bien, deformación controlada donde el equipo fija el valor de la deformación.

Un factor que podría afectar las mediciones es la manera en la que se coloca la muestra en el plato fijo, o bien, por un reordenamiento de las partículas inmersas en el líquido cuando esta interactúa con la superficie de la geometría utilizada por el reómetro, debido a esto, es importante considerar hacer mediciones con diferentes geometrías para verificar los datos a reportar [10]. Otro factor es el espaciado entre las placas paralelas, mejor conocido como el “*gap*”. Se ha demostrado que este espaciado influye directamente en la precisión de los resultados de las mediciones, tanto para la geometría plato-plato como en la geometría plato-cono [62]. En un reómetro rotacional convencional, este tamaño en la hendidura de medición ya viene pre-establecido para la configuración plato-cono. Sin embargo, para el caso de las placas paralelas, el *gap* sugerido se encuentra entre los 0.3 mm y 1 mm. Esto depende de la muestra a analizar, generalmente se estima un *gap* que represente 10 veces el tamaño máximo de una partícula coloidal suspendida en la muestra [61]. En la actualidad, los reómetros de investigación cuentan con el software que manipula, entre otras cosas, al motor eléctrico que controla la altura de la geometría rotativa [61].

En la siguiente sección mostraremos las especificaciones que utilizamos durante nuestras mediciones reológicas, así como los procedimientos para la formulación de nuestras suspensiones coloidales.

Capítulo 2

Metodología

2.1. SOLUCIONES POLIMÉRICAS

Las soluciones poliméricas son mezclas de polímeros, naturales o artificiales, disueltos en un solvente generalmente líquido. La elaboración de estas soluciones depende principalmente de la naturaleza del polímero, es decir, de su estructura química, por ejemplo: pueden ser solubles o dispersables en agua, o bien, solubles o dispersables en disolventes orgánicos [63, 64].

2.1.1. Fluido no-Newtoniano (fluido modelo)

En este proyecto trabajamos con soluciones poliméricas tomando como base a la goma Xantana disuelto en una solución típicamente Newtoniana constituida por glicerina, agua y cloruro de sodio (NaCl). Consideramos las concentraciones reportadas para un fluido modelo de sangre de perro [65], con el fin de obtener un fluido adelgazante (no-Newtoniano).

Para llevar a cabo la correcta disolución del polímero (goma xantana), disolvimos NaCl en agua a una temperatura de 30°C aproxi-

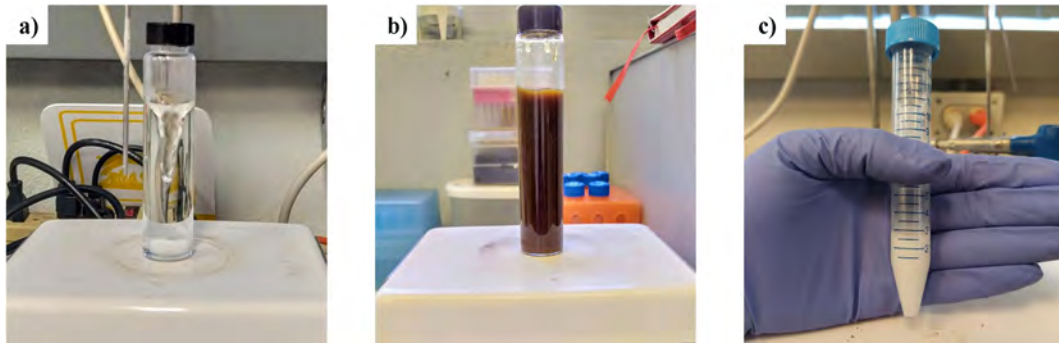


Figura 2.1: Preparación y apariencia resultante del fluido modelo, fluido modelo con partículas magnéticas y con partículas de poliestireno, respectivamente.

madamente. Una vez que se forma una mezcla homogénea entre la sal y el agua, agregamos lentamente la goma xantana (a una temperatura de 45°C) y mantenemos en constante agitación durante toda la noche para lograr la correcta disolución del polímero. Finalmente se incorpora la mezcla anterior al frasco con la glicerina previamente pesada y se lleva a agitación sin calor. La apariencia final del fluido debe ser completamente cristalino, similar al agua (ver Figura. 2.1), como un indicador que se logró obtener una mezcla homogénea entre todos sus componentes. Seguimos este protocolo con la finalidad de no modificar la viscosidad aparente del fluido modelo original, ya sea por no agregar la cantidad de glicerina exacta, o bien, adicionando cantidades de agua importantes que variarán de manera significativa el comportamiento reológico de nuestra suspensión.

2.1.2. Fluido no-Newtoniano con partículas coloidales micrométricas

Para la elaboración de las suspensiones coloidales de este trabajo, utilizamos partículas magnéticas (*Sera-Mag SpeedBeads Carboxylate-Modified Magnetic*) y partículas de poliestireno de $1\mu\text{m}$ de diámetro las cuales se encuentran suspendidas en agua. Utilizamos diferentes concentraciones de partículas (1.5 %, 3 %, 5 % y 9 %) sobre el volumen

total de la solución. Por ejemplo, para la elaboración del fluido modelo con partículas magnéticas al 5 % seguimos el siguiente protocolo:

- Sonicamos la suspensión original de partículas magnéticas durante 10 minutos, con el fin de evitar la presencia de aglomerados de partículas.
- Para mantener las concentraciones originales del solvente, reportado en [65], recuperamos las partículas en sólido por medio de un campo magnético externo, generado con un imán de neodimio, y retiramos el sobrenadante. Recuperamos aproximadamente 0.54 g de partículas para un volumen total de solución de 10.875 g (glicerina/agua).
- Posteriormente disolvimos 0.09 g de NaCl y 1.5 mg de goma xantana en aproximadamente 5 ml de agua. Esta solución se mezcla con 4.37 g de glicerina, como se describe en el apartado anterior, y agregamos las partículas magnéticas resuspendidas en 1 ml de agua, de manera que obtuvimos aproximadamente 6.5 ml de volumen total de agua.

Sin embargo, debido a que las partículas de poliestireno no se pueden separar de la suspensión original por medio de campos magnéticos, centrifugamos durante 10 minutos a 4500 revoluciones por minuto y retiramos el sobrenadante. Una vez que recuperamos las partículas de poliestireno, pesamos la cantidad de partículas que nos de la concentración deseada y seguimos la metodología descrita en el caso anterior con la finalidad de obtener resultados comparables para ambos tipos de partículas.



Figura 2.2: Equipo completo del reómetro Thermo Scientific.

2.1.3. Fluido no-Newtoniano con partículas coloidales nanométricas

Para el caso de las partículas nanométricas, utilizamos partículas de poliestireno de 100 nm, con una composición similar a las partículas de $1\mu\text{m}$. Sin embargo, no fue posible obtener un concentrado de partículas por medio de centrifugación, por lo que tomamos la cantidad de gramos considerando el peso de las partículas adicional al peso del agua. Una vez que se obtiene el gramaje de las partículas nanométricas, se lleva a cabo la preparación del fluido modelo, tal como se describió anteriormente.

2.2. REOMETRÍA DE SUSPENSIONES

Como hemos mencionado, todos los materiales poseen cierta capacidad para deformarse, o fluir, debido a sus propiedades reológicas. Esto depende principalmente de la estructura interna del material, de ciertas condiciones ambientales (como la temperatura), o bien, de fuerzas externas que se ejercen sobre éste como lo es la cizalla [66, 67, 68, 69].

En este proyecto trabajamos con un reómetro rotacional Thermo

Scientific HAAKE MARS (ver Figura.2.2). Este reómetro puede ser controlado mediante el software “*Rheowin Job*” una vez que colocamos la geometría de interés. Para realizar las mediciones reológicas utilizamos un volumen de muestra de 1.2 ml y aplicamos una tasa de corte de $\dot{\gamma} = 1$ a 1000 s^{-1} . Los datos fueron extraídos desde “*data Rheowin*” y analizados en “*Origin 2019*”. Cabe mencionar que durante las mediciones reológicas se realizaron pequeñas actividades que mejoraron las prácticas experimentales, por ejemplo: una vez que la muestra se encuentra entre ambas placas, antes de comenzar la medición, se da un pequeño semi-giro al cono con el fin de obtener una dispersión más homogénea de las partículas. Además, colocamos una franela húmeda alrededor del plato con la finalidad de evitar una posible evaporación del fluido muestra, tal como se muestra en la Figura (2.2). Es importante resaltar que estas prácticas experimentales no tienen un respaldo teórico pero sí empírico.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En un estudio previo, evaluamos el comportamiento reológico de suspensiones coloidales en diferentes circunstancias. Analizamos el cambio en la reología de un fluido no-Newtoniano, con un comportamiento similar a la sangre, una vez que se añadían partículas magnetizables en la solución. En el inciso (a) de la Figura. 3.1 podemos observar el caso de la mezcla con partículas suspendidas en agua, por lo que la suspensión era aún más diluida, en contraste con el inciso (b) de dicha figura. En este último, analizamos la viscosidad (en función de la tasa de corte) de un fluido modelo, al cual se le añadieron partículas de la misma naturaleza en diferentes concentraciones. En ambos casos observamos un comportamiento “*anómalo*” de la viscosidad de las suspensiones, ya que encontrábamos una disminución de esta, con respecto al caso del fluido modelo sin partículas.

A partir de lo anterior, y considerando únicamente el caso (b) de la Figura 3.1, realizamos diferentes pruebas control para corroborar la presencia de un fenómeno físico consistente. Una prueba control sugerida es el uso de diferentes geometrías en la medición. Sabemos que el comportamiento de los gráficos puede variar según la geometría (y otras especificaciones) como una consecuencia directa del tipo de

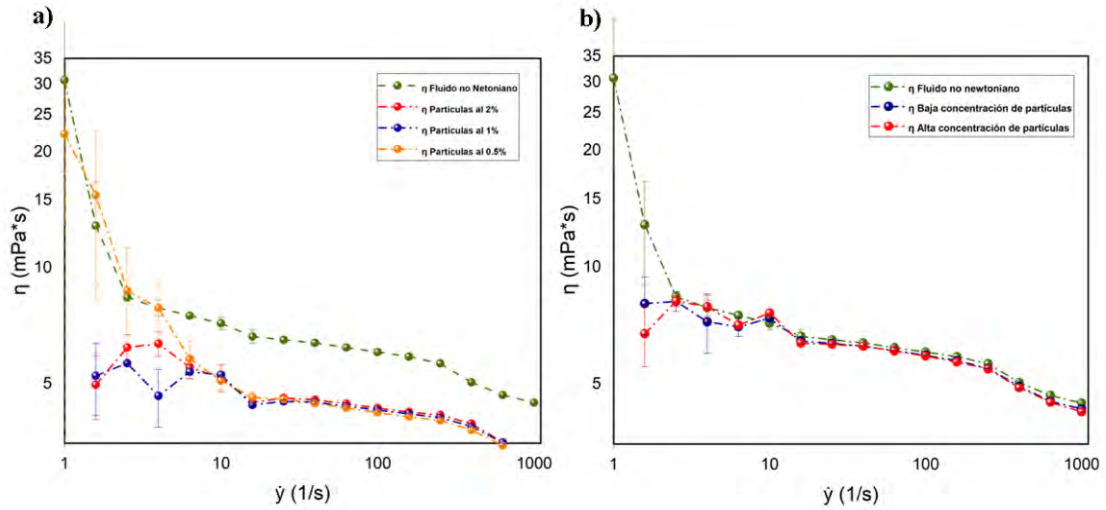


Figura 3.1: Viscosidad en función de la tasa de corte del fluido modelo. (a) fluido modelo con partículas magnéticas suspendidas en agua, en diferentes concentraciones; (b) fluido modelo con partículas magnéticas, en mayor y menor concentración.

deformación que se está ejerciendo sobre el material. Sin embargo, el efecto “anómalo” en la viscosidad aún puede ser visible. En la Figura (3.2) mostramos el comportamiento de la primer suspensión coloidal, expuesta en la sección de metodología. Utilizamos la configuración plato-plato para la reometría, y consideramos un gap de 0.5 mm (gráfica de la izquierda) y 1 mm (gráfica de la derecha). Aunque los valores de la viscosidad en ambos casos no es idéntico, el fenómeno persiste y es más notorio, es decir, la viscosidad para la suspensión con mayor cantidad de partículas (representado por la curva roja de puntos cuadrados) es menor, que en el caso más diluido (curva azul de puntos triangulares). Por otro lado, podemos observar que a bajas tasas de deformación, la viscosidad es poco consistente. Sin embargo, conforme aumentamos la tasa de corte, el error disminuye y la gráfica retoma el adelgazamiento.

Para comprender mejor el fenómeno observado, analizamos y me-

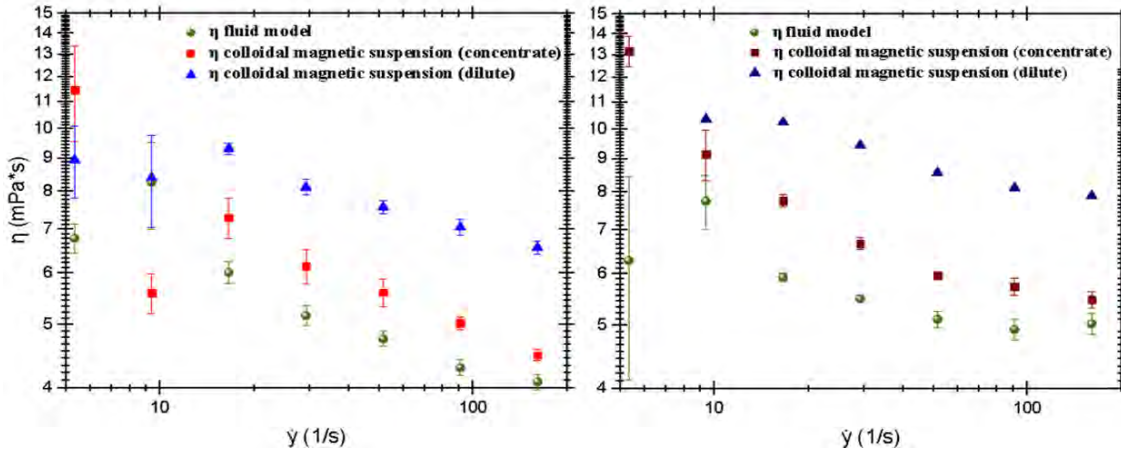


Figura 3.2: Viscosidad en función de la tasa de corte de partículas magnéticas usando la geometría plato-plato, con un gap de 1 mm, del lado derecho, y 0.5 mm, del lado izquierdo.

joramos nuestro protocolo de elaboración del fluido modelo (solución polimérica sin partículas), el cual presenta un comportamiento reológico similar a la sangre de perro [65]. Este se encuentra constituido por una mezcla de glicerina, agua desionizada, cloruro de sodio y, el agente adelgazante, la goma xantana. Cada uno de estos componentes juega un papel en la reología del fluido. Por ejemplo, la glicerina ha sido utilizada como un controlador de la densidad en suspensiones de partículas sólidas [38]; la sal disuelta en agua, modifica la conformación del polímero; y la goma xantana que puede actuar como agente espesante y/o adelgazante, según su concentración en el medio.

En el inciso (a) de la Figura (3.3) podemos observar que el fluido modelo adquiere un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento pronunciado en presencia de la goma xantana, a diferencia del caso que no la contiene. Una vez que verificamos el efecto *shear-thinning* de nuestro fluido modelo, con la formulación modificada expuesta en la sección anterior, utilizamos diferentes fracciones volumétricas para la fase dispersa, las partículas coloidales. En el inciso

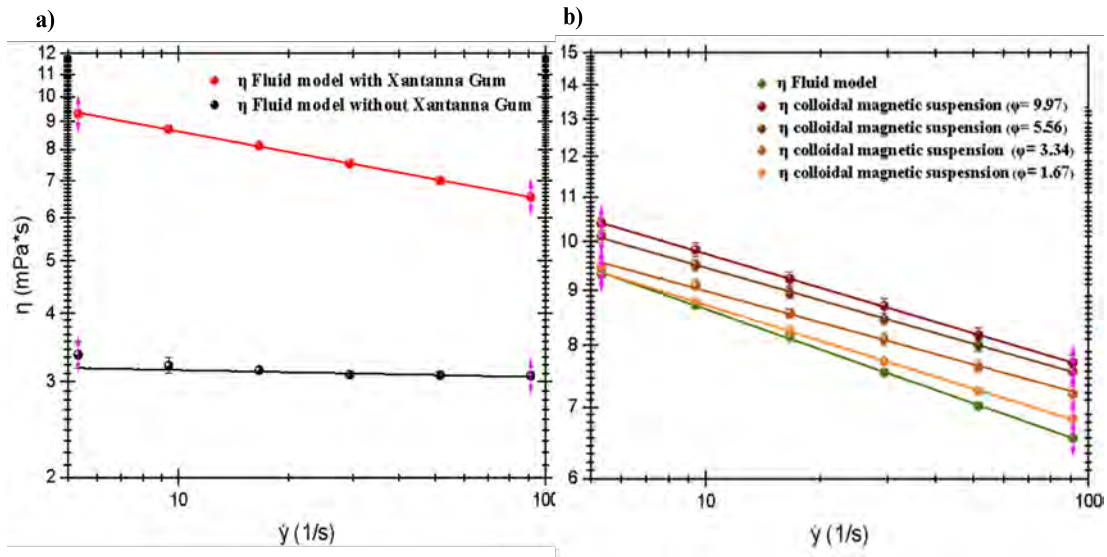


Figura 3.3: Viscosidad en función de la tasa de corte del fluido modelo. (a) fluido modelo con y sin polímero; (b) suspensión coloidal a diferentes concentraciones.

(b) de la Figura (3.3) mostramos el comportamiento de las suspensiones coloidales con partículas magnéticas de $1 \mu\text{m}$ de diámetro. Los valores de la viscosidad efectiva que reportamos están dados para las siguientes fracciones volumétricas: $\phi = 1.67, 3.34, 5.56$ y 9.97 , respectivamente. Para los valores del $\dot{\gamma}$, tomamos valores de 5 Hz a 100 Hz. Aquí destacamos que el comportamiento reológico de nuestra suspensión puede ser modelado mediante la ley de potencia, dentro de este rango de valores. Como podemos observar en dicha gráfica, mostramos que, para los valores más altos de ϕ , obtenemos el comportamiento teóricamente esperado, es decir, la viscosidad del fluido aumenta como una consecuencia de la adición de las partículas. Sin embargo, para $\phi = 1.67$ y 3.34 , observamos una diferencia en el adelgazamiento del fluido. En este caso, al realizar la regresión no-lineal por ley de potencia, los valores del índice de flujo disminuyen, además del índice de consistencia, provocando un cambio en la pendiente de tales curvas. Esto podría representar un tipo de comportamiento “anómalo” en la

viscosidad de nuestro fluido. Además, este comportamiento anómalo suele ser mucho más pronunciado a bajas tasas de deformación ($\dot{\gamma} < 5$ Hz), sin embargo, el error asociado a la resolución del reómetro tiende a ser alto por lo que evitamos considerar esta región poco consistente.

Para evaluar el efecto de la naturaleza de la partícula y la presencia del polímero en el fenómeno observado, realizamos diferentes mediciones reológicas utilizando las mismas condiciones tanto para la suspensión coloidal con partículas magnéticas como para la suspensión de partículas de poliestireno. Una vez que realizamos la reometría indicada, considerando únicamente la configuración inicial (plato-cono), ajustamos nuestros datos al modelo de ley de potencia y recuperamos tanto el índice de flujo, n , como el índice de consistencia, κ . Consideramos el valor de consistencia normalizado con respecto al valor de consistencia del control, κ_o . A partir de los datos obtenidos, comparamos el comportamiento de nuestras suspensiones coloidales y las comparamos con cuatro modelos teóricos (vea la Figura 3.4) que predicen el cambio de la viscosidad y/o índice de consistencia, debido a la adición de partículas, en fluidos newtonianos generalizados.

En primer lugar evaluamos un caso control, es decir, el caso en donde se añaden partículas de poliestireno de $1\mu\text{m}$ en el fluido modelo SIN el polímero, representado por la curva con puntos triangulados. Como podemos observar, los primeros tres puntos coinciden bien con los modelos teóricos. Sin embargo, a altas concentraciones empiezan a aparecer diferencias en su comportamiento reológico con respecto a lo predicho en las teorías. Por otro lado, la curva azul marino representa la suspensión coloidal con partículas de poliestireno en el fluido no-Newtoniano. En este caso, observamos un aumento significativo en el índice de consistencia, respecto al control, como una consecuencia de la adición de partículas para los primeros tres puntos. Sin embargo, a al-

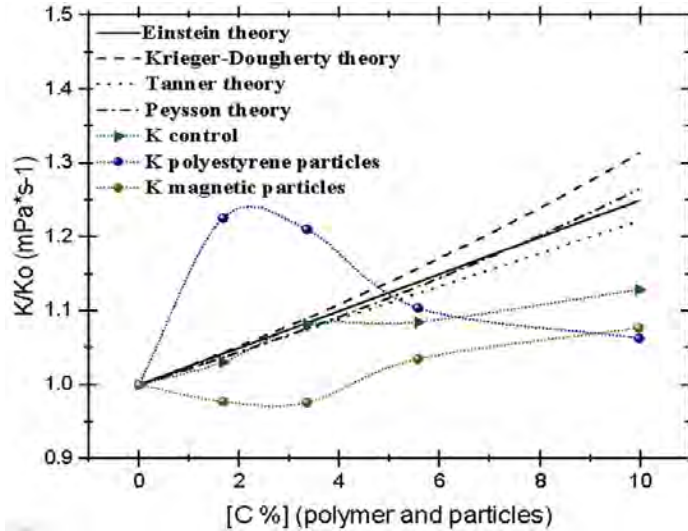


Figura 3.4: Índice de consistencia en función de la concentración (o fracción volumétrica) de las partículas.

tas concentraciones, el índice de consistencia disminuye con respecto a los puntos anteriores. Para el caso de las suspensiones poliméricas, consideramos la suspensión de partículas coloidales de poliestireno (curva azul) y las magnéticas (curva dorada). La adición de las partículas de poliestireno en la solución polimérica provoca un aumento en el índice de consistencia, tal como se esperaría, caso contrario al efecto causado por la adición de partículas magnéticas en el fluido modelo, en donde podemos observar una disminución de κ normalizado. Además, encontramos que las curvas de las soluciones poliméricas siguen una trayectoria diferente en comparación del caso control (sin polímero). Estos resultados nos indican una posible interacción partícula-polímero ya que modifica el comportamiento reológico de ambas soluciones poliméricas, y una posible interacción partícula-partícula, además de las interacciones hidrodinámicas esperadas. Además, los datos experimentales no se ajustan a ninguna curva teórica, ni para fluidos Newtonianos generalizados con partículas, ni fluidos pseudoplásticos con partículas.

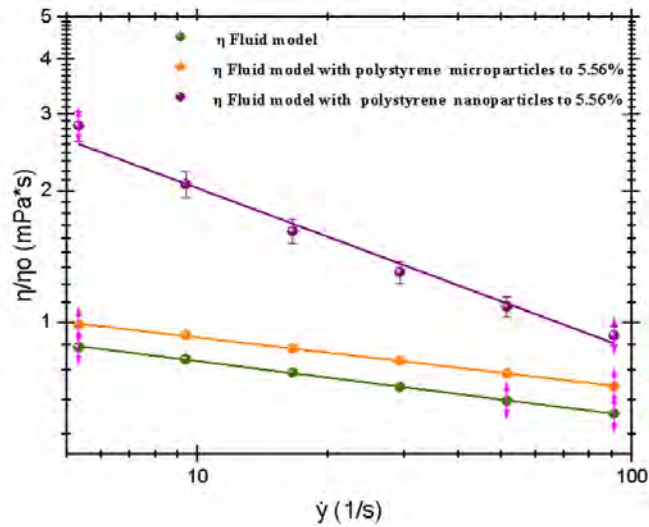


Figura 3.5: Viscosidad en función de la tasa de corte de micro-partículas y nano-partículas suspendidas en el fluido modelo a una misma concentración.

Por otro lado, a partir de los análisis y modelos teóricos, sabemos que el aumento en la viscosidad debido a la adición de partículas es independiente de su tamaño. No obstante, existen numerosos trabajos que reportan una anomalía similar en la viscosidad de ciertas suspensiones coloidales, específicamente aquellas que poseen nano-partículas [26, 70, 71, 72, 73]. Basándonos en esto, realizamos mediciones reológicas de la suspensión coloidal con partículas nanométricas y comparamos con el efecto de las partículas de escala micrométrica a una misma fracción volumétrica, ϕ . En la Figura (3.5) mostramos el comportamiento reológico del fluido modelo y dos suspensiones poliméricas a una fracción de $\phi= 5.56$ de nano-partículas y micro-partículas de poliestireno. En dicha gráfica encontramos una notable diferencia, tanto en n como en κ , de ambos sistemas.

Dado que, como mencionamos en la sección anterior, el tamaño de la partícula puede jugar un papel en la viscosidad efectiva de la suspensión si consideramos las fuerzas difusivas que afectan la fase dispersa de la suspensión (en caso de que así ocurra). A partir de es-

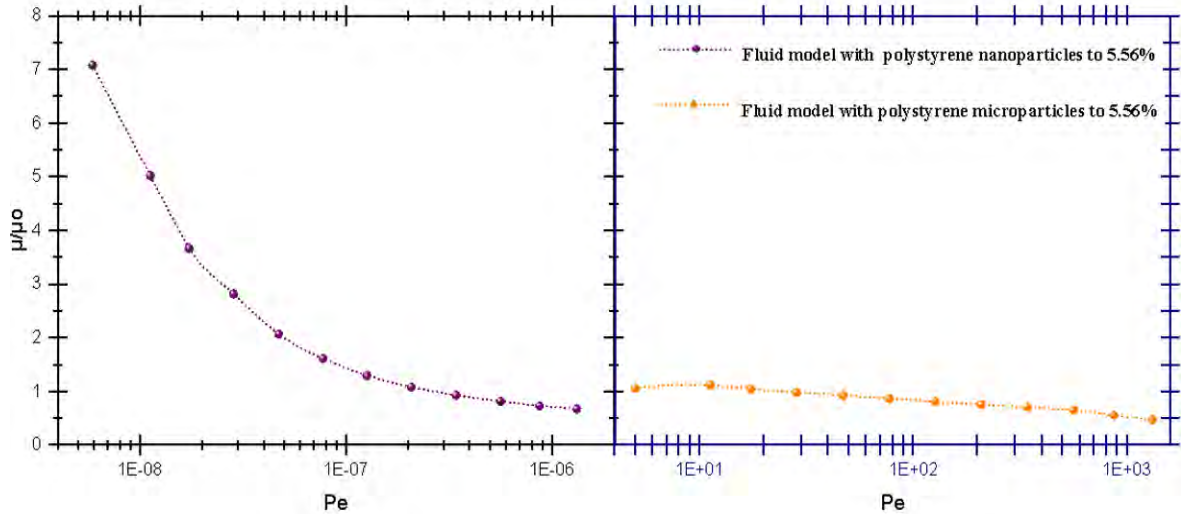


Figura 3.6: Cambio de la viscosidad con el número de Péclet, mostrando la influencia del movimiento browniano en la viscosidad.

to, calculamos el número de Péclet para estimar qué tanto influyó el movimiento browniano en nuestros resultados. En la gráfica de la Figura (3.6) mostramos el cambio en la viscosidad en función del número de Péclet de la suspensión con partículas nanométricas (curva morada), en contraste con la suspensión de partículas micrométricas (curva amarilla). Como recordaremos, este número representa la relación entre los efectos hidrodinámicos sobre los térmicos. Nuestros resultados demuestran ser consistentes con lo teóricamente esperado. Del lado izquierdo podemos observar un aumento en la viscosidad debido a que, al ser una nano-partícula, la fase dispersa posee una mayor difusividad que en el caso de las micro-partículas. Por lo tanto, le tomará más trabajo al sistema alinear las partículas brownianas al flujo, y por ende, la viscosidad aumenta. Sin embargo, una vez que aumentamos el *shear rate*, las fuerzas hidrodinámicas tienen una mayor influencia sobre las partículas “obligándolas” a alinearse en dirección al flujo, por lo que la viscosidad de la suspensión disminuye.

Considerando lo anterior, nos planteamos la hipótesis de que, el efecto anómalo en la viscosidad de nuestro sistema puede deberse, principalmente, a una fuerte interacción entre la partícula y el polímero. Para validar esto, evaluamos la reología del fluido modelo con las partículas speedBeads y comparamos con la reología una vez que se retiraron las partículas magnéticas con ayuda de un imán. En este caso, si el polímero interactúa con las partículas, al momento de extraer las partículas de la solución polimérica, esperaríamos obtener una importante disminución en la viscosidad del sobrenadante. En la Figura (3.7) mostramos el comportamiento reológico del fluido modelo sin el polímero (representado por la curva azul de puntos de estrella); el fluido modelo (curva verde); la suspensión coloidal con una $\phi = 5.56$ (curva café); y finalmente, el sobrenadante de dicha suspensión (curva azul de puntos esféricos). Cabe mencionar que el sobrenadante se obtuvo a partir de la suspensión coloidal de las partículas magnéticas, aplicando el campo magnético de un imán de neodimio. El tiempo de sedimentación para las partículas fue relativamente corto, menor a 5 min.

Los datos resultaron ser poco concluyentes para nuestra hipótesis. Si bien es cierto que encontramos una disminución en la viscosidad del sobrenadante con respecto a la suspensión, esta no logró ser lo suficientemente significativa para demostrar una fuerte interacción del tipo partícula-polímero. Esta disminución podría explicarse de la manera más simple: la viscosidad de la suspensión es mayor debido a la presencia de partículas; por el contrario, la viscosidad del sobrenadante disminuye, más no coincide con la del fluido modelo sin partículas, y esto podría deberse a que el campo magnético externo no logró atraer toda la fase dispersa del medio.

Por último, realizamos una microscopía para evaluar una posible

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

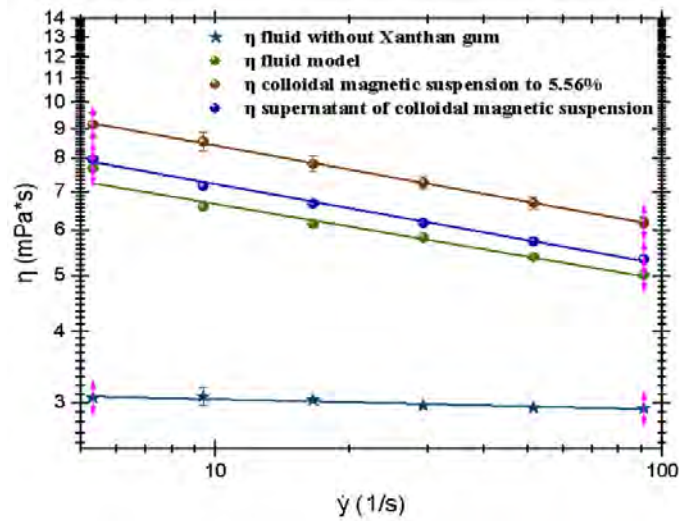


Figura 3.7: Viscosidad en función de la tasa de corte del fluido modelo en diferentes condiciones.

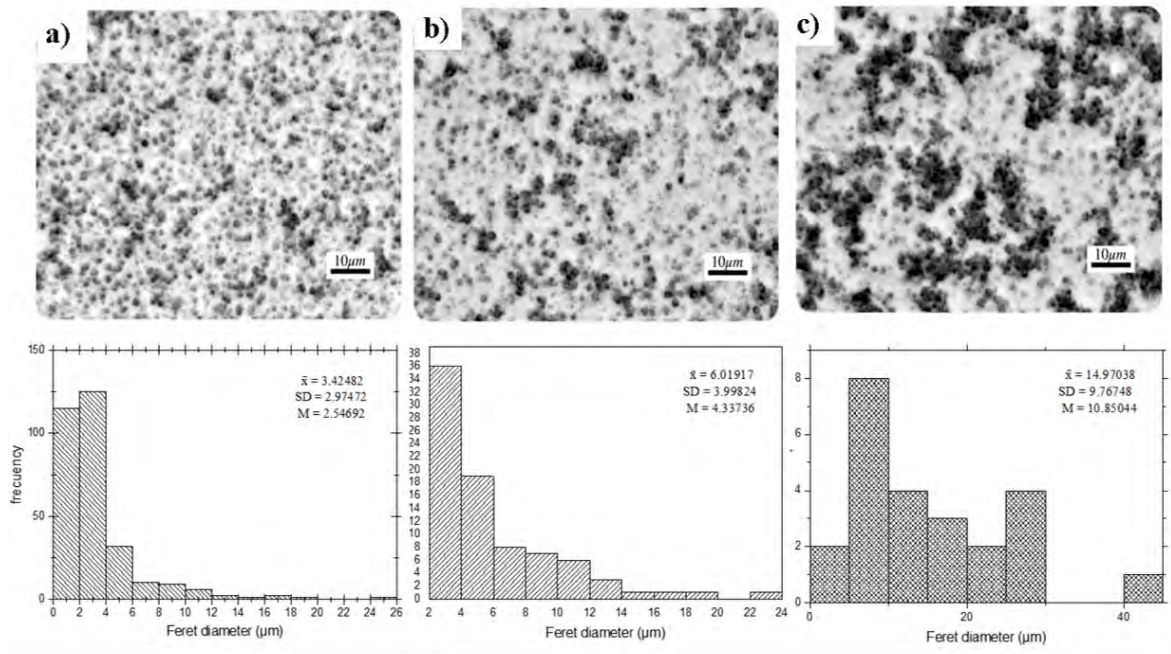


Figura 3.8: Microscopía óptica de la suspensión de partículas magnéticas de $1 \mu\text{m}$, ($\phi = 5.56$). (a) suspensión coloidal SIN polímero; (b) suspensión coloidal CON polímero; y (c) suspensión coloidal con polímero envejecido.

interacción entre el polímero y la partícula. Esta prueba resultó ser mucho más reveladora. En el inciso (a) de la Figura (3.8) mostramos la suspensión coloidal SIN polímero, es decir, el caso del fluido Newtoniano. Sin embargo, en el inciso (b) podemos apreciar la aglomeración de las partículas en presencia del polímero. Cabe mencionar que tanto para (a) como para (b), las suspensiones fueron formuladas bajo las mismas condiciones. Además, en el inciso (c) mostramos las imágenes de la microscopía de una solución polimérica elaborada semanas anteriores al caso (a) y (b), por lo que el polímero pudo haber sufrido el efecto de envejecimiento físico. En este caso (vea el inciso *c* de la Figura 3.8), observamos que los agregados son mucho más grandes. Por último, para determinar el tamaño de estos agregados, realizamos un análisis de imágenes apoyándonos de *ImageJ*, ya que es un programa de análisis de imágenes basado en Java [74]. Para este análisis, reportamos el diámetro de Feret [μm] como la distancia más larga entre dos puntos a lo largo del límite de selección, también conocido como calibre máximo [75].

A partir de diferentes revisiones bibliográficas, en donde aparece un “efecto anómalo en la viscosidad”, y nuestros resultados, proponemos que el efecto que encontramos puede deberse a: (1) que el polímero sea muy interactuante con la partícula. Aquí, la partícula adsorbe al polímero de manera que disminuye la cantidad del polímero libre en el medio y, por lo tanto, la viscosidad efectiva de la suspensión; o bien, (2) que el polímero sea poco interactuante con la partícula y entonces sea libre para efectuar ciclos de expansión/compresión alrededor de la partícula. Lo que genera un ligero engrosamiento (aumentando el índice de flujo) de la solución, tal cual se observó en el inciso (b) de la Figura. 3.3. Esto, como hemos visto, depende en gran medida de la naturaleza de la partícula, del polímero en cuestión y del régimen en el que se encuentra la solución polimérica. En el presente estudio,

manejamos concentraciones del polímero por debajo de la concentración crítica. Por lo tanto, las cadenas poliméricas no se traslapan ni generan enredos (*entanglements*). Además, las fracciones volumétricas que reportamos son $\phi < 10\%$. Es decir, nuestra suspensión polimérica se encuentra en el régimen diluido. Sin embargo, consideramos que las interacciones electrostáticas entre el polímero y la partícula pudieran generar un proceso de floculación [76] de las partículas debido a la adsorción del polímero sobre la superficie de las partículas. La razón podría ser que las partículas speedBeads poseen grupos carboxilo en su superficie, lo que podría generar la formación de puentes poliméricos debido a la atracción entre las cargas de estos grupos, $COOH^-$, el NaCl y la goma xantana contenidas en el medio continuo. Es decir, existe una relación directa entre la concentración de estos agentes y el efecto en la viscosidad macroscópica de la suspensión polimérica. Por otro lado, los resultados de las suspensiones coloidales con partículas de poliestireno que reportamos, sugieren una mayor interacción polímero-partícula lo que podría favorecer la formación de agregados mucho más grandes, por lo que vemos un incremento en la viscosidad de la suspensión. Además, consideramos que el comportamiento reológico puede verse influenciado (en mayor o menor medida) por las propiedades visco-elásticas que el polímero ofrece a la suspensión. Cabe mencionar que este factor no es considerado en los modelos teóricos propuestos para este proyecto. Esto podría explicar el comportamiento de las gráficas del índice de consistencia que reportamos en nuestros resultados.

CONCLUSIONES

A partir del presente estudio podemos concluir que: como es de esperarse, existe un efecto directo en la viscosidad de nuestra suspensión coloidal debido al tamaño de las partículas coloidales. Esto se corroboró usando partículas de poliestireno de escala nanométrica y micrométrica. Este efecto lo observamos debido a una consecuencia directa de la relación entre las fuerzas hidrodinámicas y las fuerzas térmicas presentes en nuestro sistema. Por otro lado, reportamos por primera vez un efecto anómalo en la viscosidad de una suspensión que se encuentra en el régimen diluido, para el caso de las partículas, y por debajo de la C^* , para el caso del polímero. Este efecto no es explicado por la teoría de Einstein. Se realizaron diferentes pruebas para verificar la validez de nuestros resultados, esto mediante el uso de diferentes configuraciones reométricas, desde el punto de vista experimental, y a través de la comparación de nuestros resultados experimentales con respecto a diferentes modelos, desde el punto de vista teórico. Cabe mencionar que estos modelos teóricos son considerados para suspensiones coloidales de altas fracciones volumétricas, y generalmente en fluidos Newtonianos, contrario a nuestro sistema. Por último, micrografías sugieren que la “anomalía” proviene de interacciones partícula-polímero. Resaltamos el hecho de que este tipo de interacción es poco probable que ocurra dado que, como mencionamos anteriormente, nuestro sistema se encuentra en el régimen diluido.

Bibliografía

- [1] Botella, M. R. (2021, 23 abril). Los coloides (Qué sabemos de) (Spanish Edition) (1.a ed.). Los Libros de la Catarata.
- [2] Dhont, J. K. G. (1996). An Introduction to Dynamics of Colloids. Elsevier Gezondheidszorg.
- [3] Mewis, J. Wagner, N. J. (2012). Colloidal Suspension Rheology. Cambridge University Press.
- [4] Coloides. (2019, 17 septiembre). Portal Académico del CCH. Recuperado 13 de septiembre de 2022, de <https://e1.portalacademico.cch.unam.mx>
- [5] Salazar Guerrero, A. (s.f.). Química aplicada (1.a ed., Vol. 1) [Kindle]. <https://cursos.aiu.edu>
- [6] Diccionario de química / Dictionary of Chemistry (1a ed., 1a imp.). (1999, 1 junio). COMPLUTENSE.
- [7] MURRAY, H. D. (1920). A SHORT REVIEW OF COLLOID THEORY. Science Progress in the Twentieth Century (1919-1933), 15(58), 234-242. <http://www.jstor.org/stable/43768859>
- [8] Fernández, P. J. S. (2007). Conceptos Base de la Química. Libro de Apoyo Para Bachillerato. UNAM.

- [9] Sera-Mag is a trademark of General Electric Company or one of its subsidiaries. (2014). Sera-Mag™ SpeedBeads Carboxylate-Modified Magnetic Particles (Data file 29-1079-10 AA). Recuperado de <https://www.gelifescience.com/sera-mag>
- [10] Wilson, D. I. (2017). What is rheology? *Eye*, 32(2), 179-183. <https://doi.org/10.1038/eye.2017.267>
- [11] Fundamentos de la reología (De O. Rojas, M. Briceño J. Avendaño; 3.a ed., Vol. 1). (2012). Universidad de los Andes; Laboratorio FIRP, escuela de INGENIERIA QUIMICA.
- [12] Janmey, P. A. Schliwa, M. (2008b, agosto). Rheology. *Current Biology*, 18(15), R639-R641. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2008.05.001>
- [13] Libretexts. (2021, 28 febrero). 16.5: Linear Elastic Solids. Physics LibreTexts. Recuperado 7 de octubre de 2022, de <https://phys.libretexts.org>
- [14] Ramirez Nava, J. S. (2006). INTRODUCCION A LA REOLOGIA DE LOS ALIMENTOS (6.a ed., Vol. 1). Universidad del Valle.
- [15] Non-Newtonian fluids. (s.f.). Science Learning Hub. Recuperado 10 de octubre de 2022, de <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/1502-non-newtonian-fluids>
- [16] Olusegun Bankole, A. (2009, 22 mayo). Thermal Decomposition in 1D Shear Flow of Generalised Newtonian Fluids. En Thermal Decomposition in 1D Shear Flow of Generalised Newtonian Fluids (1.a ed., Vol. 1). University of Cape Town, South Africa.

- [17] Mish, C. K. Maricela Través, Ing. A. (2018, agosto). Manual para la determinación de propiedades reológicas en fluidos Newtonianos y no Newtoniano. En UNIVERSIDAD TÉCNICA DE COTOPAXI FACULTAD DE CIENCIAS AGROPECUARIAS Y RECURSOS NATURALES, CARRERA DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL. LATACUNGA-COTOPAXI.
- [18] Esquerre Arribasplata, W. (2005). Transvase del chocolate en fase fluida viscosa no newtoniana cálculo del equipo de bombeo de una planta de chocolate. En UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS EAP. DE INGENIERÍA MECÁNICA DE FLUIDOS. Lima, Perú.
- [19] Polímeros, T. E. (2018, 22 abril). Fluido Viscoelástico. WordPress.com. Recuperado 19 de octubre de 2022, de <https://todoenpolimeros.com/2018/10/15/fluido-viscoelastico/>
- [20] Arosemena, A. A., Andersson, H. I. Solsvik, J. (2020, 15 diciembre). Turbulent channel flow of generalized Newtonian fluids at a low Reynolds number. *Journal of Fluid Mechanics*, 908. <https://doi.org/10.1017/jfm.2020.903>
- [21] *Blood Rheology and Hemodynamics*. (2003). *Seminars in Thrombosis and Hemostasis*, 29(5), 435-450. <https://doi.org/10.1055/s-2003-44551>
- [22] Zolek-Tryznowska, Z. (2016). Rheology of Printing Inks. *Printing on Polymers*, 87-99. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-37468-2.00006-3>
- [23] Wagner, N. J. Brady, J. F. (2009, octubre). Shear thickening in colloidal dispersions. *Physics Today*, 62(10), 27-32. <https://doi.org/10.1063/1.3248476>

- [24] PRENTICE, J. H. (1968, enero). Dimensional Problem of the Power Law in Rheology. *Nature*, 217(5124), 157-157. <https://doi.org/10.1038/217157a0>
- [25] Imam, Z. (s. f.). non-Newtonian Fluid Modeling: Power Law Model. Recuperado 12 de octubre de 2022, de <https://blog.rheosense.com/non-newtonian-fluid-modeling-power-law-model>
- [26] Mackay, M. E., Dao, T. T., Tuteja, A., Ho, D. L., Van Horn, B., Kim, H. C. Hawker, C. J. (2003). Nanoscale effects leading to non-Einstein-like decrease in viscosity. *Nature Materials*, 2(11), 762-766. <https://doi.org/10.1038/nmat999>
- [27] Barnes, H. A. Process Science Group Unilever Research and Development Port Sunlight UK CH62 2BN. (2002). A REVIEW OF THE RHEOLOGY OF FILLED VISCOELASTIC SYSTEMS. The British Society of Rheology, 1-36. <http://www.bsr.org.uk>
- [28] Mooney, M. (1951). The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Colloid Science*, 6(2), 162-170. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(51\)90036-0](https://doi.org/10.1016/0095-8522(51)90036-0)
- [29] HUGHES, A. J. (1954, junio). The Einstein Relation between Relative Viscosity and Volume Concentration of Suspensions of Spheres. *Nature*, 173(4414), 1089-1090. <https://doi.org/10.1038/1731089a0>
- [30] Mackley, M. (2010b, febrero 4). Stretching polymer chains. *Rheologica Acta*, 49(5), 443-458. <https://doi.org/10.1007/s00397-010-0435-z>
- [31] Takagi, D., Strickler, J.R. Active hydrodynamic imaging of a rigid spherical particle. *Sci Rep* 10, 2665 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58880-0>

- [32] Yang, M. Shaqfeh, E. S. G. (2018, noviembre). Mechanism of shear thickening in suspensions of rigid spheres in Boger fluids. Part II: Suspensions at finite concentration. *Journal of Rheology*, 62(6), 1379-1396. <https://doi.org/10.1122/1.5024698>
- [33] Batchelor, G. K. Green, J. T. (1972). The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 . *Journal of Fluid Mechanics*, 56(03), 401. <https://doi.org/10.1017/s0022112072002435>
- [34] Dörr, A., Sadiki, A. Mehdizadeh, A. (2013). A discrete model for the apparent viscosity of polydisperse suspensions including maximum packing fraction. *Journal of Rheology*, 57(3), 743-765. <https://doi.org/10.1122/1.4795746>
- [35] Sudduth, R. D. (2021). Practical Limits for Two Fundamental Approaches to Designing Particle Size Distributions to Address a Specific Physical Property like Viscosity. *Polymers*, 13(18), 3047. <https://doi.org/10.3390/polym13183047>
- [36] Dense sphere packings. (s.f.). [fecha de Consulta 12 de Noviembre de 2022] Recuperado de: <https://web.ma.utexas.edu/users/radin/spheres.html>
- [37] Tanner, R., I. (2000). *Engineering Rheology: 52* (2nd ed.). Oxford University Press, USA.
- [38] Peysson, Y., Aubry, T. Moan, M. (2006). Phenomenological Approach of the Effective Viscosity of Hard Sphere Suspensions in Shear-Thinning Media. *Applied Rheology*, 16(3), 145-151. <https://doi.org/10.1515/arh-2006-0010>
- [39] Frigione, M. (2022). Assessment of the Ageing and Durability of Polymers. *Polymers*, 14(10), 1934. <https://doi.org/10.3390/polym14101934>

- [40] Allara, D. L. (1975). Aging of Polymers. *Environmental Health Perspectives*, 11, 29-33.
- [41] Blanco Ramos, M. (2007). B.1 GENERALIDADES SOBRE POLIMEROS. The Technical University of Catalonia. <https://upcommons.upc.edu>
- [42] Struik, L. C. E. (1977). Physical aging in plastics and other glassy materials. *Polymer Engineering and Science*, 17(3), 165-173. <https://doi.org/10.1002/pen.760170305>
- [43] Sepe, M. (2020, 29 octubre). Envejecimiento físico de los polímeros, parte 1: diferentes tipos de envejecimientos. *Plastics Technology México*. <https://www.pt-mexico.com/columnas/polmeros-el-misterio-del-envejecimiento-fsico—parte-1>
- [44] TA Instruments. (2020, 27 abril). Rheology of Polymers. *AZoM.com* <https://www.azom.com/article>
- [45] Propiedades de flujo de los polímeros fundidos. (2015). *Polímeros termoplásticos, elastómeros y aditivos*. <https://www.mexpolimeros.com/propiedades-de-flujo.html>
- [46] Beltran, M. Marcilla, A. (2011). TEMA 1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS: Tecnología de Polímeros. <https://rua.ua.es>
- [47] Kulichikhin, V. G. Malkin, A. Y. (2022). The Role of Structure in Polymer Rheology: Review. *Polymers*, 14(6), 1262. <https://doi.org/10.3390/polym14061262>
- [48] Jagdale, P. P., Li, D., Shao, X., Bostwick, J. B. Xuan, X. (2020). Fluid Rheological Effects on the Flow of Polymer Solutions in a Contraction–Expansion Microchannel. *Micromachines*, 11(3), 278. <https://doi.org/10.3390/mi11030278>

- [49] Velazquez Garcia, A. I. (2011). Estudio del contenido de sólidos y propiedades reológicas de polielectrolitos asociativos con diferente microestructura obtenidos mediante polimerización en solución. En Tesis para obtener el grado de: maestro en tecnología de polímeros. Centro de investigación de química aplicada.
- [50] García-Ochoa F.; Santos V.E; Casas J.A; Gómez E (2000). Xanthan gum: production, recovery, and properties. , 18(7), 549–579. doi:10.1016/s0734-9750(00)00050-1
- [51] Ramos Maldonado, F. (2020). Estudio del comportamiento reológico de la goma de celulosa, goma xantana y goma guar y sus interacciones en mezclas binarias y ternarias en disoluciones acuosas a diferentes condiciones del medio.
- [52] Kulkarni, V. S., Shaw, C. (2016). Use of Polymers and Thickeners in Semisolid and Liquid Formulations. Essential Chemistry for Formulators of Semisolid and Liquid Dosages, 43-69. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801024-2.00005-4>.
- [53] Carmona Gallego, J.A. (2015). Reología de dispersiones acuosas de goma xantana de prestaciones avanzadas. (Tesis doctoral inédita). Universidad de Sevilla, Sevilla.
- [54] Cocinista. (s.f.). Xantana. www.cocinista.es. Recuperado 26 de octubre de 2022, de <https://www.cocinista.es>
- [55] Zhong, L., Oostrom, M., Truex, M., Vermeul, V. Szecsody, J. (2013). Rheological behavior of xanthan gum solution related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 160-170. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.028>
- [56] Morris, E. R. (1977). Molecular origin of xanthan solutions properties. In *Extracellular Microbial Polysaccharides*, eds. PA Sand-

- ford and A. Laskin. ACS symposium series no.45, American Chemical Society, Washington, D.C, pp. 81-89.
- [57] Morrison, N.A., Clark, R., Talashek, T. y Yuan, C.R. (2004). New forms of xanthan gum with enhanced properties properties. In Gums and stabilisers for the food industry 12, eds. Williams, P. A., Phillips, G. O. Cambridge, p.p. 124-130
- [58] Anton Paar GmbH. (2020, 14 febrero). Rheometers: How and What do they Measure? AZoM.Com. <https://www.azom.com>
- [59] Shenoy, A. V. (1999). Rheometry. Rheology of Filled Polymer Systems, 112-135. <https://doi.org/10.1007>
- [60] M. (2019, 9 junio). Reómetro. Materiales de Laboratorio. <https://materialeslaboratorio.com>
- [61] Centre for Industrial Rheology. (2022, 6 mayo). The Centre for Industrial Rheology. Rheology Lab. [fecha de Consulta 8 de Noviembre de 2022] Recuperado de: <https://www.rheologylab.com/>
- [62] Läuger, J., Ziegler, A., Raffer, G. (2004). True gap control: direct measurement of the real gap size during parallel-plate and cone-and-plate rheological experiments. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 3(3),307-310.[fecha de Consulta 8 de Noviembre de 2022]. ISSN: 1665-2738. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62030308>
- [63] Obaya, A., Vargas, Y., Montano, C. (2020). POLÍMEROS, Un enfoque constructivista e industrial (1.a ed., Vol. 1) [Libro electrónico]. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN. Ediciones Cuautitlán. Recuperado 13 de julio de 2022, de <http://portal.cuautitlan.unam.mx>

- [64] I. J. Fernandez. (s. f.). POLIMEROS EN SOLUCIÓN Y APLICACIÓN DE LOS POLÍMEROS EN LA INDUSTRIA PETROLERA (N.o 1). PDVSA-Intevep. Departamento de Manejo Integrado de Produccion, Urbanizacion Santa Rosa, Sector El Tambor, Los Teques, Estado Miranda, 1201. Venezuela. <https://reviberpol.files.wordpress.com>
- [65] Gkotsis, P. K., Evgenidis, S. P., Karapantsios, T. D. (2019). Influence of Newtonian and non-Newtonian fluid behaviour on void fraction and bubble size for a gas-liquid flow of sub-millimeter bubbles at low void fractions. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 109, 109912. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2019.109912>.
- [66] Janmey, P. A., Schliwa, M. (2008). Rheology. *Current Biology*, 18(15), R639-R641. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2008.05.001>
- [67] Camponovo, C., Schweizer, J. (2001). Rheological measurements of the viscoelastic properties of snow. *Annals of Glaciology*, 32, 44-50. doi:10.3189/172756401781819148
- [68] Anton Paar. (s. f.). Rheological measurements. Recuperado 10 de agosto de 2022, de <https://wiki.anton-paar.com>
- [69] Murata, H. (2012, septiembre 12). Rheology - Theory and Application to Biomaterials — IntechOpen. Recuperado de <https://www.intechopen.com/books/polymerization/rheology-theory-and-application-to-biomaterials>
- [70] Tuteja, A., Mackay, M. E., Hawker, C. J. Van Horn, B. (2005). Effect of Ideal, Organic Nanoparticles on the Flow Properties of Linear Polymers: Non-Einstein-like Behavior. *Macromolecules*, 38(19), 8000-8011. doi.org/10.1021/ma050974h

- [71] Thanpitcha, T., Li, Z., Rujiravanit, R., Sirivat, A. Jamieson, A. M. (2011). Anomalous rheology of polypyrrole nanoparticle/alginate suspensions: effect of solids volume fraction, particle size, and electronic state. *Rheologica Acta*, 50(9-10), 809-823. doi.org/10.1007/s00397-011-0566-x
- [72] Kim, S. H., Choi, K., Choi, H. R., Kim, T., Suhr, J., Kim, K. J., Choi, H. J. Nam, J. D. (2019). Non-Einstein Viscosity Phenomenon of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Composites Containing Lignin–Polycaprolactone Particulates Highly Dispersed by High-Shear Stress. *ACS Omega*, 4(6), 10036-10043. doi.org/10.1021/acsomega.9b01043
- [73] Heydarnezhad, H. R., Mohammadi, N. Alegria, A. (2021). Non-Einstein Rheology in Segmented Polyurethane Nanocomposites. *Macromolecules*, 54(6), 2783-2796. doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02503
- [74] Ltd, B. A. (2021, 23 septiembre). ImageJ. Softonic. [fecha de Consulta: 4 de Septiembre de 2022] <https://imagej.en.softonic.com/>
- [75] Analyze Menu. (s.f.). [fecha de Consulta: 4 de Septiembre de 2022] <https://imagej.nih.gov/ij/docs/menus/analyze>
- [76] ROMERO SHIRAI, C. P. Toledo Ramirez., P. (2018). FLOCULACIÓN Y VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES DE SÍLICE COLLOIDAL EN PRESENCIA DE SALES DE AGUA DE MAR. En Tesis para obtener el grado de Magister en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química. UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN FACULTAD DE INGENIERÍA DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA.

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Feb 16, 2023

This Agreement between Instituto de Fisica UASLP -- Juan Vélez Cordero ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5490961133747
License date	Feb 16, 2023
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Elsevier Books
Licensed Content Title	Essential Chemistry for Formulators of Semisolid and Liquid Dosages
Licensed Content Author	Vitthal S. Kulkarni, Charles Shaw
Licensed Content Date	Jan 1, 2016
Licensed Content Pages	27
Start Page	43
End Page	69
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations

[Print This Page](#)