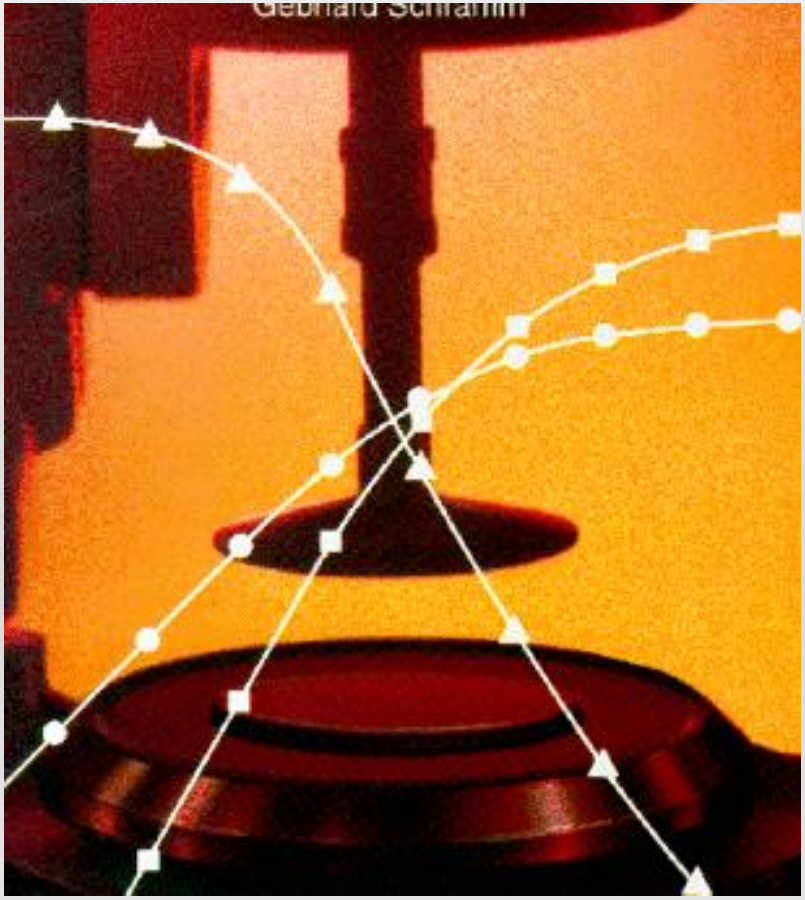
# Caracterización reológica de materiales mediante un reómetro RheoStress




**Dra. Mariel Ottone**

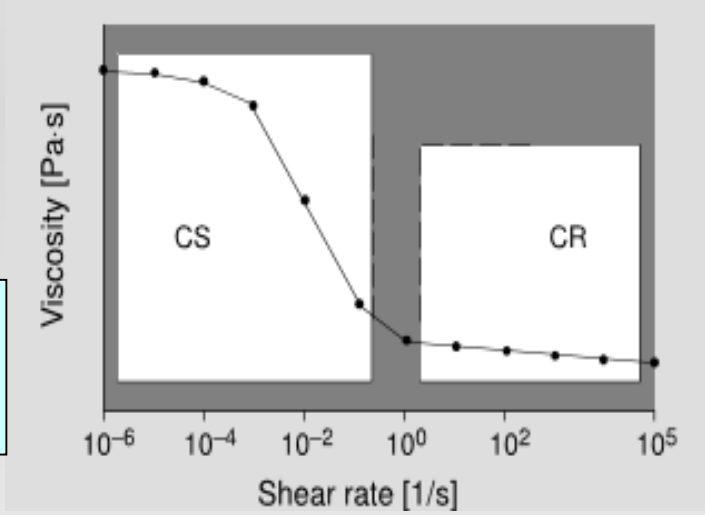
*otomari@santafe-conicet.gob.ar*

# Reómetro Haake, RheoStress RS80 (Intec)

**Ensayos:** rotacionales y oscilatorios.
**Opera:** tensión o deformación controlada.
**Celdas:** plato-plato, cono –plato y cilindros concéntricos.
**Baño Termostático**
**Muestra**: líquidas, semisólidas

**Puede oscilar a muy baja frecuencia y muy baja deformación.**
**(Viscoelasticidad lineal)**

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



# Reología

***Estudio de la relación entre la <u>deformación</u> de la materia y las <u>tensiones</u> asociadas***

**Funciones Materiales (Propiedades Reológicas)**

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

$$G'(\omega)$$

- **Reometría (geometría sencilla)**
- **Comparación con predicciones**
- **Función de la microestructura**

**Ecuaciones Constitutivas**

$$\underline{\underline{\tau}} + \lambda \frac{d\tau}{dt} = \eta_o \underline{\underline{\dot{\gamma}}}$$

**Caracterización de materiales**

**Análisis de Flujos (procesamiento)**

- **Modelado**

Cuando un material se somete a una fuerza externa, se puede distinguir idealmente dos comportamientos extremos:

**Materiales puramente elásticos**
**Ley Hooke**

**Materiales puramente viscosos**
**Ley Newton**

$$\underline{\underline{\tau}} = G\,\underline{\underline{\gamma}}$$

$$\underline{\underline{\tau}} = \mu\,\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$$

**(Sólidos)**

Energía de deformación se recupera

**(Fluidos)**

Energía de deformación se disipa en calor

**Materiales Viscoelásticos**

***Moléculas largas, ramificadas, entrelazadas**

***Interacciones intra- inter moleculares**

***Heterogeneidad de fase (suspensiones)**

# Importancia de la reología

**Comportamiento de un fluido viscoelástico en Flujo**

**Nº Deborah**

$$De = \frac{\lambda}{te}$$

**Tiempo de relajación**

**Tiempo del proceso**

**Material Viscoelástico**

**Sólido Elástico** ⟷ **Fluido Viscoso**

$\lambda = \infty$

$\lambda$ **Finito (s, min, h)**

$\lambda = 0$

$\lambda << t_e$ $(D_e << 1)$ **El fluido en flujo se comporta como un fluido Newtoniano**

$\lambda >> t_e$ $(D_e >> 1)$ **El fluido en flujo se comporta como un sólido**

# Comportamiento reológico

**A) El material fluye sin cambio estructural**

- **Material no está estructurado:** son fluidos simples, su flujo estacionario se describe con la ley de Newton y la viscosidad es una propiedad intrínseca del material, función de la T y P.

- **Material estructurado:** Fluido no Newtoniano se ***comporta*** como si lo fuera, para esfuerzos pequeños.

**B) Se produce cambio de estructura cuando el material fluye**

Estos fluidos son sistemas dispersos (suspensiones de partículas, emulsiones), soluciones de macromoléculas (fluidos biológicos, geles) o materiales fundidos (plásticos). La viscosidad puede ser función de la velocidad de deformación o del esfuerzo aplicado y del tiempo. ***Comportamiento*** No Newtoniano

# Clasificación reológica de los fluidos

**Fluidos Newtonianos**

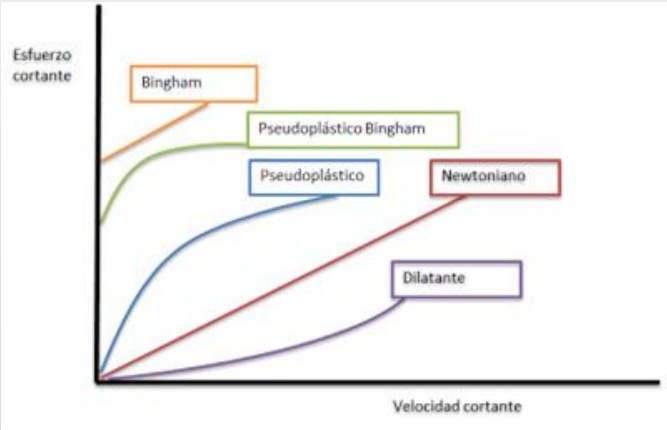
$\tau = \mu\dot{\gamma}$ $\mu$ = constante

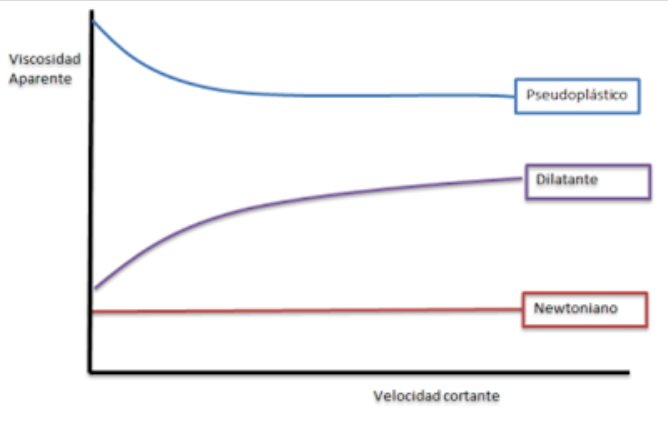
**Fluidos No Newtonianos**

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

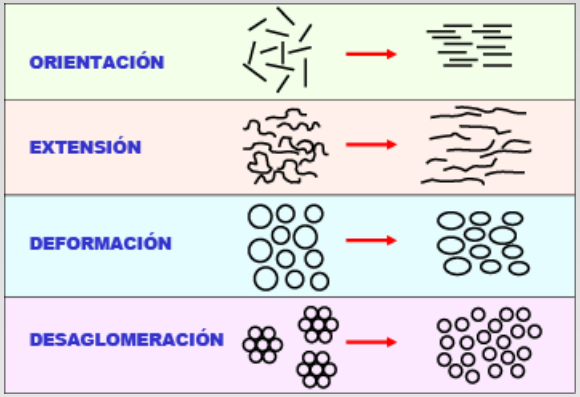
$\eta = f\,(\tau, \gamma)$

- **Plástico de Bingham**
- **Pseudoplástico**
- **Dilatante**




**Pseudoplasticidad**

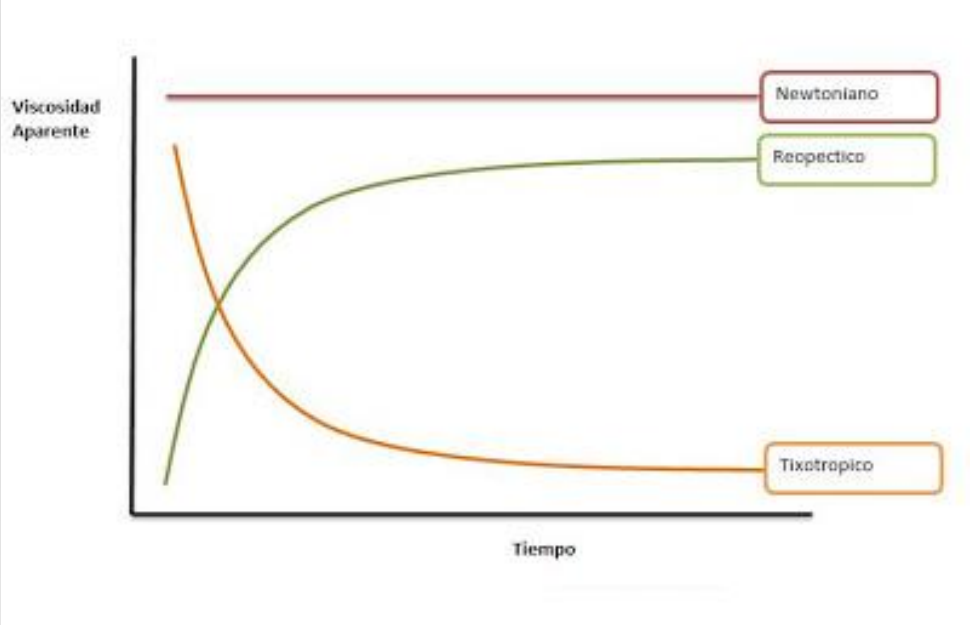


# Clasificación reológica de los fluidos

**Fluidos Complejos**

- **Tixotrópico**
- **Reopéctico**
- **Viscoelásticos**

$$\eta = f\ (\tau, \gamma, \lambda, \text{tiempo})$$



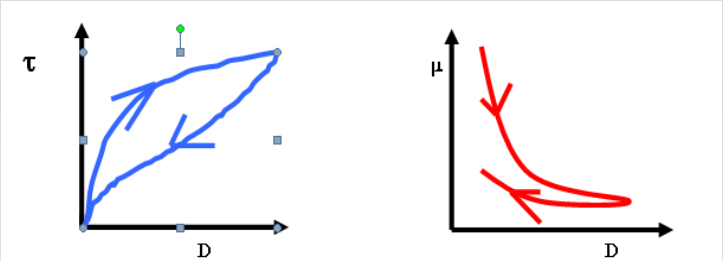




Figura 12: Curvas de fluidez y de viscosidad de un fluido tixotropía (hay histéresis)

Rampa creciente-decreciente de velocidad de corte

# Funciones materiales

El comportamiento mecánico de los materiales se caracteriza relacionando…

deformación ⇔ tensiones

esta relación *depende del material* y

queda determinada por un conjunto de parámetros
llamados *"funciones materiales"* o,
más comúnmente *"propiedades reológicas"*

**sólido elástico ideal**

$$\tau = G\,\gamma$$

módulo elástico

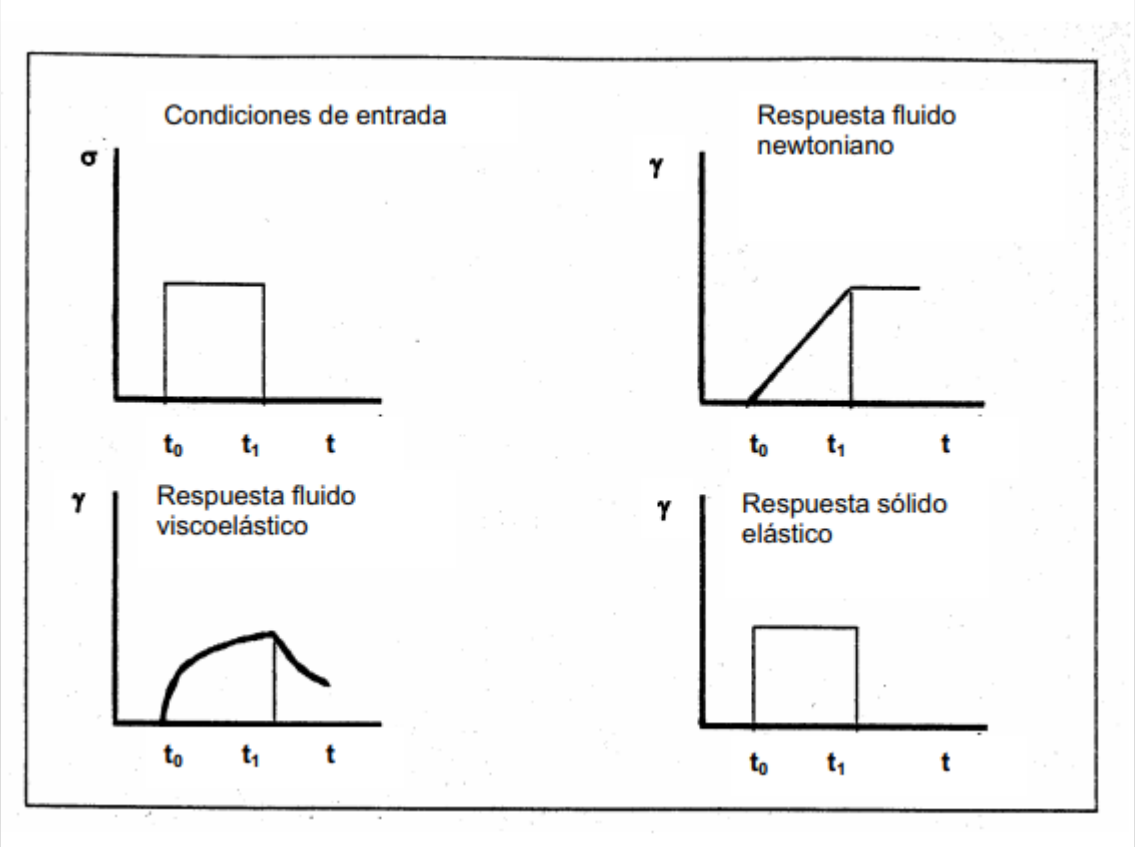
**fluido viscoso ideal**

$$\tau = \mu\,\dot{\gamma}$$

viscosidad

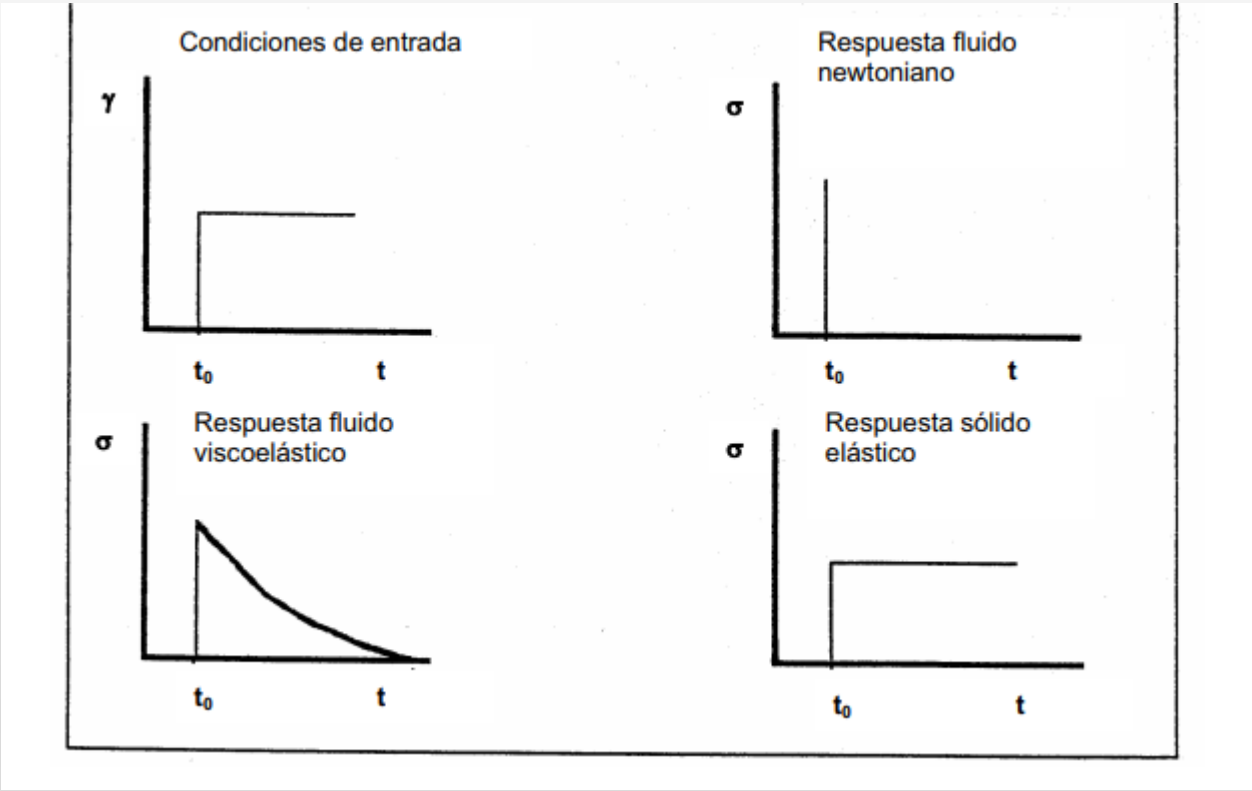
¿ Qué <u>parámetros</u> corresponde usar en el caso de líquidos viscoelásticos ?

# Comportamiento viscoelástico




**Ensayo rotacional de fluencia**

# Comportamiento viscoelástico




## Ensayo rotacional de relajación

**Por ello, al representar dicha deformación frente al tiempo, podemos observar que los sólidos Hookeanos no presentan tensión de relajación, mientras que los fluidos Newtonianos relajarán tan pronto como la deformación se vuelva constante.**

# Comportamiento viscoelástico

## Ensayo oscilatorio

G* = modulo complejo *(complex shear modulus)* [Pa]
G' = módulo de almacenamiento *(storage modulus)* [Pa]
G" = módulo de perdida o módulo visocso *(loss modulus)* [Pa]
$\delta$ = ángulo de fase *(phase angle)* [rad]
$\tau$ = esfuerzo *(stress)* [Pa]
$\gamma$ = deformación *(strain)*

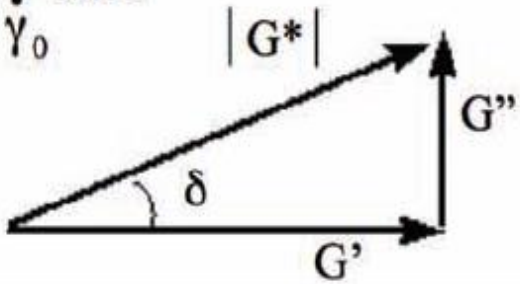
$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ $\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$ $\omega = 2\pi f$

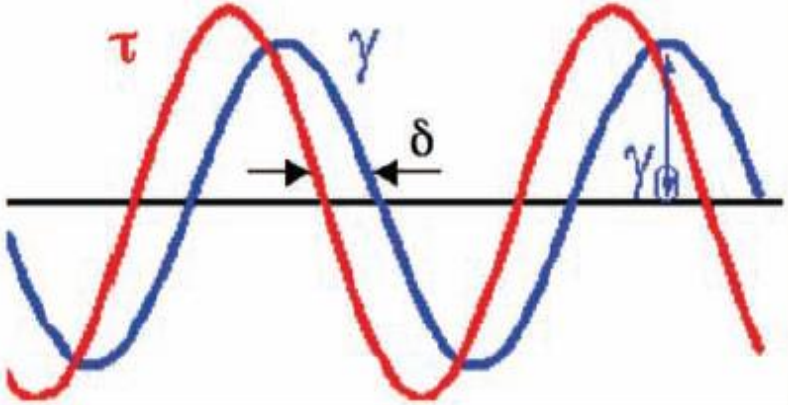
$$G^* = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0}\cos\delta + i\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0}\sin\delta$$

$G^* = G' + i\,G''$

$tg\,\delta = G'/G''$

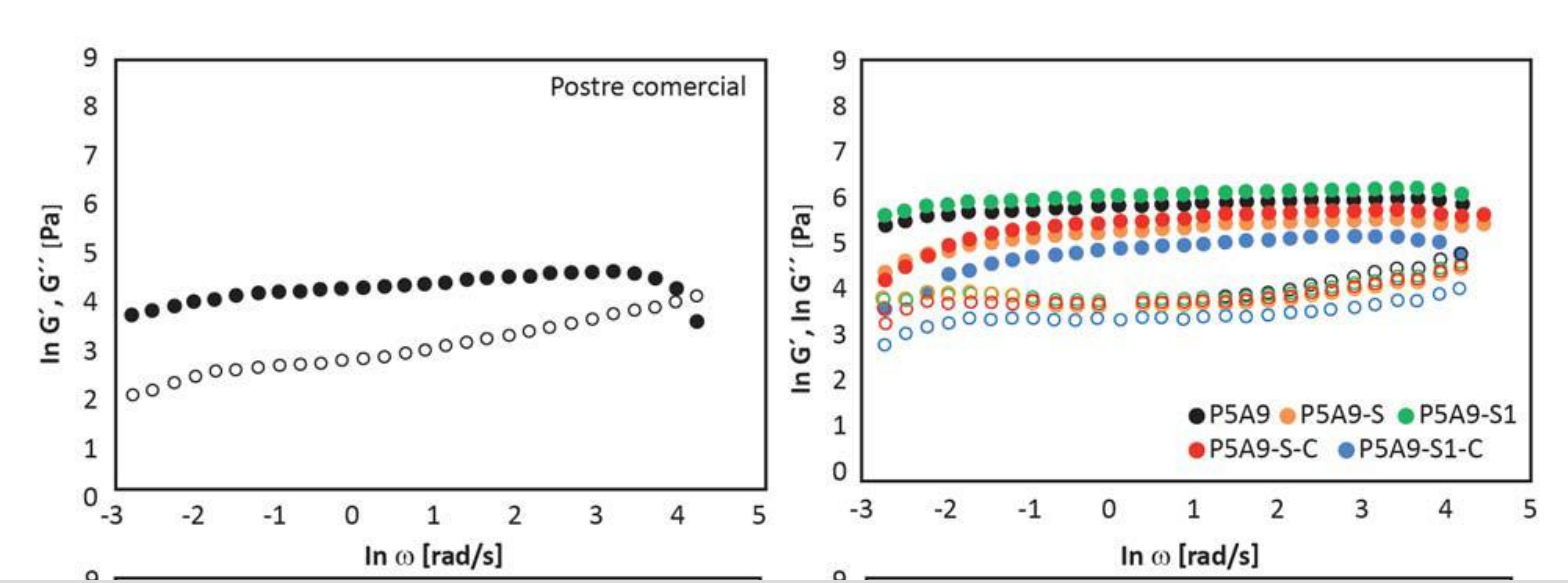
$i^2 = -1$



# Caracterización reológica de postres de chocolate

Miccolo M.,Olivares M.L., Rubiolo A. (2015)




Muestras de postre de chocolate a 20°C. Los símbolos llenos corresponden al módulo elástico, G', y los símbolos vacíos corresponden al módulo viscoso, G''

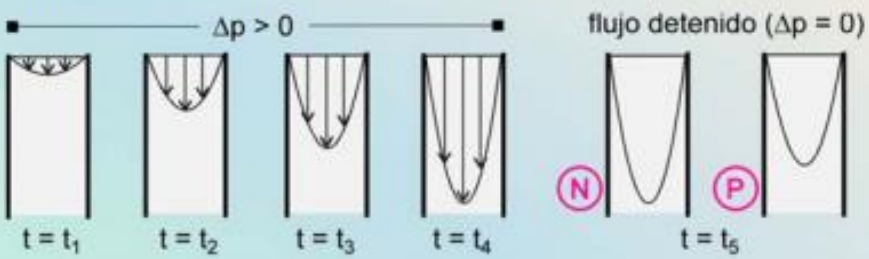
Geles verdaderos pendiente cero, geles débiles  mayor variación con la frecuencia mostrando relajación a tiempos cortos. Menor diferencia entre los valores de los módulos indica que se recupera un bajo porcentaje de la energía almacenada. El agregado de almidón aumenta la rigidez-

# Viscoelasticidad en el procesamiento

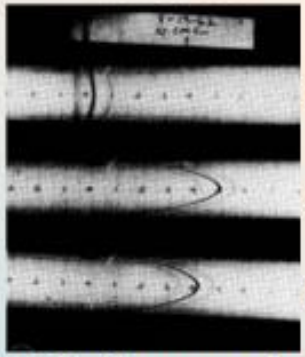
**Los flujos orientan y deforman las macromoléculas que, en su intento de volver a ser ovillos generan fuerzas de tracción / compresión sobre las vecinas. Eso genera tensiones normales (de origen elástico)**

# Viscoelasticidad en el procesamiento

- **Retroceso de fluido en sistemas de cañerías** (efecto de parar una bomba o pistón que empuja un fluido por un conducto)



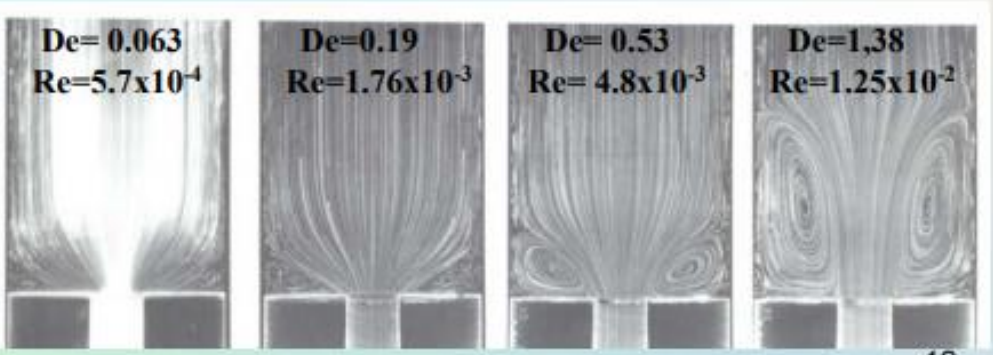

*El fluido simple queda en el lugar al que llegó, el viscoelástico retrocede*




***Solución acuosa de CMC al 2%p/p***

- **Areas grandes de recirculación en flujo en contracciones**

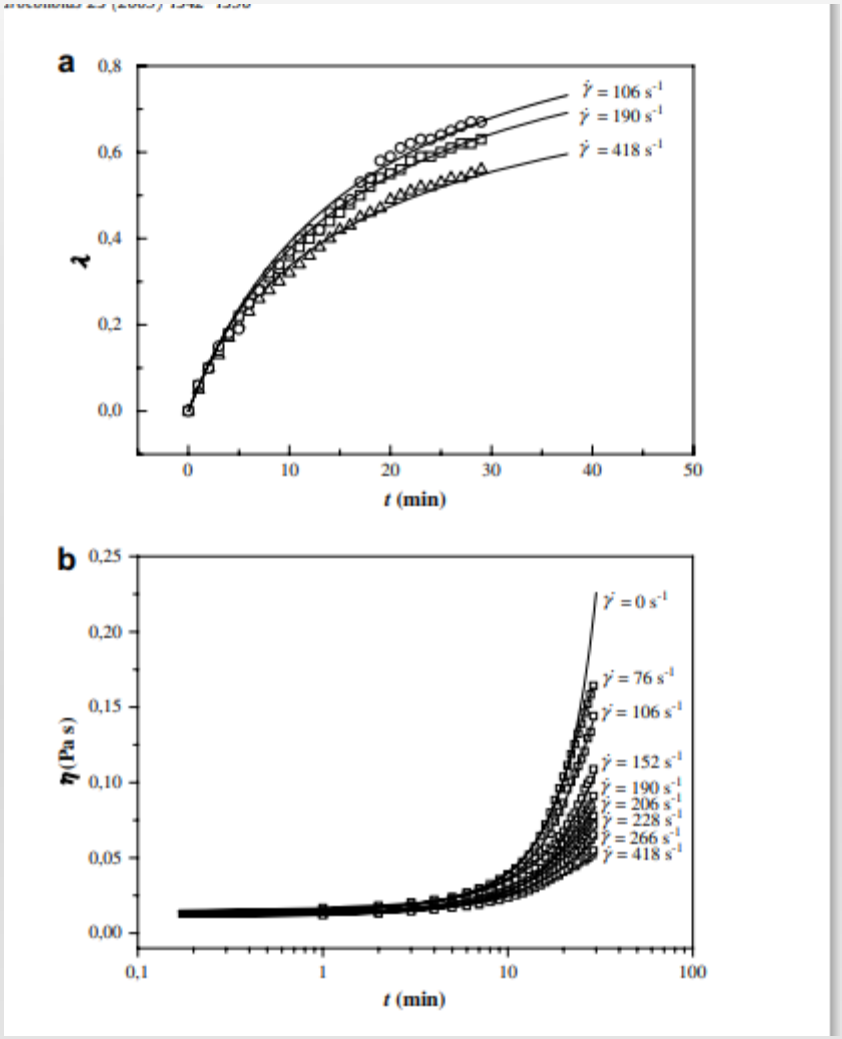
*Recirculaciones de fluido simple serían como la primer imagen y disminuirían su altura con Re*




***Flujo vertical de PAAm en glicerina. Contracc. circular 4:1***

# Maduración de solución de gelatina bajo flujo de corte

Ottone M., Peirotti M., Deiber J. (2009)




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

$$\eta(\lambda(t,\dot{\gamma}), p_i) = \frac{\eta_s}{(1-\lambda(\dot{\gamma},t))^2}$$

$$\dot{\lambda} = k_2(1-\lambda)^{q(\dot{\gamma})}\lambda^c - X(\dot{\gamma})\lambda$$

Crece la microestructura con el tiempo.
A mayor velocidad de corte, flóculos de diámetros más pequeños (paquetes estructurales efectivos)

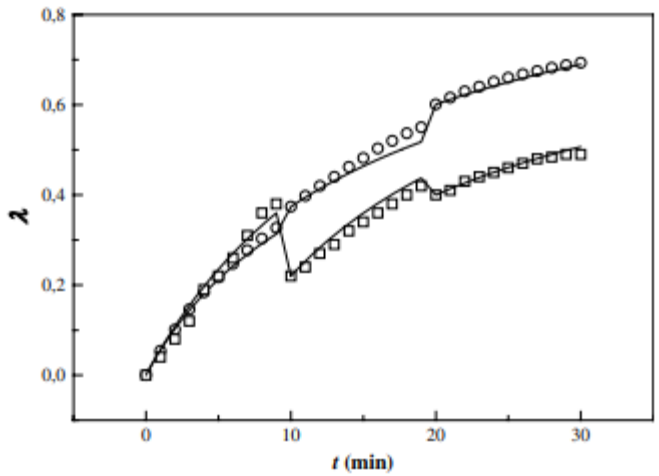



**Fig. 4.** Normalized structural parameter $\lambda$ as a function of maturation time $t$ for three increasing and decreasing steps of shear rates, following test B and protocol E-3. Symbols are experimental data of Sample I. Shear rate histories are: (□) $\dot{\gamma} = 106 - 209 - 419\ s^{-1}$ and (○) $\dot{\gamma} = 418 - 209 - 106\ s^{-1}$. Full lines are numerical predictions of the rheokinetic model, where parameters and functions are the same as in Fig. 1.

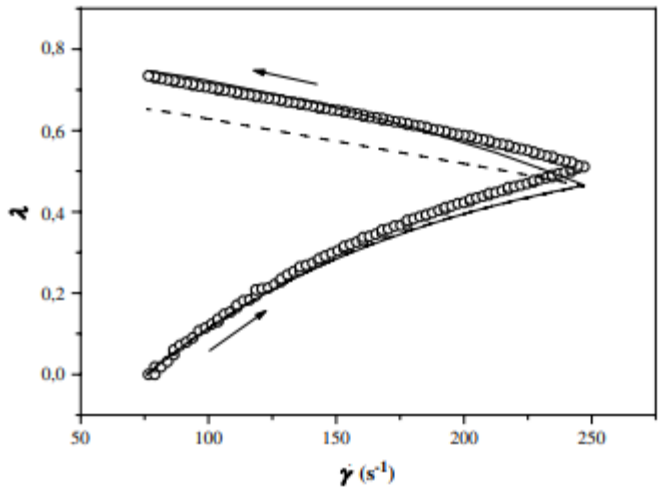
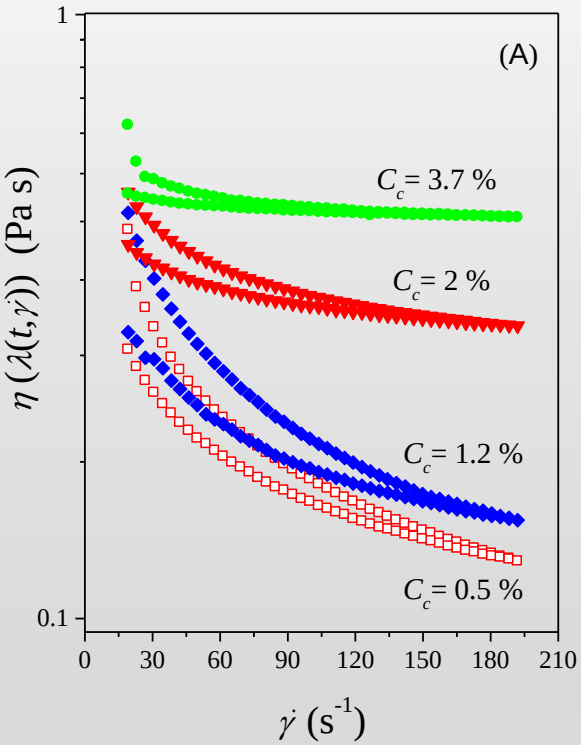


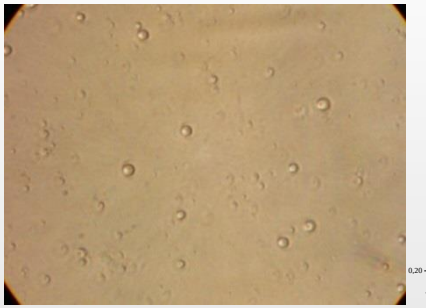

**Fig. 5.** Normalized structural parameter $\lambda$ as a function of maturation time $t$ for the thixotropic loop $\dot{\gamma} = 76 - 247 - 76\ s^{-1}$ following test C and protocol E-4. Symbols are experimental data of Sample I. Full lines are numerical predictions of the rheokinetic model, where parameters and functions are the same as in Fig. 1 and the function $\dot{\gamma}_* = \dot{\gamma}(t)$ is considered as described in the text. Dashed line uses $\dot{\gamma}(t)$ directly.

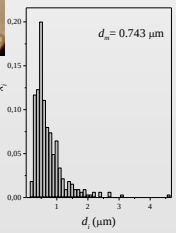
$$\dot{\lambda} = k_2 (1-\lambda)^{q(\dot{\gamma})} \lambda^c - X(\dot{\gamma})\lambda$$

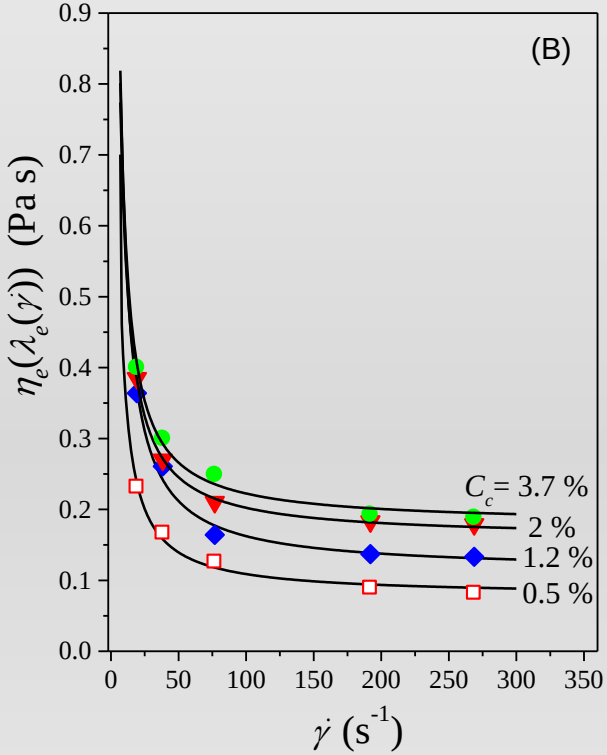
# Suspensión de partículas colagénicas

Deiber J., Peirotti M., Ottone M. (2011)



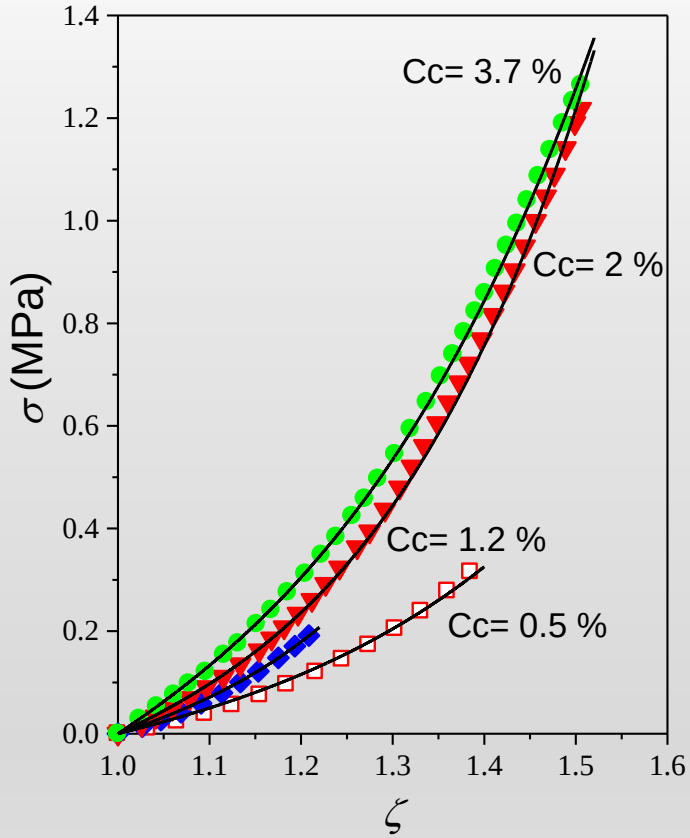


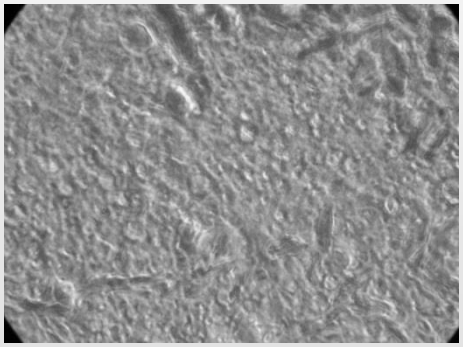




## Modelo de Bingham

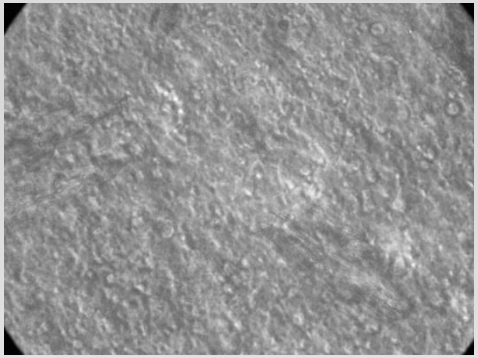
$$\eta(\lambda(t_f,\dot{\gamma})) = \frac{\tau_y(t_f)}{\dot{\gamma}} + \eta_p(t_f)$$

# Películas colagénicas



**Cc = 0.5 % p/p**



**Cc = 3.7 % p/p**

## Modelo reológico BST

$$\sigma = 2\frac{G}{n}(\zeta^{n} - \zeta^{-n/2})$$

. **La caracterización reológica de los fluidos es una herramienta indispensable para obtener información microestructural de los mismos y para predecir el comportamiento durante el flujo bajo condiciones de procesamiento o uso final.**