

EFEECTO DE LA SOLUBILIDAD DE UN SURFACTANTE SOBRE EL PROCESO DE INESTABILIDAD DE RAYLEIGH EN CAPILARES CILINDRICOS

Diego M. Campana*†y Fernando A. Saita*

*INTEC - Univ. Nac. del Litoral - CONICET
Güemes 3450, S3000GLN, Santa Fe, República Argentina
e-mail: dcampana@ceride.gov.ar
<http://www.intec.ceride.gov.ar>

†Facultad de Ingeniería - Univ. Nac. de Entre Ríos
Ruta Prov. N° 11, Km. 10, E3100XAD, Oro Verde (Paraná)
Entre Ríos, República Argentina
<http://www.bioingenieria.edu.ar>

Palabras Clave: Inestabilidad de Rayleigh, surfactante soluble, tiempos de cierre, método de elementos finitos.

Resumen. *En este trabajo se estudia la influencia de un surfactante soluble en la desestabilización de películas líquidas que recubren la pared interior de capilares, analizando fundamentalmente la variación de los tiempos de cierre (formación de puentes) en función de parámetros que controlan la adsorción y la solubilidad del surfactante. El estudio se realizó con un modelo 3D axisimétrico basado en las ecuaciones de Navier-Stokes y resolviendo en forma simultánea el transporte del soluto en la fase e interfase, acoplados entre sí mediante la adsorción/desorción de surfactante entre ellas. El modelo de ecuaciones resultante (dinámico, no lineal y con frontera libre) se resolvió numéricamente utilizando una técnica convencional y muy efectiva para este tipo de problemas: el método de elementos finitos conjuntamente con el método de los spines, que permitió parametrizar la interfase y encontrar su posición simultáneamente con los campos de flujo, presión y concentraciones en la fase e interfase. Los resultados indican que con el aumento de la solubilidad y de la adsorción, puede descender en forma apreciable el tiempo de formación de puentes, dado que se reducen los gradientes de concentración y consecuentemente las tensiones de Marangoni (que tienen un efecto estabilizador).*

1. INTRODUCCIÓN

Se conoce como inestabilidad de Rayleigh^{1,2} al proceso mediante el cual fuerzas de tensión superficial actuando en una interfase, provocan el crecimiento de perturbaciones sobre el estado base del flujo. Un ejemplo muy conocido de este fenómeno es el colapso de un chorro de líquido liberado al ambiente, el cual se rompe formando gotas. Este fenómeno se explota convenientemente a nivel industrial y doméstico en dispositivos como las impresoras de chorro de tinta. Otro ejemplo de similar importancia por sus aplicaciones tecnológicas (flujo en medios porosos) y biomédicas (flujo pulmonar), consiste en la evolución de perturbaciones sobre una película anular de fluido que recubre la pared interior de un capilar cilíndrico;³ este proceso puede provocar la formación de puentes líquidos o lentes que bloquean la luz del conducto. En estos casos, es muy importante la predicción del tiempo de formación del puente (cierre del capilar).

Se ha comprobado que en estos problemas, es frecuente la presencia de sustancias tensioactivas conocidas como surfactantes, las cuales modifican la tensión superficial en la interfase de acuerdo con su concentración y afectan de manera importante la evolución de la inestabilidad. El resultado es un retardo en el cierre del capilar frente al caso de un líquido puro, gracias al desarrollo de tensiones en la interfase que tienden a estabilizar y detener el movimiento del fluido (tensiones de Marangoni). Este fenómeno se ha estudiado desde hace tiempo, utilizando en principio la teoría de estabilidad lineal³ para calcular la velocidad de crecimiento de perturbaciones, luego con modelos evolutivos simplificados que son válidos para espesores de películas delgadas⁴⁻⁶ y finalmente con modelos más realistas que resuelven el flujo en geometrías 3D axisimétricas.^{7,8} Gracias al trabajo previo de los autores,⁸ se pudo determinar la magnitud del error cometido al usar modelos simplificados en la predicción de los tiempos de cierre. Sin embargo, hasta el momento se trabajó bajo la hipótesis que el surfactante se localiza únicamente en la interfase y es insoluble en la fase fluida. Por ello, en este trabajo se extiende el modelo previamente desarrollado⁸ con el fin de incluir el efecto de la solubilidad del tensioactivo en el líquido (fase fluida). Al presente no se han reportado trabajos donde se considere la solubilidad del surfactante en el estudio de la inestabilidad de Rayleigh en capilares; los resultados obtenidos muestran que esta característica (solubilidad) puede reducir significativamente los tiempos de cierre frente al retardo que produce un surfactante insoluble, que es el caso más ampliamente estudiado.

En la siguiente sección se desarrolla el modelo físico matemático propuesto para el estudio del problema, a continuación se describe brevemente la técnica numérica utilizada y luego se procede a la presentación y discusión de los resultados.

2. MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO

El objetivo consiste en estudiar el proceso de desestabilización de una película líquida de espesor inicial uniforme, la cual se encuentra depositada sobre la pared interior de un tubo capilar. La Fig. 1 muestra una representación esquemática y axisimétrica de esta situación, considerando también la presencia de una perturbación sinusoidal de longitud de onda λ sobre

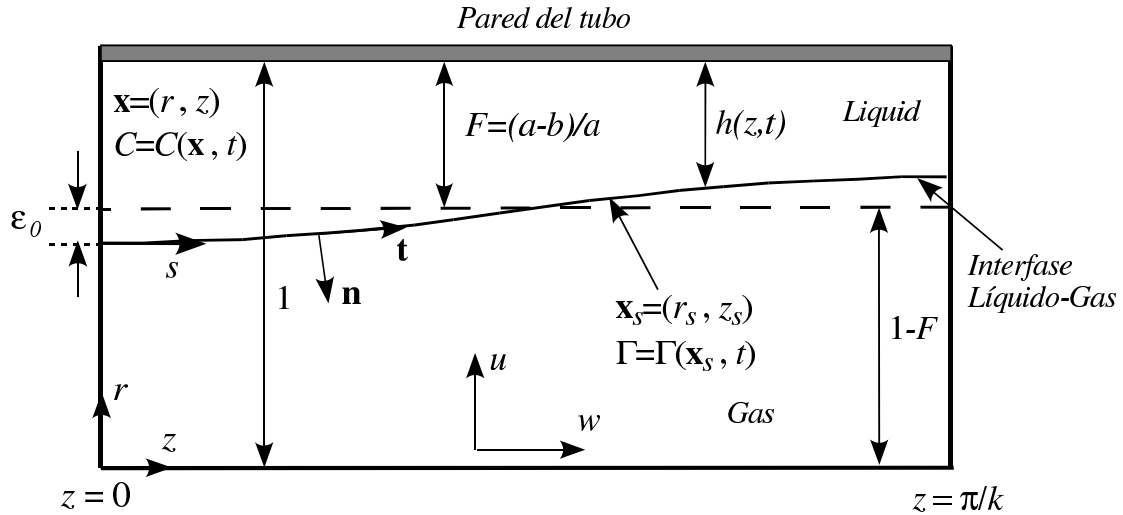


Figura 1: Representación esquemática del dominio de flujo, donde se muestran las variables y magnitudes en su forma adimensional. Mediante a se identifica el radio del tubo y con b el radio de la interfase en el estado inicial no perturbado.

la forma inicial de la interfase. Las magnitudes y variables en la Fig. 1 se han adimensionalizado utilizando el radio del tubo a como escala de longitud y dado que la interface se encuentra inicialmente a una distancia b del centro del tubo, entonces $F = (a - b)/a$ representa el espesor relativo de la película de líquido. Por simplicidad, sólo se analiza media longitud de onda ($\lambda/2$) de la perturbación inicial y por lo tanto el dominio se extiende axialmente desde $z = 0$ hasta $z = \pi/k$, siendo $k = 2\pi a/\lambda$ el número de onda. La posición de la interfase se encuentra parametrizada en función de su distancia con respecto a la pared del tubo $h = h(z, t)$ y los puntos ubicados sobre ella se identifican como $\mathbf{x}_s = (1 - h(z, t), z_s) = (r_s, z_s)$.

Dado que el fluido se considera newtoniano con densidad ρ y viscosidad μ constantes, las ecuaciones de balance de masa y cantidad de movimiento que gobiernan el movimiento del líquido quedan

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} Re [(d\mathbf{v}/dt) + (\mathbf{v} - \dot{\mathbf{x}}) \cdot \nabla \mathbf{v}] &= \nabla \cdot \mathbf{T} \\ \mathbf{T} &= -p/Ca\mathbf{I} + (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) \end{aligned} \quad (2)$$

En la ec. 2, la velocidad \mathbf{v} (con componente radial u y axial w) está escalada según ($V = \sigma_{ref} F^3/\mu$) y la presión p con (σ_{ref}/a) , mientras que el tensor de tensiones \mathbf{T} esta adimensionalizado con $(\sigma_{ref} F^3/a)$; en estas expresiones, σ_{ref} representa una tensión superficial constante característica que se definirá más adelante. Puesto que el dominio de flujo se deforma confor-

me progresa temporalmente la inestabilidad, se utiliza una formulación Euleriana-Lagrangiana-Arbitraria (ALE) para su descripción. Por ello, en la ec. 2 la derivada (dv/dt) refiere a la variación temporal de la velocidad siguiendo el desplazamiento de las coordenadas del dominio físico, que se mueven con velocidad $\dot{\mathbf{x}}$ con respecto al sistema espacial fijo (r, z) . Dado que la velocidad $\dot{\mathbf{x}}$ es arbitraria pero se debe elegir convenientemente de acuerdo al problema, en este caso se toma como referencia la velocidad de las partículas fluidas ubicadas sobre la interfase; es decir que la velocidad de las coordenadas de los puntos que representan la interfase coincide con la velocidad de sus partículas materiales. El resto de las coordenadas del dominio se desplazan con una velocidad proporcional a la de los puntos interfaciales, de acuerdo a una regla definida.⁸

Los parámetros adimensionales que aparecen en la ec. 2 son (i) el número de Reynolds modificado $Re = \rho Va/\mu = (\rho a \sigma_{ref} F^3/\mu^2)$, que representa una relación entre las fuerzas de inercia, viscosas y de tensión superficial (o capilares) y (ii) el número capilar $Ca = V\mu/\sigma_{ref}$, que indica cuan importantes son las fuerzas viscosas frente a las capilares. En este caso, dicho parámetro toma la forma $Ca = F^3$.

Las ecs. 1 y 2 constituyen un sistema de tres ecuaciones diferenciales dependientes de las coordenadas y el tiempo, conteniendo cuatro incógnitas: las dos componentes de la velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$, la presión $p(\mathbf{x}, t)$ y la forma de la interfase $h(z, t)$. Así, para completar el sistema de ecuaciones, se parte de la premisa que el fluido no atraviesa a la interfase y ésta constituye una superficie material; esto se puede formalizar mediante la verificación de la siguiente condición cinemática

$$(\mathbf{n} \cdot \mathbf{v})|_s = \mathbf{n} \cdot \dot{\mathbf{x}}_s \quad (3)$$

La ec. 3 establece que el fluido que inicialmente forma parte de la interfase se mueve siempre con ella y no la atraviesa. Ahora, las ecs. 1 a 3 forman un sistema consistente y determinado, el cual requiere la especificación de una condición inicial y condiciones de contorno. Como condición inicial que permita al sistema evolucionar a partir de su estado de equilibrio (espesor F constante) se impone una perturbación sinusoidal de amplitud ϵ_0 y número de onda $k = 2\pi a/\lambda$ sobre la posición de la interfase, quedando entonces

$$h(z, 0) = F[1 + \epsilon_0 \cos(kz)] \quad (4)$$

Como se mencionó previamente, se supone que la perturbación es periódica a lo largo del eje axial y por lo tanto se resuelve solo media longitud de onda de la misma. De esta forma, se utilizan condiciones de simetría en los planos $z = 0$ y $z = \pi/k$, las cuales quedan

$$w = 0; \quad \partial u/\partial z = 0; \quad \partial h/\partial z = 0 \quad (5)$$

Por otro lado, sobre la pared del capilar se imponen las condiciones usuales de no deslizamiento ($u = w = 0$), mientras que en la interfase o superficie libre se debe especificar una forma o expresión para el vector esfuerzo ($\mathbf{t}_{(n)} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}$). Para encontrar esta expresión se supone que la interfase es newtoniana,⁹ que el aire ejerce una presión uniforme (tomada como

referencia y arbitrariamente nula) y que no ejerce esfuerzos de corte o tangenciales sobre el líquido. Por lo tanto, la componente normal del balance de tensiones queda equilibrada por el efecto de la tensión superficial y la curvatura media de la interfase, mientras que la componente tangencial se compensa con las tensiones de Marangoni generadas por los gradientes de concentración superficial de surfactante. Lo expresado anteriormente toma la siguiente forma en variables adimensionales

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T} = \frac{1}{Ca} [\sigma \kappa \mathbf{n} + \nabla_s \sigma] \quad (6)$$

donde κ indica la suma de las curvaturas axial y azimutal ($\kappa = 2H$, siendo H la curvatura media). El vector ∇_s representa el operador gradiente superficial, mediante el cual se calculan variaciones de una propiedad sobre la interfase en las direcciones o coordenadas superficiales (θ, s) ; s es el parámetro longitud de arco que se mide en la dirección del vector tangente \mathbf{t} , mientras que θ es la coordenada azimutal perpendicular al plano $r - z$ (ver Fig. 1). No obstante, gracias a las hipótesis de simetría axial se tiene que $\nabla_s(\cdot) = d(\cdot)/ds$. En la ec. 6, $\sigma = \sigma(s)$ es la tensión superficial adimensional (la cual ha sido adimensionalizada con σ_{ref}) y puede variar localmente con la posición, gracias a su dependencia con la concentración local de surfactante.

En ausencia de los efectos elásticos causados por un surfactante, las ecuaciones anteriores son suficientes para describir el movimiento del fluido para las condiciones planteadas. Sin embargo, cuando un surfactante se adsorbe en la interfase la tensión superficial depende de la concentración local del mismo; más aún, los gradientes de tensión superficial se traducen en tensiones de corte (efecto Marangoni) que actúan sobre la interfase y el fluido circundante. Esto genera un acoplamiento entre los procesos de transporte de cantidad de movimiento y de masa, requiriéndose la solución simultánea de ambos fenómenos. Con respecto al transporte de surfactante, se deben caracterizar los procesos que se desarrollan en la fase, en la interfase y el intercambio de sustancia fase/interfase o proceso de adsorción/desorción. Como las moléculas de surfactante ubicadas en la fase se desplazan en su interior gracias a los mecanismos de difusión y convección, la forma adimensional de la ecuación de balance de masa (en la descripción ALE usada aquí) toma la forma

$$\left(\frac{dC}{dt} \right) + [(\mathbf{v} - \dot{\mathbf{x}}) \cdot \nabla C] - \frac{1}{Pe} \nabla^2 C = 0 \quad (7)$$

donde se ha supuesto que el flujo difusivo \mathbf{j}^* se puede representar convenientemente mediante la ley de Fick y que la difusividad del soluto es constante e igual en todas direcciones ($\mathbf{j}^* = -D\nabla^*C^*$). De esta forma, en la ec. 7 $Pe = Va/D = F^3\sigma_{ref}a/(\mu D)$ representa el número de Péclet (D es la difusividad del soluto en la fase), que mide la importancia relativa entre los mecanismos de transferencia de masa por convección y difusión. La concentración de surfactante en la fase ha sido adimensionalizada considerando $C = C^*/C_0$, donde C_0 representa la concentración inicial uniforme de la fase en el instante inicial: $C_0 = C^*(\mathbf{x}, t = 0)$. Ahora, para resolver la ec. 7 se utiliza la condición inicial $C((x), t = 0) = 1$, condiciones de contorno de simetría en los planos $z = 0$ y $z = \pi/k$ e impermeabilidad al pasaje de soluto en la pared

del tubo; como en dichas regiones no hay componente normal de velocidad, sólo resta asegurar que $(\mathbf{n} \cdot \nabla C) = 0$ para cumplir con las condiciones requeridas.

En la superficie libre $h(z, t) = 1 - r_s(z, t)$, la fase esta en contacto con la interfase a través una región muy delgada llamada *subsuperficie*; a esta región llegan las moléculas de surfactante desde la fase principalmente por difusión, ya que no hay velocidad relativa normal entre el fluido y la interfase (ver ec. 3). El intercambio de soluto se produce entre la subsuperficie e interfase gracias a un flujo de adsorción/desorción (que será descrito en breve) y la continuidad o conservación de masa requiere que este sea igual al flujo difusivo desde la fase

$$j_{\mathbf{n}}^* = -D(\mathbf{n} \cdot \nabla^* C^*) \quad (8)$$

De acuerdo con los trabajos de Edwards y col.⁹ y Wong y col.,¹⁰ la ecuación de balance de masa de una especie sobre una interfase móvil, adopta la siguiente forma

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} \right)_{\mathbf{x}_s} - \dot{\mathbf{x}}_s \cdot \nabla_s \Gamma + v_{(\mathbf{n})} \Gamma (\nabla_s \cdot \mathbf{n}) + \nabla_s \cdot (\mathbf{v}_s \Gamma) - \frac{1}{Pe_s} \nabla_s^2 \Gamma = j_{\mathbf{n}} \quad (9)$$

donde $(\partial \Gamma / \partial t)_{\mathbf{x}_s}$ representa la variación temporal de la concentración interfacial medida en coordenadas superficiales fijas (\mathbf{x}_s) y $\dot{\mathbf{x}}_s$ es la velocidad de dichas coordenadas con respecto al sistema de referencia fijo (r, z). También, en la ec. 9 se ha definido a $\mathbf{v}_s = (\mathbf{v} \cdot \mathbf{t})_s \mathbf{t}$ como el vector velocidad tangencial en la interfase y a $v_{(\mathbf{n})} = (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})_s$ como la componente normal de velocidad sobre ella. En la derivación de esta ecuación también está implícito que el flujo difusivo se comporta de acuerdo con la ley de Fick ($\mathbf{j}_s^* = -D_s \nabla_s^* \Gamma^*$), siendo D_s la difusividad constante del surfactante en la interfase. La expresión 9 revela que la variación temporal local de concentración en un punto de la interfase, depende de los procesos de convección tangencial ($\nabla_s \cdot (\mathbf{v}_s \Gamma)$), la variación de área o convección normal ($v_{(\mathbf{n})} \Gamma (\nabla_s \cdot \mathbf{n})$), la difusión superficial de surfactante ($1/Pe_s \nabla_s^2 \Gamma$) y el flujo de adsorción/desorción entre la fase y la interfase ($j_{\mathbf{n}}$). En la ec. 9, $Pe_s = Va/D_s = F^3 \sigma_{ref} a / (D_s \mu)$ representa el número de Péclet superficial, mientras que para su adimensionalización se ha introducido $\Gamma = \Gamma^* / \Gamma_0$, donde $\Gamma_0 = \Gamma^*(\mathbf{x}_s, t = 0)$, o sea la concentración interfacial inicial y uniforme de surfactante en equilibrio con C_0 . De manera similar al balance en la fase, lo anterior indica que la condición inicial para la ec. 9 será $\Gamma(\mathbf{x}_s, t = 0) = 1$, mientras que en las circunferencias perimetrales obtenidas de la intersección entre los planos $z = 0$ y $z = \pi/k$ y la interfase, se aplican condiciones de simetría. Gracias a la simetría axial las circunferencias perimetrales colapsan en dos puntos ubicados en los extremos y cuyas coordenadas interfaciales son $s = 0$ ($z = 0$) y $s = s_f$ ($z = \pi/k$). Ahora, las condiciones de simetría requieren que se anule la componente tangencial de la velocidad ($\mathbf{t} = \pm \mathbf{e}_z \Rightarrow \mathbf{v}_s = \pm w \mathbf{e}_z = 0$) y el flujo difusivo ($\mathbf{t} \cdot \nabla_s \Gamma = d\Gamma/ds = 0$) en dichos puntos.

Aún resta establecer la forma que tomará el flujo de adsorción/desorción entre la fase y la interfase $j_{\mathbf{n}}$. Es claro que para verificar la conservación de masa y en ausencia de reacción química, el flujo difusivo en la fase sobre la interfase debe ser igual al flujo de adsorción/desorción. Por lo tanto $j_{\mathbf{n}}^* = \mathbf{n} \cdot \bar{\mathbf{j}}^*$, donde $\bar{\mathbf{j}}^*$ representa el vector flujo difusivo de la fase sobre la interfase y $j_{\mathbf{n}}^*$ es su componente normal (los asteriscos indican cantidades dimensionales). Bajo condiciones

dinámicas y fuera del equilibrio, las isothermas de adsorción que proponen un equilibrio local entre las concentraciones de surfactante en la fase e interfase no son (por lo general) válidas. En estos casos, se busca expresar el flujo normal de surfactante entre la fase e interfase en función de la velocidad de adsorción local de surfactante ϕ_s^* . Para condiciones límite muy cercanas al equilibrio y para una interfase termodinámicamente ideal, Borwanker y Wasan propusieron la siguiente expresión para la velocidad de adsorción de un surfactante con comportamiento tipo Langmuir (ver Edwards y col.⁹)

$$\phi_s^* = k_a C_s^* (\Gamma_\infty - \Gamma^*) - k_d \Gamma^* \quad (10)$$

En la ec. 10, Γ_∞ representa la concentración máxima de surfactante que puede adsorber la interfase (concentración de saturación), C_s^* es la concentración de surfactante en la subsuperficie, mientras que k_a y k_d son las constantes de adsorción y desorción respectivamente. La ec. 10 es el equivalente de la isoterma de Langmuir para condiciones dinámicas o fuera del equilibrio. Sin embargo, para concentraciones de surfactante alejadas de los valores de saturación ($\Gamma^* \ll \Gamma_\infty$), dicha expresión cinética se puede linealizar de la siguiente forma

$$j_n^* = \phi_s^* = k_a C_s^* \Gamma_\infty - k_d \Gamma^* \quad (11)$$

En el equilibrio, la velocidad de adsorción es nula y las concentraciones de surfactante en la fase e interfase se pueden relacionar mediante la isoterma (ec. 11 con $\phi_s^* = 0$)

$$C_s^* = \frac{k_d \Gamma^*}{k_a \Gamma_\infty} = K_L \frac{\Gamma^*}{\Gamma_\infty} \quad (12)$$

conocida como la Ley de Henry y donde $K_L = k_d/k_a$. Nótese que adimensionalizado esta ecuación con las magnitudes ya definidas para C^* y Γ^* se obtiene $C_s = \Gamma_0 \Gamma / (\Gamma_\infty L a)$, donde $L a = C_0 k_a / k_d$ es el número adimensional de Langmuir que representa la relación entre las constantes de adsorción y desorción. Luego si se considera el estado inicial o de equilibrio (donde $\Gamma = 1$ y $C_s = 1$) se tiene que $\Gamma_0 = \Gamma_\infty L a$; con las definiciones anteriores, el término que representa el flujo de adsorción/desorción en el balance de masa interfacial, toma la siguiente forma adimensional

$$j_n = \alpha (C_s - \Gamma) \quad (13)$$

donde $\alpha = a k_d / V = a k_d \mu / (F^3 \sigma_{ref})$ es un número adimensional de adsorción. Puesto que $k_d = [1/s]$ y $a/V = [s]$ es la escala de tiempo del flujo, α representa la relación entre las escalas de tiempo del flujo frente a la desorción (ver Jensen y Grotberg¹¹). Luego, para verificar la condición de continuidad del flujo de soluto entre la fase en interfase, se debe cumplir (ver ecs. 8 y 11)

$$-1/Pe(\mathbf{n} \cdot \nabla C) = \alpha K (C_s - \Gamma) \quad (14)$$

obteniéndose así la condición de contorno sobre la interfase (ec. 8), para el balance de masa en la fase (ec. 7). En la ec. 14, $K = \Gamma_0 / (a C_0)$ es un nuevo parámetro adimensional que representa

una “longitud o profundidad de adsorción”, pero también se puede interpretar como un índice de solubilidad (Jensen y Grotberg,¹¹ Lin y col.¹²). Dado que Γ está acotada superiormente por Γ_∞ , cuando $K \rightarrow 0$ se interpreta que C_0 es elevada y el surfactante es altamente soluble en la fase; por el contrario cuando $K \rightarrow \infty$, el surfactante se acumula preferencialmente en la interfase y tiene muy poca solubilidad en la fase. Otra forma de interpretar físicamente este parámetro, surge al expresar $\Gamma_0 = \Gamma_\infty La$ de acuerdo con la isoterma de adsorción y luego (según la definición del número de Langmuir $La = C_0 k_a / k_d$) se tiene $K = (k_a / k_d) \Gamma_\infty / a$. Ahora es evidente que este parámetro es proporcional a la relación entre las constantes de adsorción y desorción; en el límite de $K \rightarrow 0$ el surfactante será altamente soluble y con débil adsorción en la interfase, mientras que si $K \rightarrow \infty$ el surfactante se adsorbe rápidamente en la interfase y tendrá muy baja solubilidad en la fase (Jensen y Grotberg¹¹).

Finalmente, para encontrar la expresión funcional entre la concentración de surfactante y la tensión superficial, se utiliza la relación termodinámica de Gibbs

$$d\sigma^* = -R_g T \Gamma^* d[\ln C_s^*] \quad (15)$$

donde R_g es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. Luego, se puede expresar C_s^* en función de Γ^* considerando la isoterma 12 y después integrar la expresión resultante entre los estados $(\sigma_{ref}, \Gamma_{ref})$ y (σ^*, Γ^*) para obtener la ecuación de estado de la interfase: $\sigma^* = \sigma_{ref} - R_g T (\Gamma^* - \Gamma_{ref})$. Si ahora se elige la concentración de referencia como la existente en el estado inicial $\Gamma_{ref} = \Gamma_0$, es claro que $\sigma_{ref} = \sigma_0$; es decir que la tensión superficial de referencia utilizada para adimensionalizar las ecuaciones es la que existe en el instante inicial, cuando la interfase tiene la concentración de equilibrio Γ_0 . La forma adimensional de la ecuación de estado resulta entonces

$$\sigma = 1 - \beta(\Gamma - 1) \quad (16)$$

siendo el parámetro $\beta = R_g T \Gamma_0 / \sigma_0$ el número elástico, que mide la sensibilidad $(\partial\sigma / \partial\Gamma)$ de la tensión superficial frente a la concentración, alrededor del equilibrio. De esta forma, el modelo queda completo y se puede resolver para encontrar las incógnitas $v(\mathbf{x}, t)$, $p(\mathbf{x}, t)$, $C(\mathbf{x}, t)$, $\Gamma(\mathbf{x}_s, t)$ y $\mathbf{x}_s(t)$ o posición de la interfase, a partir de la cual se puede conocer el dominio de flujo.

3. TÉCNICA NUMÉRICA

El conjunto de ecuaciones presentados en la sección anterior, constituyen un sistema acoplado, dependiente del tiempo y fuertemente no-lineal que carece de solución analítica. La variables se discretizaron en el espacio utilizando el método de elementos finitos (formulación mixta de Galerkin); se utilizaron elementos isoparamétricos con 9 nodos de velocidad y concentración (funciones bicuadráticas), 4 nodos de presión (funciones bilineales) y la interfase se parametrizó mediante la técnica de los spines,¹³ utilizando una especialización unidimensional (3 nodos) de las funciones bicuadráticas de interpolación en la fase. Esta parametrización

permitió representar a la interfase mediante un conjunto de alturas h_i que se pueden incluir como incógnitas en el sistema de ecuaciones (esquema implícito). Para la discretización temporal se utilizó un método predictor-corrector de segundo orden (Adams-Basforth y regla del trapecio), seleccionando el paso de tiempo en forma adaptativa con el método de Crisfield; así se obtuvo un sistema algebraico no-lineal de ecuaciones. Este último se resolvió mediante el método de Newton-Rapson, iterando en forma simultánea sobre todas las variables del problema: $(\mathbf{v}; p; h_i; C; \Gamma)$ La técnica numérica para el caso estacionario fue bien descrita por Severino y col.,¹⁴ mientras que los aspectos inherentes a la integración temporal y selección del paso de tiempo se pueden consultar en diversas referencias.^{15,16}

La malla estructurada de elementos finitos cuadriláteros se adaptó convenientemente de acuerdo con los parámetros de las simulaciones. Para ello se fijó el número de elementos en la dirección radial y se calcularon los necesarios en la dirección axial, con el objetivo de mantener una buena relación de aspecto en la configuración inicial.^{16,17} Además, se concentraron nodos sobre la pared y la interfase para describir con mayor precisión los gradientes de velocidad y concentración. Una malla típica (para el CR definido luego) consta de 80 elementos en la dirección axial y 4 en la radial, totalizando 5074 grados de libertad. En todos los casos se realizaron validaciones incrementando la discretización y comprobando que los resultados se mantuvieran invariables frente al refinamiento. Así, una malla de 160 por 8 elementos (18462 grados de libertad) no produjo cambios apreciables en los resultados, mostrando innecesaria su utilización.

El código computacional se escribió en Fortran y se construyó utilizando las estructuras de datos y procedimientos de la biblioteca PETSc;¹⁸ esto permitirá una rápida evolución del código secuencial actual a futuras implementaciones para su ejecución en ambientes de cálculo distribuido (clusters de PCs).

4. RESULTADOS

Validación

Por razones de espacio, en este trabajo no se incluye el análisis de validación que se realizó con el modelo. Sin embargo, es importante mencionar que los resultados del código numérico fueron contrastados con sus equivalentes de la teoría de estabilidad lineal^{3,7} y fue posible comparar las velocidades de crecimiento de perturbaciones en función del número de onda de la misma, para los instantes iniciales de la inestabilidad. Luego se analizó la evolución de la inestabilidad fuera del rango lineal, cuando las perturbaciones alcanzan gran amplitud; esto se logró contrastando las predicciones del modelo con mediciones experimentales.¹⁹ En ambos casos (rango lineal y no-lineal) se obtuvo una excelente coincidencia en todas las comparaciones; parte de este estudio de validación se puede consultar en Campana y col. (2004)⁸ y su éxito otorga la suficiente confianza como para asegurar que el comportamiento del modelo es físicamente correcto.

Definición del caso de referencia (CR)

Con el objetivo de organizar el análisis y limitar la variación de los parámetros a un rango de interés, se optó por definir un caso de referencia que se denotará a partir de ahora como CR. Para ello se calcularon los parámetros adimensionales en función de los valores de las magnitudes físico-químicas que comúnmente se reportan en la literatura para este tipo de problemas.²⁰ Así, en el Cuadro 1 aparecen los valores elegidos para cada magnitud y los parámetros resultantes que definen el CR. En este cuadro se han tomado datos promedio para la mayoría, excepto para C_0 para la cual se usó un valor reducido; se optó por esto dada la hipótesis de baja concentración que permitió linealizar la expresión cinética 10. También cabe aclarar que el espesor relativo F se eligió en función de resultados previos obtenidos para líquidos puros y para surfactantes insolubles,⁸ por ser un espesor intermedio para el cual se produce el cierre del capilar. A partir de ahora, se define como tiempo de cierre t_c al lapso temporal que transcurre desde el comienzo de la simulación hasta que el espesor h de líquido en $z = 0$ (ver Fig. 1) ocupa el 99 % de la luz del capilar; es decir $h(z = 0, t_c) = 1 - r_s(z = 0, t_c) = 0,99$.

Para el espesor F y el Re calculado, la teoría de estabilidad lineal³ predice que la longitud de onda de más rápido crecimiento (más inestable) es aproximadamente^a la informada en el Cuadro 1. Puesto que esta teoría es aplicable para perturbaciones infinitesimales, se estableció un valor pequeño para la amplitud de la misma ($\epsilon_0 = 10^{-3}$) con el fin de asegurar que en las etapas iniciales la velocidad de crecimiento será la máxima posible. Cabe mencionar que los resultados de Goren³ fueron obtenidos para líquidos puros (tensión superficial constante). Sin embargo, al reproducir el análisis de Kwak y Pozrikidis⁷ se encontró que la presencia de un surfactante prácticamente no altera el número de onda más inestable, sino que modifica la velocidad de crecimiento de la perturbación. Por lo tanto, se puede asegurar que el valor de k^{max} propuesto será el correcto mientras se mantengan constantes el espesor de fluido F y el Re .

El número elástico que resulta en el Cuadro 1 a partir de las magnitudes físico-químicas ($\beta = 0,015$) tiene un valor entre moderado y bajo, ya que algunos surfactantes poseen números elásticos del orden de la unidad y mayores. Aunque los cambios que se producen en el sistema para $\beta = 0,01$ son importantes y apreciables, algunos fenómenos son más claramente observados para tensioactivos un poco más fuertes. Por eso, se prefirió establecer el número elástico del CR en $\beta = 0,1$.

Otra observación importante sobre los parámetros del CR, es que los problemas de transferencia de masa en la fase e interfase con netamente convectivos, como lo predicen los elevados números de Péclet obtenidos. Se llevaron a cabo experimentos numéricos y se pudo comprobar que a partir de estos valores del parámetro ($Pe = Pe_s \geq 10^4$) el problema es insensible a la difusión y se puede considerar que los resultados son equivalentes a un problema exclusivamente convectivo ($Pe = Pe_s \rightarrow \infty$) o carente de difusión.

^aLa longitud de onda de más rápido crecimiento sólo tiene una forma analítica para los límites de flujo de Stokes ($Re = 0$) y flujo invíscido ($Re \rightarrow \infty$). Para Re intermedios, el modo más inestable se obtiene mediante interpolación lineal y este procedimiento constituye una muy buena aproximación.

Magnitudes elegidas	Valores de los parámetros
$\Gamma_{\infty} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/m}^3$ $k_a = 50 \text{ m}^3/\text{mol s}$ $k_d = 100 \text{ 1/s}$ $\Gamma_0 = \Gamma_{\infty} k_a C_0 / k_d = 2,5 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2$ $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ $D_s = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{K}$ $\sigma_{ref} = 40 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ $\mu = 10^{-2} \text{ Pa/s}$ $a = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$ $\rho = 1100 \text{ Kg/m}^3$ $R_g = 8,31 \text{ m}^3 \text{ Pa/}^{\circ}\text{K mol}$	$F = 0,18$ $Re = \rho \sigma_{ref} a F^3 / \mu^2 = 1,28 \sim 1$ $Ca = F^3 = 5,8 \times 10^{-3}$ $\alpha = a k_d \mu / (F^3 \sigma_{ref}) = 2,14 \sim 1$ $K = \Gamma_0 / (C_0 a) = 5 \times 10^{-3} \sim 10^{-2}$ $Pe = a \sigma_{ref} F^3 / (D \mu) = 11664 \sim 10^4$ $Pe_s = a \sigma_{ref} F^3 / (D_s \mu) = 11664 \sim 10^4$ $\beta = R_g T \Gamma_0 / \sigma_{ref} = 0,015 \sim 0,1$ $k^{max} = 2\pi a / \lambda = 0,8537$ $\epsilon_0 = 10^{-3}$

Cuadro 1: Valores de las magnitudes que establecen el caso base. A este caso se lo identificará como CR.

Organización de los resultados

En trabajos previos se estudió con bastante detalle el efecto y comportamiento de un surfactante insoluble.^{8,21} La característica novedosa del modelo presentado es la incorporación de la solubilidad del surfactante en la fase y esto introduce tres nuevos parámetros sobre el caso insoluble: a) el número de Péclet de la fase $Pe = Va/D = F^3 \sigma_{ref} a / (\mu D)$, que cuantifica la importancia entre los mecanismos de transferencia de masa por convección y difusión en la fase; b) el parámetro de adsorción $\alpha = a k_d / V = a k_d \mu / (F^3 \sigma_{ref})$ que, de acuerdo con las ecs. 13 y 14, controla la magnitud del flujo de adsorción/desorción entre la fase e interfase y c) la profundidad o longitud de adsorción $K = \Gamma_0 / (a C_0)$, que se puede interpretar como un parámetro de solubilidad del surfactante en la fase como se explicó previamente.

El parámetro adimensional K es muy importante porque, dependiendo de su valor, se pueden obtener dos casos límites muy útiles en el análisis de éste tipo de problemas; su importancia radica que en estos límites no se requiere la solución del balance de masa en la fase (ec. 7) y se ahorra mucha capacidad y tiempo de cómputo:

- Si $K \rightarrow \infty$, el surfactante es poco soluble en la fase (se adsorbe rápidamente en la interfase) y por lo tanto se comporta como un surfactante insoluble.
- Si $K \rightarrow 0$, la adsorción en la interfase es muy débil y por lo tanto la concentración en la fase permanece prácticamente constante.

Para organizar y facilitar el análisis, primero se mostrarán resultados de un sistema libre de surfactantes y luego con un surfactante insoluble. El primer caso de solubilidad a estudiar será el límite ($K \rightarrow 0$), que se denotará por brevedad “concentración en la fase constante”

o CFC. Finalmente, se realizarán las simulaciones del problema más general, en el cual la adsorción/desorción modifica la concentración en la fase y se debe resolver el balance de especie en el líquido.

Efecto de un surfactante en dos casos límites: surfactante insoluble y CFC

Para examinar el efecto un surfactante insoluble en el sistema, se tomará el CR y se mostrará como se alteran las variables interfaciales más relevantes causando el retardo en el cierre del capilar. Para ello, la Fig. 2 presenta la evolución de la superficie libre para el CR y la magnitud de la velocidad tangencial en la interfase, en la situación de un sistema sin surfactante. En este caso no se ha simulado la presencia de un soluto y por lo tanto no hay efectos elásticos ($\beta = 0$). La inestabilidad comienza a desarrollarse muy lentamente a partir de la perturbación inicial, la cual genera una zona de más baja presión donde el radio de la interfase es menor (ver Fig. 3 en $z = 0$). De esta forma, el gradiente de presión drena fluido de derecha a izquierda, situación que se evidencia por la magnitud y dirección de la velocidad tangencial en la interfase; recordar que las velocidades tangenciales negativas tienen dirección contraria al vector tangente, según está definido en la Fig. 1. La acumulación de fluido en la región izquierda del dominio se suele llamar “lóbulo” o “cresta”, mientras que la zona de la derecha donde se reduce el espesor interfacial se denomina “valle”. Para $t > 41$, se aprecia que el mínimo espesor de la interfase (máximo radio) se desplaza desde el extremo derecho del dominio hacia el interior, creando así un segundo lóbulo o cresta, que se suele denominar “lóbulo secundario”. Al observar el desarrollo de la perturbación interfacial desde sus etapas iniciales hasta las finales, se puede observar un fuerte incremento en la velocidad de cierre cerca del final del proceso ($t_c = 43,51$). Este súbito aumento en la velocidad de cierre está acompañado por un marcado incremento en la magnitud de la velocidad tangencial, pero solo en la región del lóbulo principal, mientras que disminuye levemente en la región del lóbulo secundario (cuyo espesor prácticamente no varía). Esto indica que el volumen de fluido acumulado en el lóbulo principal durante los instantes previos de la inestabilidad alcanza para producir el cierre sin necesidad de extraer más líquido del lóbulo secundario. La diferencia de presión (medida entre los extremos $z = 0$ y $z = \pi/k$) también experimenta un fuerte incremento debido a la disminución de p en el lóbulo principal (ver Fig. 3), donde el radio de la interfase se reduce muy rápidamente y aumenta la curvatura en la dirección azimutal.

Al simular la presencia de un soluto tensioactivo, insoluble en la fase, se produce un marcado incremento en el tiempo de cierre del capilar. Así, para la construcción de la Fig. 4 (donde $\beta = 0,1$) se eligieron instantes de tiempo donde la variable $h(z = 0)$ toma valores aproximadamente coincidentes con el caso de mostrado en la Fig. 2 ($\beta = 0$). Luego, al comparar la forma de la interfase entre las dos situaciones se puede comprobar que aparece prácticamente sin alteraciones por la presencia del surfactante. En la Fig. 5, además, se muestran las variables interfaciales más relevantes para comprender los mecanismos que provocan el retardo en el cierre del capilar; la primera diferencia importante que se puede reconocer es que la velocidad interfacial (comparando las Figs. 2-b y 5-a) se ha invertido para la mayor parte de los instantes de tiempo graficados, excepto momentos antes del cierre donde vuelve a ser negativa para casi

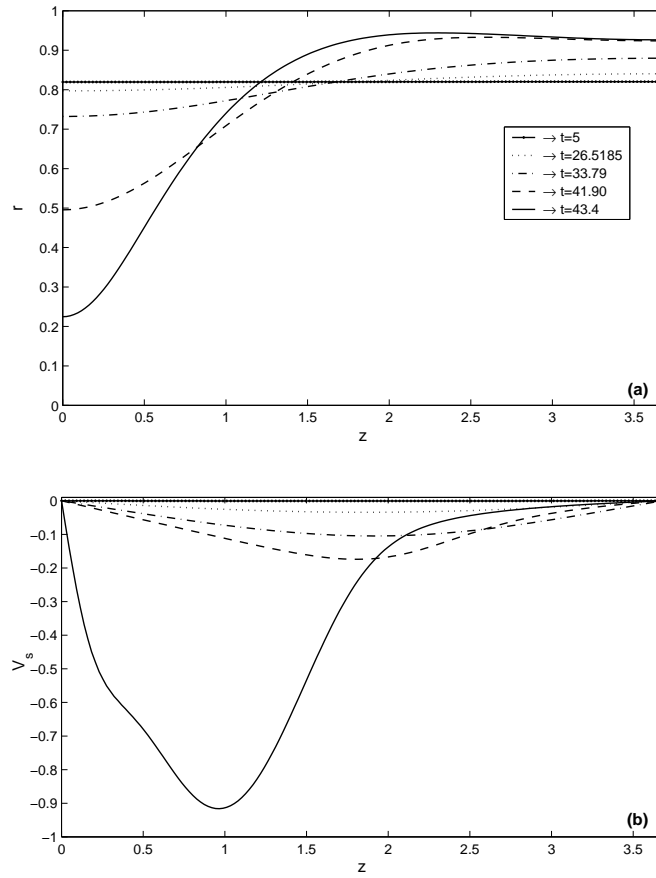


Figura 2: Evolución de la superficie libre (a) y de la velocidad tangencial (b) en la interfase durante el desarrollo de la inestabilidad, para un sistema sin surfactante. Los parámetros corresponden al CR ($Re = 1$, $F = 0,18$, $k^{max} = 0,8537$, $\epsilon_0 = 10^{-3}$).

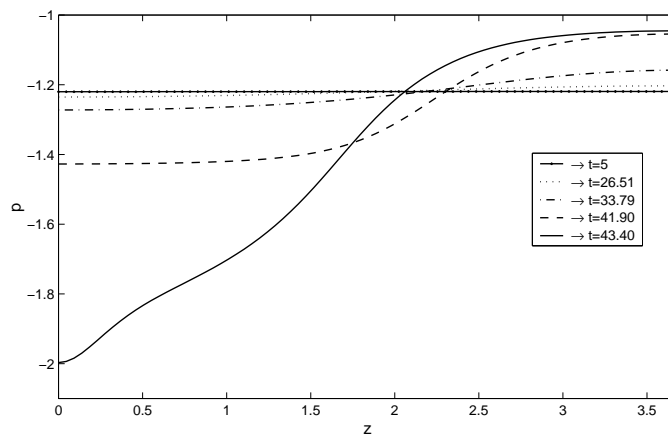


Figura 3: Evolución de la presión sobre la interfase para los instantes de tiempo tomados previamente en la Fig. 2.

toda la interfase. Esto naturalmente provoca un retardo en el drenaje del fluido desde la zona de mayor presión hacia la cresta y se debe a la acción de los esfuerzos tangenciales (Fig. 5-d) que están dirigidos desde zonas de menor a mayor tensión superficial (Fig. 5-c). Los gradientes de tensión superficial son provocados por la no uniformidad en la concentración de surfactante (Fig. 5-b) y su efecto elástico. La distribución de surfactante en la interfase varía temporalmente en cada punto como consecuencia de la interacción de varios mecanismos, representados por los distintos términos del balance de masa interfacial (ver ec. 9):

1. Variación Temporal Local $\Rightarrow (\partial\Gamma/\partial t)_{\mathbf{x}_s} - \dot{\mathbf{x}}_s \cdot \nabla_s \Gamma$
2. Transporte por Convección Tangencial $\Rightarrow -\nabla_s \cdot (\mathbf{v}_s \Gamma)$
3. Transporte por Convección Normal $\Rightarrow -v_{(\mathbf{n})} \Gamma (\nabla_s \cdot \mathbf{n})$
4. Transporte por Difusión $\Rightarrow 1/Pe_s \nabla_s^2 \Gamma$
5. Transporte por Adsorción/Desorción $\Rightarrow \alpha(C_s - \Gamma)$

Es decir, el término del ítem 1) anterior se puede obtener como una suma algebraica (punto a punto) en cada instante de tiempo de los términos 2) a 5). Para ilustrar este concepto, en la Fig. 6 se han representado (para los 5 instantes temporales elegidos de la evolución interfacial) cada uno de los términos mencionados en función de la posición. Esta gráfica es muy útil porque permite evaluar la importancia relativa de cada uno de los mecanismos de transporte de surfactante en la variación temporal de la concentración; si la variación temporal es positiva, la concentración está aumentando en dicha posición y viceversa. Así, se puede observar que la concentración de surfactante aumenta en la región izquierda del dominio y disminuye en la derecha, debido a que prevalece el transporte convectivo normal sobre el tangencial. Estos mecanismos son antagónicos en este caso, puesto que la velocidad tangencial en la interfase está dirigida de izquierda a derecha y tiende a arrastrar surfactante en esa dirección; sin embargo, en la fase el líquido se mueve de derecha a izquierda y por lo tanto aumenta el volumen del lóbulo principal, disminuyendo el radio interfacial y reduciendo el área. Las reducciones del área provocan un incremento en la concentración local, ya que se decrece el espacio para acomodar moléculas de soluto. Como se anticipó, el elevado Pe_s de este caso torna despreciable el transporte difusivo de tensioactivo y al ser un surfactante insoluble ($\alpha = 0$), la adsorción/desorción es nula.

Además del efecto Marangoni, otro mecanismo que se supone contribuiría al incremento del tiempo de cierre es la reducción en la diferencia de presión sobre los extremos del dominio. Según la ec. 6 la presión está compensada por el término $\sigma\kappa$, mientras que κ adopta valores aproximadamente coincidentes para los instantes de tiempo seleccionados en ambos casos (Figs. 2-a y 4); sin embargo la tensión superficial baja en la región donde se acumula surfactante ($z = 0$) y aumenta donde disminuye su concentración ($z = \pi/\alpha$), lo cual reduciría la diferencia de presión. Un análisis cuidadoso de los resultados (no mostrado aquí por brevedad) indicó que las contribuciones de este efecto son despreciables frente al retardo que provocan las tensiones

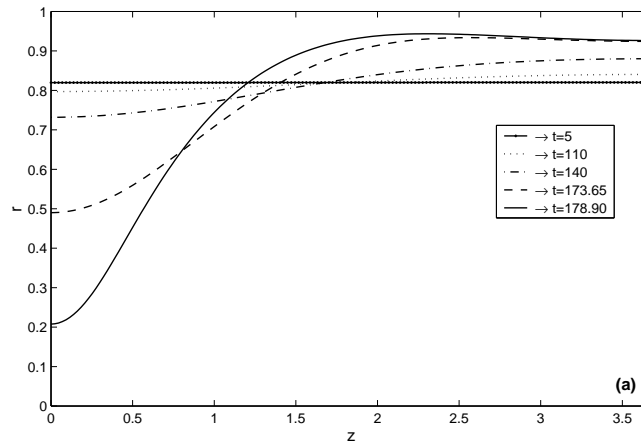


Figura 4: Evolución de la interfase para el CR, en presencia de un surfactante insoluble en la fase ($\alpha = 0$).

de Marangoni. Por esto, a partir de ahora sólo se estudiarán los esfuerzos de corte interfaciales para describir los efectos de retardo que produce el tensioactivo.

Como se mencionó anteriormente, para analizar el efecto de la solubilidad del surfactante en la fase será conveniente (en primer lugar), estudiar el fenómeno a través de un caso límite, que aparece cuando la solubilidad es de suficiente magnitud como para transformar el problema de transferencia de masa en un caso controlado por la adsorción/desorción (CFC o $K \rightarrow 0$). Así, la fase se transforma como un sumidero o fuente de surfactante con concentración constante. En estas condiciones no es necesaria la simulación del transporte en la fase y sólo se debe resolver el balance de masa en la interfase, con $C_s = 1$ en el término correspondiente al flujo de adsorción/desorción. Luego, α constituye el único parámetro del modelo relacionado con la solubilidad en la fase y si $\alpha = 0$, se recupera el resultado del caso insoluble.

Así, las Figs. 7 y 8 presentan algunas variables interfaciales y las componentes del balance de masa interfacial respectivamente, para el CR con $\alpha = 1$ y $K = 0$; aquí también se han elegido instantes temporales donde la interfase en $z = 0$ posee una altura similar a los casos previos para facilitar la comparación. Aunque no mostrados aquí por brevedad, en este caso tampoco se registraron modificaciones en la forma interfacial durante la evolución y por ello los resultados son directamente comparables a los previos. Dado que el mecanismo de adsorción/desorción tiende a reducir la diferencia de concentración entre la fase e interfase, se debería esperar que la concentración interfacial de soluto decrezca su amplitud en toda la interfase y para toda la evolución (con respecto al caso insoluble). La Fig. 7 indica que esta apreciación es correcta, al observar la variable Γ comparativamente con la Fig. 5; dado que el parámetro β es igual en ambos casos, los gradientes de tensión interfacial se ven reducidos y por consiguiente las tensiones tangenciales. Ahora, la magnitud de los esfuerzos de corte sobre la superficie libre no alcanza para provocar un cambio de dirección en la velocidad interfacial y por ello v_s vuelve a ser negativa, aunque con valores absolutos mucho menores a los correspondientes al caso sin surfactante (Fig. 2-b). De esta forma, el tiempo de cierre se encuentra en un valor intermedio

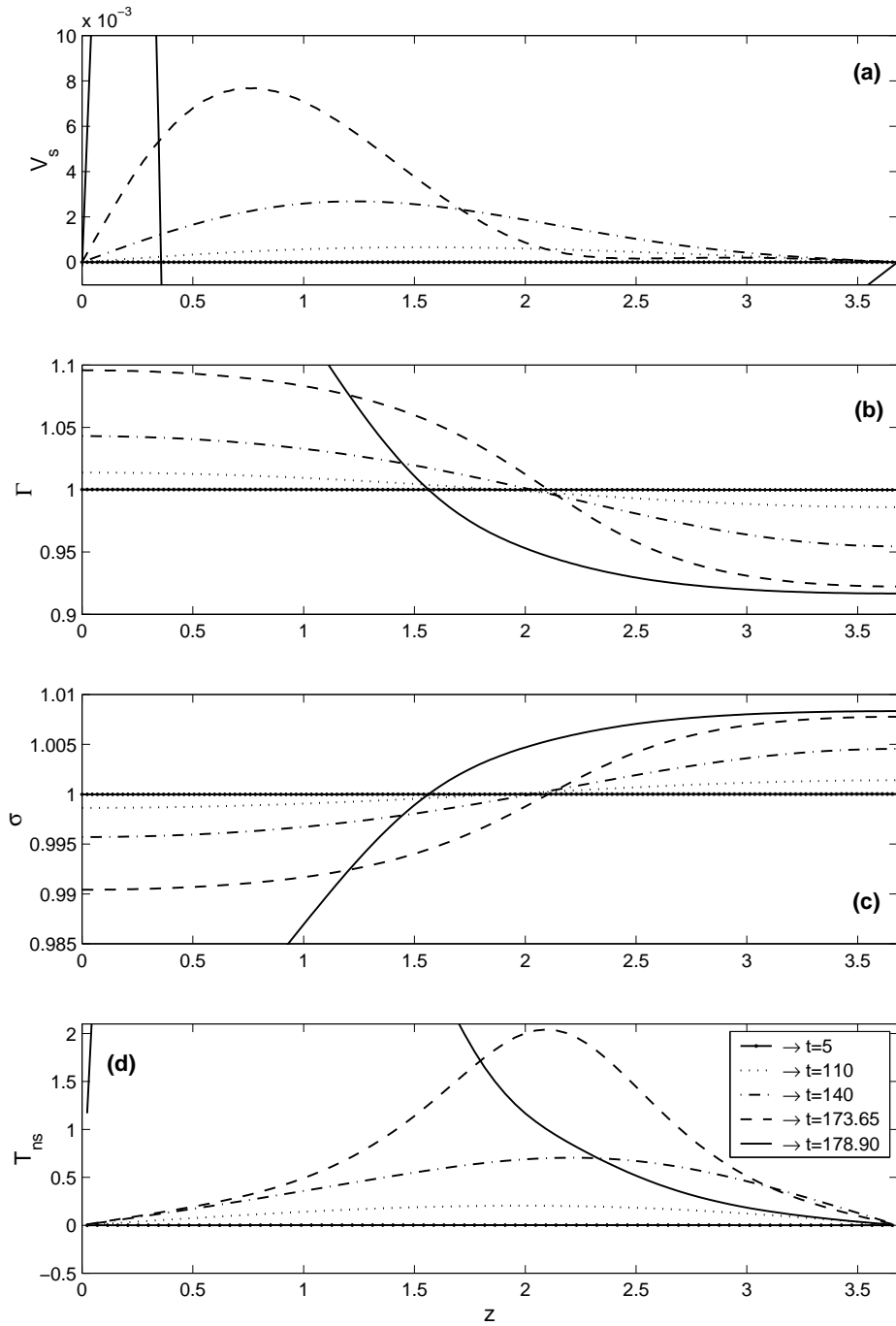


Figura 5: Evolución de las variables interfaciales más relevantes para el CR, en presencia de un surfactante insoluble en la fase ($\alpha = 0$); a) velocidad tangencial en la interfase, b) concentración interfacial, c) tensión superficial y d) tensión tangencial.

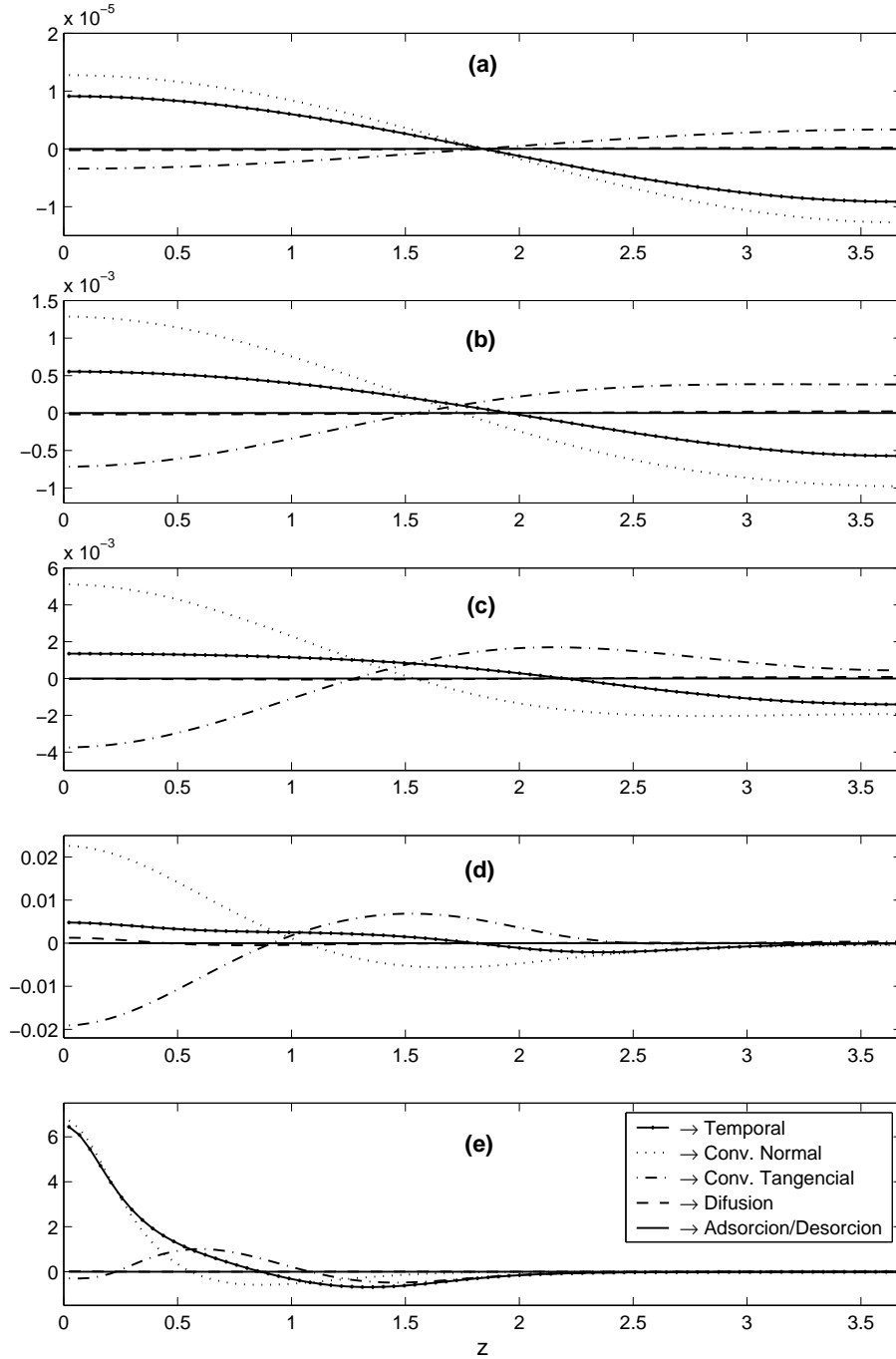


Figura 6: Contribuciones de los diferentes mecanismos de transferencia de masa en la interfase para el CR con surfactante insoluble. Las sucesivas gráficas (a hasta e) corresponden a los 5 instantes temporales de las Figs. 4 y 5.

entre los casos con surfactante insoluble y el líquido puro.

Al analizar comparativamente las Figs. 8 y 6, se aprecia como ha cambiando el panorama y debido a que la velocidad interfacial v_s cambió de dirección, ahora la convección tangencial contribuye junto con la convección normal a la acumulación de soluto en la región izquierda del dominio (lóbulo principal); también es claro que el aumento en la magnitud de v_s (ver Figs. 5-a y 7-a) hace que la convección tangencial sea un mecanismo más importante que la convección normal en el transporte de surfactante, excepto en las etapas finales de la inestabilidad (cuando se dispara el cierre del capilar). Sin embargo, debido a que en este caso existe adsorción/desorción entre la fase e interfase y como este proceso tiende a establecer un equilibrio de concentraciones entre ellas, la adsorción/desorción genera una contribución al balance de masa del orden del transporte convectivo tangencial y normal pero de signo contrario; luego como resultado final, Γ alcanza valores menores que en el caso insoluble.

Efecto de un surfactante soluble: Caso general

En este apartado se presentan resultados de lo que se ha denominado el “caso general”, lo cual significa que la adsorción/desorción entre la interfase y la fase altera la concentración de soluto en la fase y por lo tanto se debe resolver la ecuación de transporte en el líquido. Estos casos se corresponden con valores del parámetro $K = \Gamma_0/(aC_0)$ finitos y no nulos, además de $\alpha \neq 0$.

El primer caso para explorar, lo constituye el CR definido por los parámetros del Cuadro 1. La primera observación importante que se puede realizar, es que la nueva condición de solubilidad ($K \neq 0$ y finito) no afecta la evolución de la interfase. De esta forma, se pueden encontrar instantes de tiempo donde el radio de la superficie libre coincide, tanto para los casos con líquido puro, con surfactante insoluble, para el caso CFC y el general tratado aquí. La Fig. 9 muestra las variables interfaciales más relevantes para el CR, en la cual se ha introducido la concentración en la subsuperficie C_s en reemplazo de la tensión superficial σ , porque C_s ya no permanece constante como en los resultados anteriores y además σ se puede obtener fácilmente a partir de Γ y la ecuación de estado. Observando los tiempos informados, es claro que nuevamente se modificó la escala temporal y el cierre del capilar se produce a $t_c = 143,23$; si se toma el t_c para un surfactante insoluble como referencia ($t_c = 178,93$), el tiempo de cierre para el caso general (CR) es un 20 % menor, pero también un 30 % mayor que el correspondiente al caso CFC ($t_c = 92,19$). La explicación se encuentra nuevamente en el análisis comparativo de las Figs. 5, 7 y 9, observando que las tensiones tangenciales (d) para el CR son mayores que para CFC y menores que el caso insoluble. Esto ocurre porque los cambios en la concentración Γ de la interfase ahora se trasladan a la subsuperficie C_s (Fig. 9-c), la cual acompaña la distribución de surfactante en la interfase. Es decir que la diferencia entre las concentraciones Γ y C_s disminuye en todo punto y por lo tanto baja el flujo de adsorción/desorción, que es proporcional a dicha diferencia; esto se puede ver comparando la Fig. 10 con su contraparte 8. La reducción de este flujo, permite que Γ y $d\Gamma/ds$ lleguen a valores mayores que los del caso CFC, aunque no alcanzan los producidos para un surfactante insoluble. Finalmente, esto se corresponde en forma directa con la magnitud de las tensiones tangenciales.

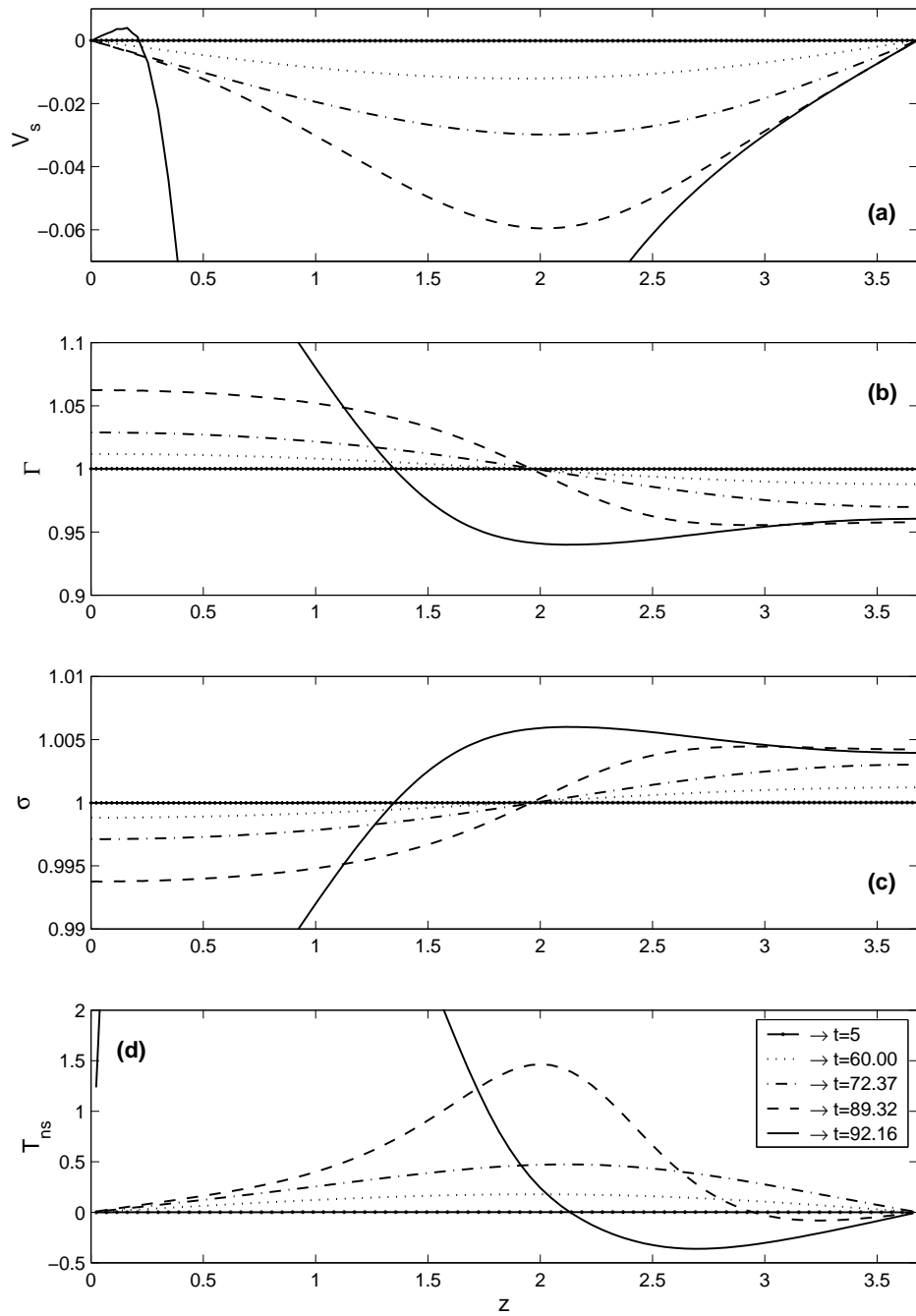


Figura 7: Evolución de las variables interfaciales más relevantes para el CR, en el límite CFC ($K = 0$ y $\alpha = 1$).

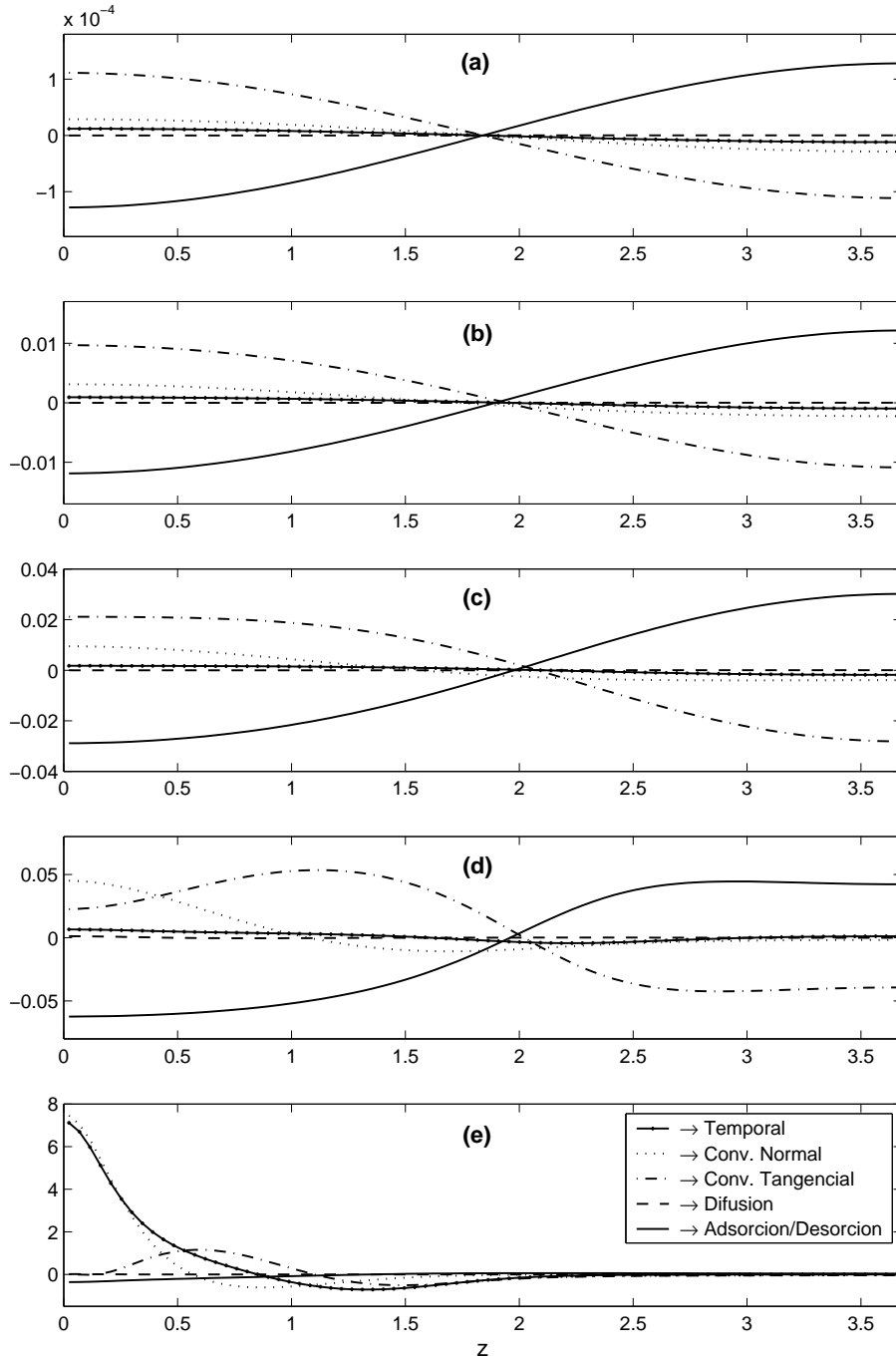


Figura 8: Contribuciones de los diferentes mecanismos de transferencia de masa en la interfase para el CR, en el límite de CFC. Las sucesivas gráficas (a hasta e) corresponden a los 5 instantes temporales de la Fig. 7.

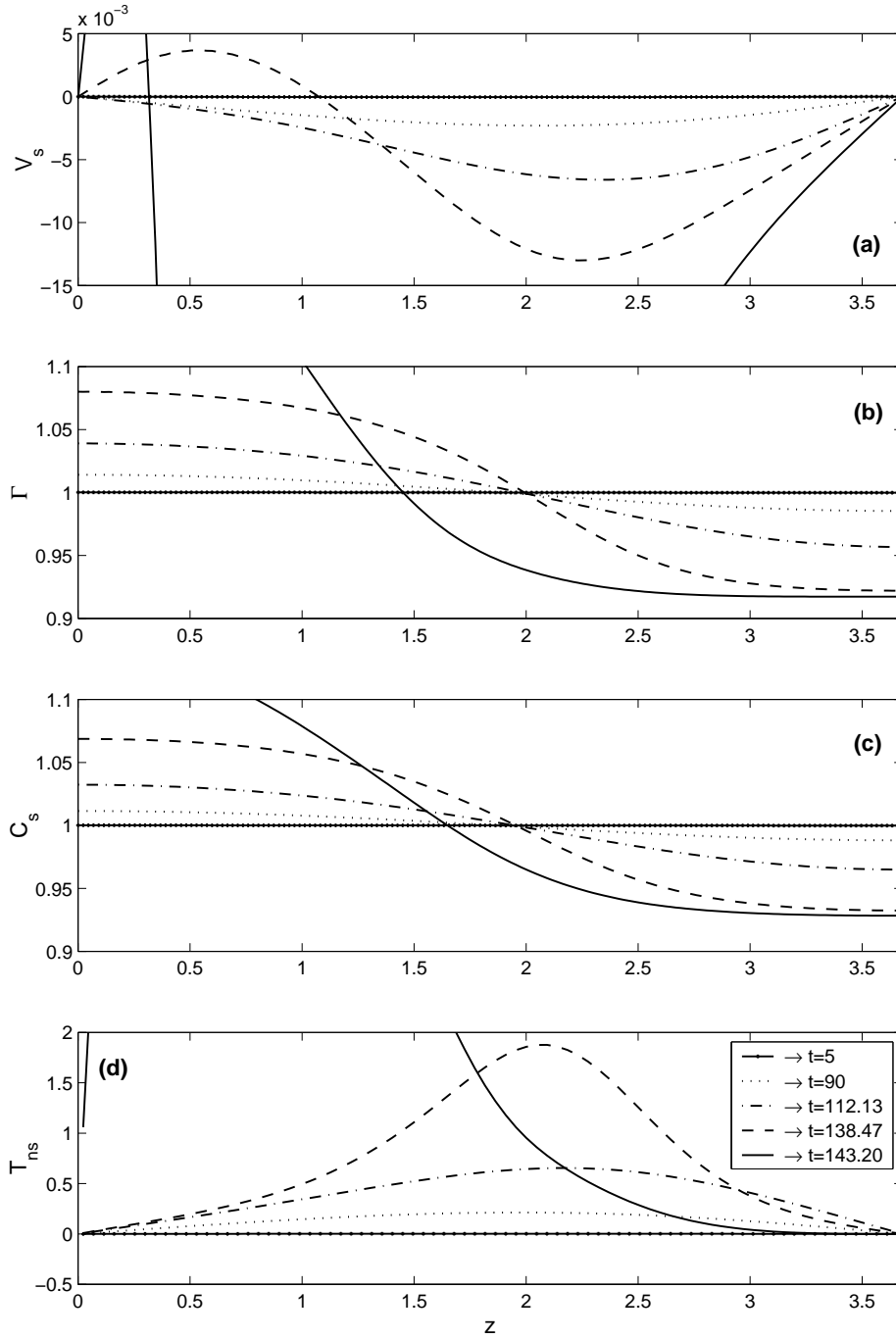


Figura 9: Evolución de las variables interfaciales más relevantes para el CR; a) velocidad tangencial en la interfase, b) concentración interfacial, c) concentración en la subsuperficie y d) tensión tangencial.

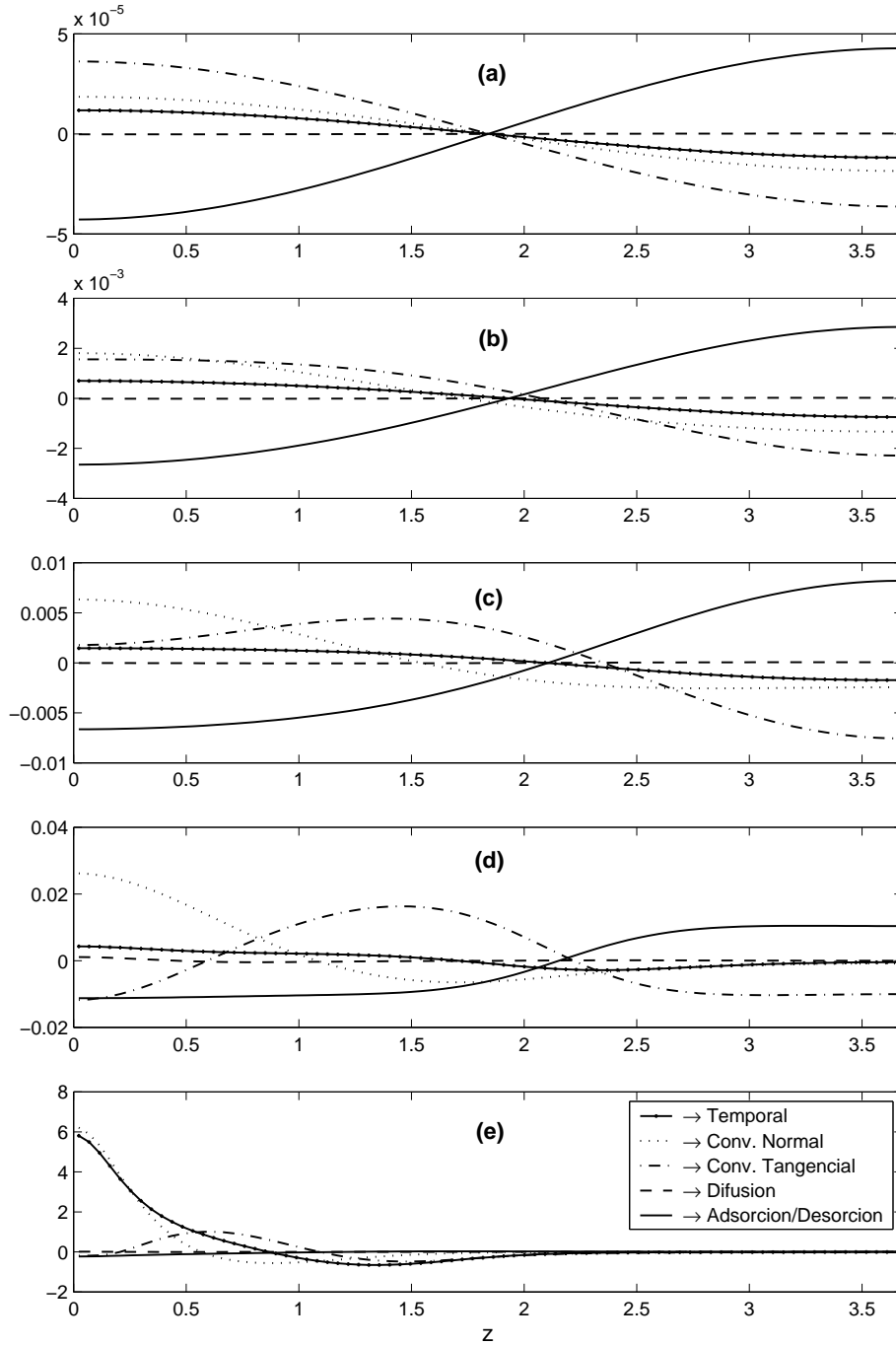


Figura 10: Contribuciones de los diferentes mecanismos de transferencia de masa en la interfase para el CR. Las sucesivas gráficas (a hasta e) corresponden a los 5 instantes temporales de la Fig. 9.

Mapa de Adsorción-Solubilidad

En este apartado se extienden y completan los resultados presentados previamente, con respecto a la influencia de un surfactante soluble en el tiempo de cierre del capilar mostrando resultados paramétricos del tiempo de cierre en función de los números de adsorción α y solubilidad K . De esta forma, la Fig. 11 presenta una gráfica que se ha denominado “mapa adsorción-solubilidad”, la cual se construyó con los tiempos de cierre obtenidos al modificar α y K . El resto de los parámetros se mantuvo constante e igual a los definidos en el CR (Cuadro 1). En ellas se han delimitado con dos líneas sin símbolos los casos límites de un surfactante sin efecto elástico (línea de puntos) y un surfactante insoluble (línea de trazos, casi coincidente con la curva de $K = 10$).

La Fig. 11 permite ver en forma clara que los tiempos de cierre para $K = 10$ prácticamente coinciden con los del caso insoluble; es decir que $K = 10$ se puede tomar aproximadamente como un resultado válido para $K \rightarrow \infty$. Otro aspecto interesante de la gráfica es que para cada K , t_c se torna invariante con α a partir de cierto valor de este parámetro. En el caso CFC el tiempo de cierre límite coincide con el correspondiente al líquido puro, ya que como la fase presenta siempre una concentración constante y uniforme, aumentando infinitamente la adsorción/desorción se puede conseguir que la concentración interfacial también quede constante y uniforme; sin gradientes de Γ no se desarrollan tensiones de Marangoni y por lo tanto no habrá retardo en el cierre del capilar.^b Cuando K es finito y diferente de cero, por el contrario, hay un límite para la solubilidad del surfactante y crecen las variaciones de concentración que el flujo difusivo puede provocar en la fase; en este caso aumentar infinitamente la adsorción igualará las concentraciones en la subsuperficie y la interfase, pero siempre existirán gradientes de Γ (equilibrados con los gradientes de C_s) y así se llega a un límite asintótico en las tensiones de corte posibles y en el tiempo de cierre.

Como se mostró en la sección anterior, la concentración C_s y sus gradientes se incrementan con el aumento de K permitiendo que existan mayores gradientes de Γ (y tensiones de corte); este efecto incrementa el tiempo de cierre y las variaciones máximas se obtienen para valores elevados de α , donde la adsorción /desorción es poco limitante.

5. CONCLUSIONES

Gracias a este trabajo se pudieron determinar los principales efectos que produce la solubilidad de un surfactante sobre la evolución inestable de una película líquida depositada sobre la pared interior de un capilar. El modelo planteado permite controlar las características de un surfactante soluble mediante dos parámetros: un coeficiente de adsorción/desorción y un índice de solubilidad. Al comparar los resultados con los correspondientes a un tensioactivo insoluble, se encontró que cuando se permite el intercambio de soluto entre la fase e interfase mediante la adsorción/desorción se producen reducciones en las tensiones tangenciales (efecto Marangoni), que son las principales responsables del retardo en el cierre del capilar. Dichas tensiones se pue-

^bEl tiempo de cierre para $\beta = 0,1$ y $\alpha = 10$ es $t_c = 51,081$. Al aumentar 100 veces el parámetro de adsorción hasta $\alpha = 1000$, se obtuvo $t_c = 43,637$, mientras que el cierre del caso puro es $t_c = 43,507$.

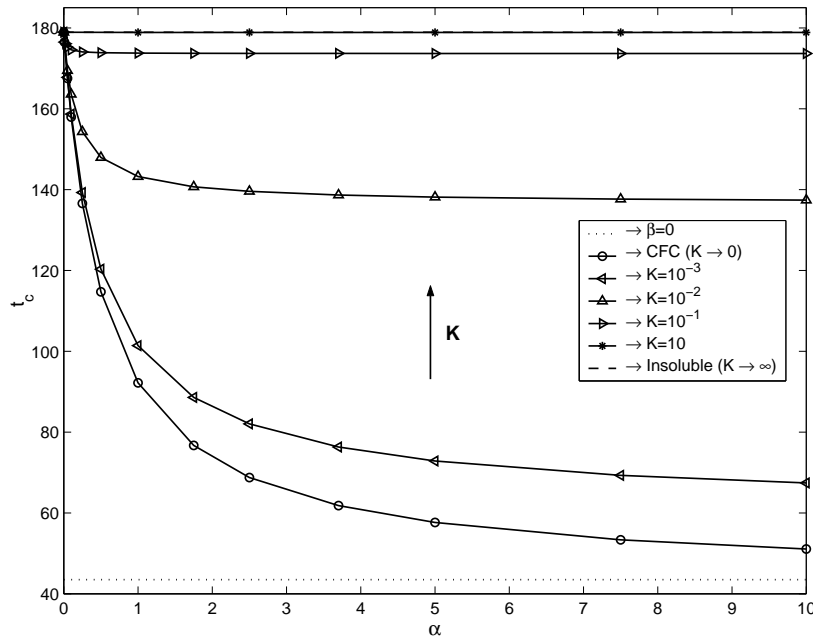


Figura 11: Mapa de adsorción-solubilidad para el CR.

den disminuir hasta cierto límite, el cual queda establecido por las características de solubilidad del surfactante; cuando se alcanza dicho límite un subsecuente incremento de la capacidad de adsorción/desorción no tiene influencia sobre el tiempo de cierre, porque las tensiones tangenciales permanecen constantes.

También se logró establecer que para valores promedio de las magnitudes físico-químicas, la solubilidad del surfactante produce cambios apreciables en el tiempo de cierre. Esto justifica el desarrollo del nuevo modelo, con el cual fue posible cuantificarlos. Como trabajos futuros se pueden mencionar la exploración de resultados para otros valores de los parámetros (especialmente del número elástico β) y la utilización de cinéticas de adsorción/desorción y ecuaciones de estado más precisas. Además, el modelo se puede modificar con poco esfuerzo para simular la evolución de una película inestable depositada sobre la pared exterior de un filamento o sustrato sólido, problema donde la escala de tiempo de la inestabilidad es mucho mayor y donde la solubilidad del surfactante puede jugar un rol mucho más importante.

REFERENCIAS

- [1] Lord Rayleigh. On the capillary phenomena in jets. Appendix I. *Proc. Roy. Soc.*, **29(A)**, 71 (1879).
- [2] Lord Rayleigh. On the instability of a cylinder of viscous liquid under capillary force. *Phil. Mag.*, **34**, 145 (1892).
- [3] S. Goren. The instability of an annular thread of fluid. *J. Fluid Mech.*, **12**, 309–319 (1962).
- [4] D. Halpern and J. B. Grotberg. Fluid-elastic instabilities of liquid-lined flexible tubes. *J.*

- Fluid Mech.*, **244**, 615 (1992).
- [5] D. Halpern and J. B. Grotberg. Surfactant effects on fluid-elastic instabilities of liquid-lined flexible tubes: a model of airway closure. *J. Biomech. Eng.*, **115**, 271–277 (1993).
- [6] D. R. Otis, M. Johnson, T. J. Pedley, and R. D. Kamm. The role of pulmonary surfactant in airway closure. *J. Appl. Physiol.*, **59**, 1323–1333 (1993).
- [7] S. Kwak and C. Pozrikidis. Effects of surfactants on the instability of a liquid thread or annular layer. Part I: Quiescent fluids. *Int. J. Multiphase Flow*, **27**, 1–37 (2001).
- [8] D. M. Campana, J. Di Paolo, and F. A. Saita. A 2-D model of Rayleigh instability in capillary tubes. Surfactant effects. *Int. J. Multiphase Flow*, **30**(5), 431–454 (2004).
- [9] D. A. Edwards, H. Brenner, and D. T. Wasan. *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Series in Chemical Engineering. Butterword-Heinemann, (1991).
- [10] H. Wong, D. Rumschitzki, and C. Maldarelli. On the surfactant mass balance at a deforming fluid interface. *Phys. Fluid*, **8**, 3203–3204 (1996).
- [11] O. E. Jensen and J. B. Grotberg. The spreading of the heat or soluble surfactant along a thin liquid film. *Phys. Fluid A*, **5**, 58–68 (1993).
- [12] C-K. Lin, C-C. Hwang, and W-Y. Uen. A nonlinear rupture theory of thin liquid films with soluble surfactant. *J. Colloid Interface Science*, **231**, 379–393 (2000).
- [13] S. F. Kistler and L. E. Scriven. *Coating flow computations*. Computational Analysis of Polymer Processing. Applied Science Publishers, Londres, (1982). Cap. 8.
- [14] M. D. Severino, M.; Giavedoni and F. A. Saita. A gas phase displacing a liquid with soluble surfactants out of a small conduit-The plane case. *Phys. Fluids*, **15**, 2961 (2003).
- [15] M. D. Giavedoni. A numerical study of the two dimensional behavior of a thin liquid film subject to a vertical oscillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 356 (1995).
- [16] D. Campana. Implementaciones numéricas del método de elementos finitos para flujos con interfase líquido-gas. Aplicación a problemas de inestabilidad capilar. Tesis Magister, Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral, (Diciembre 2001).
- [17] F. Mashayek and N. Ashgriz. Instability of liquid coatings on cylindrical surfaces. *Phys. Fluids*, **7**(9), 2143–2153 (1995).
- [18] S. Balay, W. D. Gropp, L. C. McInnes, and B. F. Smith. PETSc home page. <http://www.mcs.anl.gov/petsc>, (1998).
- [19] H. L. Goldsmith and S. G. Mason. The flow of suspensions through tubes. II-Single large tubes. *J. Colloid Science*, **18**, 237–261 (1963).
- [20] C-H. Chang and E. I. Franses. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data and mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **100**, 1–45 (1995).
- [21] D. Campana, J. Di Paolo, C. M. Corvalán, and F. A. Saita. Estudio numérico del efecto de agentes tensioactivos sobre el proceso de inestabilidad de Rayleigh en capilares. In *Mecánica Computacional*, volume XXI, pages 86–104. AMCA-ABMEC, (2002).