

## EFFECTOS DE LOS SURFACTANTES SOBRE EL DESPLAZAMIENTO LÍQUIDO - GAS ENTRE PLACAS PLANAS. ANÁLISIS NUMÉRICO

Marcelo Severino, María D. Giavedoni, Fernando A. Saita

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química  
Universidad Nacional del Litoral - CONICET  
Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

### RESUMEN

*Los efectos de un surfactante sobre el desplazamiento de un líquido confinado entre placas planas por una fase gas se analiza numéricamente usando el método de elementos finitos.*

### ABSTRACT

*The effects of a surfactant on the displacement of liquid confined between parallel plates by a gas phase is numerically analyzed using the finite-element method.*

### INTRODUCCION

Cuando un líquido viscoso confinado entre dos placas planas paralelas, es desplazado por un gas, deja tras de sí una película de espesor constante. Este problema fue investigado teóricamente por Bretherton<sup>1</sup>, quien encontró una expresión que relaciona el espesor del film con el número Capilar. Las hipótesis consideradas en el análisis, hacen que esta ecuación sea válida a valores muy bajos de este parámetro. Sin embargo, los resultados experimentales de Bretherton muestran una desviación sistemática de la teoría para valores del  $Ca < 10^{-3}$ ; es decir, en la zona donde las aproximaciones empleadas se verifican más exactamente. Bretherton supuso que la discrepancia podría deberse a la presencia de trazas de agentes tensioactivos, que existen en el sistema como impurezas.

A medida que la burbuja se desliza, las moléculas de surfactante son barridas desde el frente hacia la región posterior, generándose así, una distribución interfacial no uniforme, y esto origina a su vez, un gradiente de tensión interfacial. Bajo ciertas condiciones la tracción generada induce un mayor desplazamiento de líquido desde el frente hacia la película y, en consecuencia, su espesor aumenta.

Los antecedentes más importantes del presente trabajo son los análisis asintóticos de Ratulowski y Chang<sup>2</sup> y de Ginley y Radke<sup>3</sup>, válidos para velocidades de desplazamiento muy bajas, y el trabajo numérico de Wassmuth y col.<sup>4</sup>, quienes usando una técnica propuesta por Reinelt y Saffman<sup>5</sup>, estudiaron la influencia de los surfactantes sobre el desplazamiento de un líquido contenido entre dos placas planas paralelas, por un gas. Las hipótesis restrictivas de Wassmuth y col. son: concentración uniforme de surfactante en la fase, transferencia de masa en la interfase por convección interfacial con difusión interfacial despreciable y transferencia entre fase e interfase por adsorción/desorción.

En este trabajo se estudia el problema analizado por Wassmuth y col. suponiendo que la distribución de surfactante en la fase depende del transporte convectivo y difusivo y la distribución del soluto en la interfase, depende de la difusión y la convección interfacial, y del intercambio con la fase a través del mecanismo de adsorción/desorción. Las ecuaciones que gobiernan la fluidodinámica y la transferencia de masa del surfactante se resuelven numéricamente, usando el método de Galerkin/elementos finitos combinado con una adecuada parametrización de la superficie libre.<sup>6</sup>

### FORMULACION MATEMÁTICA

El presente análisis de estado estacionario supone que la distancia ( $d$ ) entre las placas planas es pequeña. La fase gaseosa se supone inviscida y su presión se fija arbitrariamente igual a cero, siendo esta la presión de referencia. El líquido es Newtoniano e incompresible y su temperatura y la del gas es uniforme y constante. El surfactante es insoluble en el gas y su concentración en la fase líquida, lejos de la burbuja es uniforme e igual a un valor preestablecido.

La descripción detallada del problema fluidodinámico (ecuaciones, condiciones de contorno y escalas características) ha sido presentada previamente<sup>7</sup>, por lo que aquí sólo se indicarán las ecuaciones, escalas características y condiciones de contorno del problema de transferencia de masa. La distribución de surfactante en la fase está representada por la siguiente ecuación adimensional

$$Pe \nabla \cdot (\mathbf{v}C) = \nabla^2 C \quad (1)$$

donde la concentración de surfactante se adimensionalizó con la concentración de soluto lejos de la burbuja ( $C_\infty$ ). En la ecuación anterior,  $Pe = Ud/D$  es el número de Péclet; siendo  $D$  es el coeficiente de difusión del surfactante en la fase y  $U$  la velocidad de desplazamiento de la interfase.

Las condiciones de contorno requeridas por la ecuación (1), son:

- i. En la pared sólida, el flujo de soluto en la dirección normal es cero.
- ii. En el plano de simetría, i.e. a igual distancia entre placas, se imponen condiciones de simetría.
- iii. Lejos de la burbuja ( $x = 0$ ), la concentración de surfactante es uniforme e igual a 1.
- iv. En la zona del film, lejos del frente ( $x = x_f$ ), la concentración de surfactante ha alcanzado el valor de equilibrio compatible con las condiciones impuestas al sistema.

Para completar las condiciones de contorno se deben especificar las que corresponden a la interfase.

#### Condiciones de contorno en la interfase

La superficie libre es una superficie material aunque exista transferencia de masa entre la fase y la interfase; en consecuencia, debe verificarse la condición cinemática:

Las componentes normal y tangencial de la tracción en la interfase, suponiendo que el gas es inviscido y que su presión es igual a cero, resulta (ver Edwards y col.<sup>8</sup>)

$$\mathbf{T} : (\mathbf{nn}) = \frac{\bar{\sigma}}{Ca} \frac{dt}{ds} \quad (2)$$

$$\mathbf{T} : (\mathbf{nt}) = \nabla_s \bar{\sigma} \quad (3)$$

En las ecuaciones (2) y (3),  $Ca = \mu U / \sigma_0$  es el número Capilar, siendo  $\sigma_0$  la tensión interfacial cuando no hay surfactantes adsorbidos en la interfase,  $\bar{\sigma} = \sigma / \sigma_0$  refleja la modificación de la tensión interfacial debida al surfactante adsorbido,  $s$  es la longitud de arco,  $t$  es el versor tangente a la interfase en la dirección de longitudes de arco creciente,  $n$  es el versor normal a la superficie libre y  $\nabla_s$  es el operador gradiente en la superficie. Las ecuaciones anteriores suponen que la viscosidad interfacial es despreciable y que la presencia del surfactante sólo modifica el comportamiento reológico de la interfase a través de la tensión interfacial.

La ecuación constitutiva para  $\bar{\sigma}$ , adoptada en este trabajo, es la siguiente:

$$\bar{\sigma} = (1 - \beta \Gamma) \quad (4)$$

donde  $\Gamma$  es la concentración interfacial de surfactante adimensionalizada con  $\Gamma_\infty$ , que es la máxima concentración de surfactante que puede adsorberse en la interfase;  $\beta = R_G T \Gamma_\infty / \sigma_0$  es el número Elástico,  $R_G$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta. La ecuación (4) puede deducirse a partir del modelo de Frumkin, suponiendo que la concentración de surfactante adsorbido en la interfase está muy por debajo de  $\Gamma_\infty$ .

La concentración de soluto en la fase, en las proximidades de la interfase, depende de la difusión en la dirección normal a la superficie libre y del proceso de adsorción/desorción que permite el intercambio del surfactante entre la fase y la interfase. Para modelar este mecanismo de transferencia de masa se supuso una cinética de tipo Langmuir, con la aproximación que  $\Gamma \ll 1$ ; de este modo, tenemos

$$-\left(\frac{\partial C}{\partial n}\right) = \alpha Pe K \left(C - \frac{\Gamma}{La}\right) \quad (5)$$

donde  $La = k_a C_\infty / k_d$  es el número de Langmuir, siendo  $k_a$  y  $k_d$  las constantes cinéticas de adsorción y desorción, respectivamente,  $\alpha = k_a C_\infty d / D$  es el número de Hatta y el parámetro  $K$ , que es el cociente entre la concentración en la interfase y la concentración en la fase por la distancia característica ( $K = \Gamma_\infty / C_\infty d$ ), representa la longitud de adsorción.

La distribución de surfactante en la interfase está dada por la ecuación siguiente:

$$Pe_s \nabla_s \cdot (\Gamma \mathbf{v}^s) - \nabla_s^2 \Gamma = \Phi \quad (6)$$

En la ecuación anterior,  $\mathbf{v}^s$  es la velocidad de la superficie libre,  $Pe_s = Ud / D_s$  es el número de Péclet en la interfase (siendo  $D_s$  el coeficiente de difusión del soluto en la interfase que se toma igual al coeficiente de difusión en la fase) y  $\Phi$  es el flujo que corresponde al intercambio de surfactante entre la fase y la interfase, es decir

$$\Phi = \alpha Pe_s \left(C - \frac{\Gamma}{La}\right) \quad (7)$$

## RESULTADOS NUMÉRICOS

### Selección de los parámetros fisicoquímico

Las simulaciones se efectuaron teniendo en cuenta un caso de referencia (Caso R) correspondiente a un valor pequeño del número Capilar ( $Ca = 2 \times 10^{-3}$ ). Los valores de las propiedades relacionadas con la transferencia de masa se eligieron a partir del trabajo de Chang y Franses<sup>9</sup>, donde se estudia, experimentalmente, el proceso de adsorción/desorción para una gran cantidad de surfactantes; así, por ejemplo, las constantes cinéticas de adsorción ( $k_a$ ) y desorción ( $k_d$ ) se fijaron en valores intermedios entre el máximo y el mínimo indicados en ese trabajo, y la concentración en la fase, lejos de la interfase, se tomó igual al mínimo valor propuesto por estos investigadores, de manera de garantizar que la solución es diluida y, en consecuencia, está lejos de la CMC. Los valores adoptados para la viscosidad del líquido están dentro del rango de los experimentos de Taylor.

Los números adimensionales para el caso de referencia son  $Ca=0.002$ ,  $Re=0.08$ ,  $Pe=Pe_s=10$ ,  $\alpha=0.05$ ,  $\beta=0.2$ ,  $La=1$ .

A partir del caso de referencia se obtuvieron otros, multiplicando y dividiendo arbitrariamente por 10 los números adimensionales que caracterizan el rol del surfactante sobre el sistema ( $La$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $Pe$  y  $Pe_s$ ); además se hicieron corridas para  $Ca=1$ ,  $Pe=Pe_s=100$ ,  $La=1$ ,  $\alpha=0.05$  y  $\beta=0.02$ . Estos resultados permiten comparar el comportamiento del sistema para dos valores distintos del  $Ca$ , uno

correspondiente a un régimen donde las fuerzas capilares dominan sobre las viscosas y el otro al caso en que ambas fuerzas son de la misma magnitud.

En este trabajo sólo se analizan los resultados correspondientes a la variación del parámetro  $\beta$ .

### Efecto de la elasticidad interfacial

En las Figuras 1(a) y (b), se muestra la velocidad interfacial y la concentración del soluto en la interfase y en la fase, junto a la superficie libre, cuando el soluto adsorbido no es un tensioactivo ( $\beta=0$ ) y cuando el número elástico toma los valores 0.02, 0.2 (Caso R) y 2.

Si  $\beta$  es igual a cero, el balance de cantidad de movimiento no depende de la distribución del soluto (no tensioactivo); en consecuencia, la velocidad en la fase y en la interfase está determinada por los valores asignados a los números Capilar y Reynolds. Las características de la velocidad interfacial para este caso, ilustradas en la Figura 1(a), son las siguientes:

- i) Como el número Capilar es menor a 0.7, en la interfase existen dos puntos de estancamiento: uno localizado en la línea de simetría y otro cuya posición depende del valor de  $Ca$ ; por lo tanto, al movernos a ambos lados de este último la velocidad interfacial cambia de signo.
- ii) En la zona de la interfase donde  $W < 0$ , la velocidad interfacial presenta un mínimo.
- iii) Desde un poco antes del punto de estancamiento y hasta prácticamente el empalme con su valor máximo,  $W$  es una función lineal de  $s$ , siendo en esta zona  $dW/ds$  máxima.

La Figura 1(b) muestra que, de acuerdo a lo esperado, la distribución de surfactante responde a las características del perfil de velocidades. En efecto, los resultados ilustrados en esta figura indican

- i) El soluto es transportado convectivamente, desde el punto de estancamiento, hacia la zona del film y hacia A, donde se acumula, originando, así, un máximo local. La amplitud del máximo depende de la magnitud del transporte difusivo y de la velocidad de desorción de soluto desde la interfase hacia la fase, procesos que tienden a restaurar el equilibrio local.
- ii) En la zona del film donde la velocidad es uniforme, el proceso de adsorción/desorción tiende a restablecer el equilibrio, y, en consecuencia, los gradientes de concentración en la interfase están relacionados con los gradientes de concentración en la fase, que dependen de la magnitud de la difusión en la dirección axial. En realidad, la concentración interfacial de equilibrio se alcanza en  $s = 1.5$ , que corresponde al comienzo de la región donde la derivada de la velocidad interfacial disminuye desde su valor máximo a cero, mientras que la fase alcanza el equilibrio después.

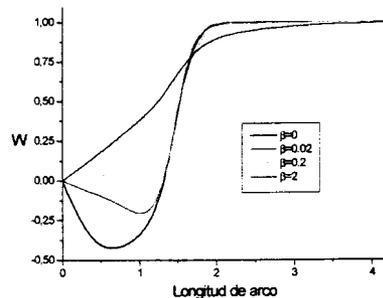


Figura 1a: Velocidad interfacial

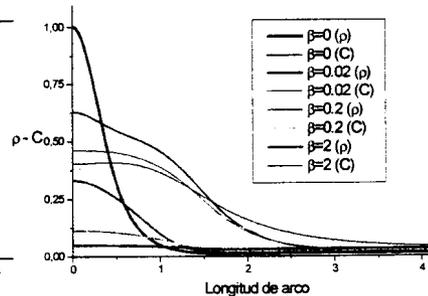


Figura 1b: Concentración en la fase y en la interfase

Cuando el número Elástico es distinto de cero, la interfase presentará efectos elásticos originados en los gradientes de tensión interfacial.

Si el parámetro  $\beta$  es pequeño, los resultados deben ser similares a los del soluto inerte, tal como puede observarse en la Fig. 1(b) para  $\beta=0.02$ , siendo la diferencia más notable la marcada disminución de la concentración máxima. Como el soluto es ahora un tensioactivo, modifica localmente el valor de la tensión interfacial, que resulta mínima en A y máxima en la zona del film. Este gradiente de tensión interfacial produce valores no nulos de la componente tangencial del vector tracción, alterándose el flujo en la interfase, fundamentalmente entre los dos puntos de estancamiento, como puede verse en la Figura 1(a). Es decir, la elasticidad reduce los gradientes de concentración al disminuir (en valor absoluto) la velocidad de la interfase entre los dos puntos de estancamiento, favoreciendo, así, el equilibrio local.

La concentración de surfactante en la fase, cerca de la interfase, presenta las mismas características que la concentración del soluto adsorbido: es máxima en el frente y mínima en el film, donde ambas concentraciones se igualan indicando que el sistema ha alcanzado el equilibrio (En todos los casos analizados el número de Langmuir que relaciona la concentración de surfactante adsorbido con el que existe en el líquido en la inmediata vecindad, es igual a 1).

Cuando  $\beta$  aumenta, los efectos descriptos se magnifican. En efecto, el punto de estancamiento asociado con el valor del  $Ca$  se desplaza hacia el punto A, hasta desaparecer. Tanto para  $\beta=2$  como para  $\beta=0.2$ , la velocidad interfacial presenta tres zonas en las cuales crece linealmente pero con distinta pendiente. El aumento del número elástico se traduce en un aumento de  $dW/ds$  en la región localizada inmediatamente después del punto A, y en una disminución de esta derivada en la región intermedia. Además, el lugar donde la velocidad interfacial se hace igual a uno (lo que indica que el espesor de la interfase ha alcanzado un valor constante), se traslada aguas abajo.

Estos cambios tienen su correlato en la distribución de concentración interfacial:

- i) El valor de concentración interfacial máxima, localizado en A, disminuye, siendo muy poco notable cuando  $\beta=2$ . La concentración en la fase, cerca de la interfase, se modifica muy poco.
- ii) La interfase alcanza el equilibrio local, para valores mayores de  $s$  a medida que  $\beta$  aumenta.

Los principales efectos observados en la fase, que no se ilustran aquí por razones de espacio, son los siguientes:

- i) El aumento de la elasticidad interfacial produce el desplazamiento del punto de estancamiento, primero a lo largo de la interfase en dirección al punto A y luego, una vez que desaparece de la interfase, a lo largo de la línea de simetría.
- ii) A medida que la recirculación se separa de la interfase, el transporte convectivo de surfactante en la fase, cerca de la interfase, se produce desde A hacia la zona del film.
- iii) El aumento de la cantidad de líquido que fluye hacia la zona del film, produce, como es esperable un aumento muy notable del espesor de la película.

Finalmente, en la figura 2 se ilustran los resultados correspondientes al cociente entre el espesor del film correspondiente a los tres valores de  $\beta$  considerados y el valor para el caso sin surfactante, para un amplio rango de  $Ca$ . Como se observa en la figura, las diferencias son mayores a medida que el  $Ca$  disminuye y el número elástico aumenta. Estos resultados concuerdan cualitativamente con los obtenidos por Ratulowski y Chang en su trabajo analítico.

## CONCLUSIÓN

En este trabajo se presenta la solución del problema del desplazamiento de una interfase líquido gas entre placas planas cuando en el sistema hay surfactantes. La técnica numérica empleada permite considerar un rango muy amplio de los números adimensionales que caracterizan el problema. A partir de los resultados se calculó la relación entre el valor del espesor del film en presencia de agentes tensioactivos y el valor correspondiente a una interfase limpia, pudiendo observarse que este cociente es mayor o igual a 1 en todos los casos analizados.

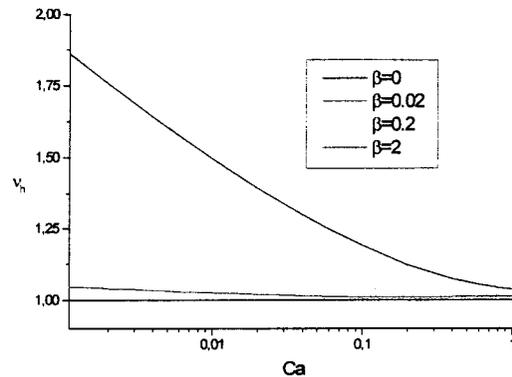


Figura 2: Relación de caudales, con y sin surfactante, para  $\beta$  variable

#### REFERENCIAS

- <sup>1</sup> F. P. Bretherton, *The motion of long bubbles in tubes*, J. Fluid Mech. **10**, 166-188 (1961)
- <sup>2</sup> J. Ratulowski y H.-C. Chang, *Marangoni effects on long gas bubbles in capillaries*, J. Fluid Mech **210**, 303-328 (1990).
- <sup>3</sup> G.M. Ginley y C. J. Radke, *Influence of soluble surfactants on the flow of long bubbles through a cylindrical capillary*. ACS Symp. Ser. **396**, 480-501 (1988).
- <sup>4</sup> F. Wassmuth, W. G. Laidlaw y D. A. Coombe, *Calculation of interfacial flows and surfactant redistribution as a gas/liquid interface moves between two parallel plates*. Phys. Fluids A **5**, 1533-1548 (1993).
- <sup>5</sup> D. A. Reinelt y P. G. Saffman, *The penetration of a finger into a viscous fluid in a channel and a tube*. SIAM J. Sci. Stat. Comput. **6**, 542-561 (1985).
- <sup>6</sup> S. F. Kistler y L. E. Scriven, *Coating Flows*, en *Computational Analysis of Polymer Processing*. Editado por J.R.A. Pearson y S. M. Richardson (Appl. Sci. Pub, London, 1984), 243-299.
- <sup>7</sup> M. D. Giavedoni y F. A. Saita, *The Axisymmetric and plane cases of a gas phase steadily displacing a Newtonian liquid. - A simultaneous solution of the Navier Stokes equations*. Physics of Fluids **9**, 2420-2428 (1997).
- <sup>8</sup> D. A. Edwards, H. Brenner y D. T. Wasan, *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Butterworth-Heinemann, 1991.
- <sup>9</sup> C.-H. Chang y E. I. Franses, *Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms*. Colloids and Surfaces Sci. **100**, 1-45 (1995).