

## INESTABILIDAD DE RAYLEIGH EN CAPILARES EN PRESENCIA DE SURFACTANTES. EFECTOS DE LA CONCENTRACIÓN E INTERACCIONES MOLECULARES.

Diego M. Campana<sup>a,b</sup> y Fernando A. Saita<sup>a</sup>

<sup>a</sup>INTEC-Universidad Nacional del Litoral-CONICET, Güemes 3450, S3000GLN, Santa Fe, República Argentina, email: [dcampana@ceride.gov.ar](mailto:dcampana@ceride.gov.ar), <http://www.intec.ceride.gov.ar>

<sup>b</sup>Grupo de Biomecánica Computacional, Facultad de Ingeniería-Universidad Nacional de Entre Ríos, Ruta Prov. Nro 11, Km. 10, E3100XAD, Oro Verde (Paraná), Entre Ríos, República Argentina

<http://www.bioingenieria.edu.ar>

**Palabras clave:** Inestabilidad capilar, Frumkin, surfactante insoluble, tiempos de cierre.

**Resumen.** La inestabilidad de Rayleigh es un fenómeno gobernado por fuerzas de tensión superficial, que produce el crecimiento de perturbaciones sobre interfases y películas de líquido, que evolucionan hacia estructuras más estables. En el caso de una película anular depositada en la pared interior de un capilar cilíndrico, se forman *collares* o *lentes líquidos*, dependiendo del espesor inicial de la película. Como en todo fenómeno capilar, las sustancias que modifican la tensión superficial de la interfase -surfactantes- tendrán una enorme influencia sobre la evolución de la inestabilidad. En trabajos previos de los autores, se simuló el proceso de formación de lentes líquidos en presencia de surfactantes, en el límite de muy bajas concentraciones de surfactantes; por ello, se utilizó una ecuación de estado lineal para relacionar la concentración de tensioactivo y la tensión superficial en la interfase. En este trabajo se extienden los modelos previos, considerando una cinética y ecuación de estado de Frumkin, válida para concentraciones mayores y para surfactantes con interacciones moleculares importantes. El flujo 2D axisimétrico y transiente, se describe a través de las ecuaciones de Navier-Stokes y continuidad, acopladas al balance interfacial de surfactante para modelar el transporte de soluto en la superficie líquido-gas. El modelo resultante, no-lineal y que incluye a la interfase como frontera libre del problema, se resuelve en forma numérica con el método de elementos finitos.

Los resultados muestran que la cinética y ecuación de estado lineal son una buena aproximación cuando las concentraciones de surfactante son bajas. Esto también se cumple cuando se consideran surfactantes con fuerte efecto elástico, independientemente de su concentración y la interacción molecular. Sin embargo, para efectos elásticos menos intensos, la evolución se ve notablemente afectada por la concentración y la interacción molecular; en estos casos la aproximación lineal no resulta apropiada.

## 1. INTRODUCCIÓN

Muchas situaciones frecuentes en el ámbito industrial y la vida cotidiana, están gobernadas por la dinámica interfacial de películas líquidas. El flujo de fluidos en medios porosos (procesos de recuperación asistida de petróleo) y problemas asociados con flujos biológicos (cierre de vías aéreas pulmonares), son algunos ejemplos de dichas situaciones. Parte de los fenómenos que ocurren en la pequeña escala de estos problemas, se pueden analizar considerando la inestabilidad de una película anular axisimétrica depositada sobre la pared interna de un tubo capilar.

La inestabilidad de Rayleigh es un proceso que provoca el crecimiento de perturbaciones sobre la película, ya que se generan gradientes de presión en el líquido como consecuencia de las tensiones actuantes en la interfase. De esta forma, la diferencia o salto de presión normal la interfase se compensa por la tensión superficial y la curvatura de la superficie, y los esfuerzos tangenciales por las tensiones de Marangoni que aparecen si hay tensioactivos presentes (surfactantes). A partir de un espesor de película crítico, perturbaciones inestables determinan que el sistema evolucione hacia estructuras más estables como puentes o lentes líquidos. Es un hecho ampliamente conocido, que los surfactantes tienen un efecto estabilizante porque reducen la velocidad de crecimiento de las perturbaciones y el tiempo de formación de puentes, que aquí llamaremos *tiempos de cierre*.

Desde los estudios teóricos iniciales de Rayleigh (Rayleigh, 1879, 1892), se ha avanzado considerablemente en la comprensión del fenómeno y una herramienta que ha mostrado gran utilidad es la simulación numérica. Los modelos de simulación siguieron una evolución lógica, comenzando desde las ecuaciones evolutivas unidimensionales (1D) (Hammond, 1983; Gauglitz y Radke, 1988; Johnson et al., 1991; Halpern y Grotberg, 1993) hasta modelos más completos (2D) que permitieron profundizar el conocimiento del flujo (Kwak y Pozrikidis, 2001). Este flujo se vuelve particularmente complejo en presencia de surfactantes, debido al acoplamiento entre el transporte de masa y cantidad de movimiento.

Este último aspecto fue tratado en trabajos previos de los autores, donde se utilizaron modelos 2D para calcular los tiempos de cierre para líquidos puros y conteniendo surfactantes (Campana et al., 2002, 2004). Estos trabajos mostraron que las predicciones que los modelos 1D son menos precisas cuando se consideran tensioactivos; además, se consideró por primera vez el efecto que tiene la solubilidad del surfactante en los tiempos de cierre, dado que en todos los trabajos previos se había considerado al surfactante como insoluble (Campana y Saita, 2006).

Siguiendo el enfoque adoptado por otros autores, nuestro modelo utilizó una cinética muy simplificada para la adsorción de surfactante, que resulta en una ecuación de estado lineal. Esto limita la validez de los resultados a casos donde las concentraciones de surfactante son muy bajas y las moléculas se comportan en forma ideal. El objetivo de este trabajo es extender las capacidades de nuestro modelo 2D, introduciendo una cinética y ecuación de estado más complejas. Esto no solo permitirá considerar concentraciones más elevadas de surfactante e interacciones entre las moléculas de soluto, sino que se podrá establecer el rango de validez de la aproximación lineal.

Como en los modelos previos, se plantean las ecuaciones de Navier-Stokes y el transporte interfacial de surfactante, pero considerando ahora una cinética de Frumkin para la adsorción/desorción de tensioactivo en la interfase. Aunque en trabajos previos (Campana y Saita, 2004, 2006) se ha mostrado que el efecto de la solubilidad del surfactante puede ser importante, dependiendo del valor de los parámetros, este estudio se enfocará sólo al caso de un surfactante insoluble.

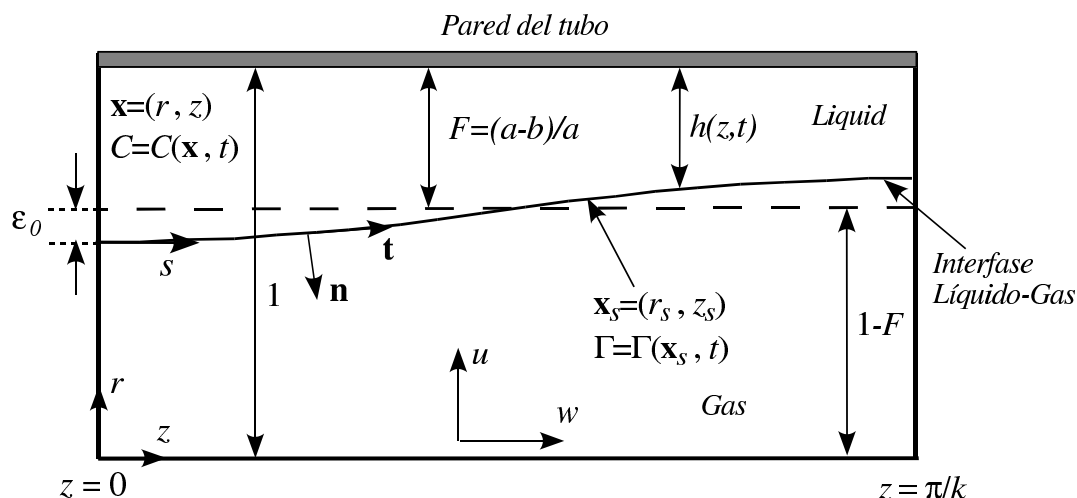


Figura 1: Representación esquemática del dominio de flujo, donde se presentan las variables y magnitudes en su forma adimensional.

El modelo se resuelve utilizando una estrategia computacional eficiente, discretizando las ecuaciones con el método de elementos finitos y parametrizando la interfase con la técnica de los spines; esto permite encontrar la posición de dicha frontera libre junto con el resto de las variables (velocidad, presión y concentración de surfactante).

En la siguiente sección se desarrolla el modelo físico matemático propuesto para el estudio del problema y luego se procede a la presentación y discusión de los resultados.

## 2. ECUACIONES DEL MODELO

Como se mencionó en la introducción, el objetivo consiste en el modelado del proceso de desestabilización de una película líquida, 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 que la interfase se encuentra afectada por una perturbación sinusoidal de longitud de onda  $\lambda$  sobre su posición inicial uniforme. 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 interfase 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  $\mathbf{x}_s = (1 - h(z, t), z_s) = (r_s, z_s)$ .

A continuación se presentan por separado las ecuaciones utilizadas para la solución del problema fluidodinámico y para el problema de transferencia de masa, que finalmente quedan acoplados debido a los efectos elásticos del surfactante.

## 2.1. Problema fluidodinámico

Dado que el fluido se considera newtoniano con densidad  $\rho$  y viscosidad  $\mu$  constantes, su movimiento está gobernado por las ecuaciones de continuidad y cantidad de movimiento

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

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

En la ec. 2, la velocidad del fluido  $\mathbf{v}$  (con componente radial  $u$  y axial  $w$ ) y la velocidad de las coordenadas  $(\dot{\mathbf{x}})^a$  con respecto al sistema de referencia fijo  $(r, z)$  están escaladas según  $(V = \sigma_{ref} F^3 / \mu)$ ; la presión  $p$  ha sido adimensionalizada con  $(\sigma_{ref} / a)$ , mientras que para el tensor de tensiones  $\mathbf{T}$  se ha utilizado  $(\sigma_{ref} F^3 / a)$ . En las expresiones anteriores,  $\sigma_{ref}$  representa una tensión superficial constante característica que se definirá más adelante.

Los dos parámetros adimensionales que aparecen en la ec. 2 son el número de Reynolds modificado  $Re = \rho V a / \mu = (\rho a \sigma_{ref} F^3 / \mu^2)$  y el número capilar  $Ca = V \mu / \sigma_{ref} = F^3$ .

Puesto que la forma de la interfase  $h(z, t)$  -y por lo tanto del dominio- es una incógnita, se completa el sistema de ecuaciones estableciendo que la interfase constituye una superficie material; esto se puede formalizar mediante la imposición de la siguiente condición cinemática

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

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  $\epsilon_0$  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 axial en los planos  $z = 0$  y  $z = \pi/k$ . 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 expresión para el vector esfuerzo ( $\mathbf{t}_{(n)} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}$ ). Para encontrar esta expresión se supone que la interfase es Newtoniana (ver [Edwards et al. \(1991\)](#)), 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

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T} = \frac{1}{Ca} [\sigma \kappa \mathbf{n} + \nabla_s \sigma] \quad (5)$$

<sup>a</sup>Este término aparece porque se ha utilizado una formulación ALE del movimiento, dado que la interfase se desplaza y cambia la forma del dominio durante la evolución.

donde  $\kappa$  representa la suma de las curvaturas axial y azimutal ( $\kappa = 2H$ , siendo  $H$  la curvatura media). El vector  $\nabla_s$  representa el operador gradiente superficial, mediante el cual se calculan variaciones de una propiedad sobre la interfase en las direcciones o coordenadas superficiales  $(\theta, s)$ ;  $s$  es el parámetro longitud de arco que se mide en la dirección del vector tangente  $\mathbf{t}$ , mientras que  $\theta$  es la coordenada azimutal perpendicular al plano  $r - z$  (ver Fig. 1). No obstante, gracias a las hipótesis de simetría axial se tiene que  $\nabla_s(\cdot) = d(\cdot)/dst$ . En la ec. 5,  $\sigma = \sigma(s)$  es la tensión superficial adimensional (la cual ha sido adimensionalizada con  $\sigma_{ref}$ ) y varía localmente con la posición, debido a su dependencia con la concentración local de surfactante.

## 2.2. Transporte de surfactante

Como se adelantó en la introducción, en este trabajo se considerará que el surfactante es insoluble; sin embargo, el modelo se planteará de manera más general, considerando también el caso en que el surfactante puede intercambiarse con la fase, que se mantiene a una concentración constante. Para esto, se requiere de una descripción del transporte de soluto en la interfase y del flujo de adsorción/desorción con la fase, si lo hubiera.

De acuerdo con los trabajos de Edwards et al. (1991) y Wong et al. (1996), la ecuación de balance de masa de una especie sobre una interfase móvil, adopta la siguiente forma

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t}\right)_{\mathbf{x}_s} - \dot{\mathbf{x}}_s \cdot \nabla_s \Gamma + v_{(n)} \Gamma (\nabla_s \cdot \mathbf{n}) + \nabla_s \cdot (\mathbf{v}_s \Gamma) - \frac{1}{Pe_s} \nabla_s^2 \Gamma = j_n \quad (6)$$

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 (o punto) con respecto al sistema de referencia fijo  $(r, z)$ . También, en la ec. 6 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  $v_{(n)} = (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})_s$  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  $D_s$  el coeficiente de difusividad (constante) del surfactante en la interfase. La expresión 6 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 ( $v_{(n)} \Gamma (\nabla_s \cdot \mathbf{n})$ ), la difusión superficial de surfactante ( $1/Pe_s \nabla_s^2 \Gamma$ ) y el flujo de adsorción/desorción entre la fase y la interfase ( $j_n$ ). En la ec. 6,  $Pe_s = Va/D_s = F^3 \sigma_{ref} a / (D_s \mu)$  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. Lo expresado indica que la condición inicial para la ec. 6 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, la superficie interfacial se puede tratar como una línea y por lo tanto las circunferencias perimetrales colapsan en dos puntos ubicados en los extremos y cuyas coordenadas interfaciales son  $s = 0$  ( $z = 0$ ) y  $s = s_f$  ( $z = \pi/k$ ). Para que se verifique la simetría en los extremos, se debe imponer allí que tanto el flujo convectivo como difusivo de surfactante sean nulos (Campana y Saita, 2006).

Presentadas las condiciones iniciales y de contorno para el balance de masa en la interfase, aún resta establecer la forma que tomará el flujo de adsorción/desorción entre la fase y la interfase  $j_n$ . Para ello, se expresa el flujo normal de surfactante entre la fase e interfase en términos de la velocidad de adsorción local de soluto  $\phi_s^*$ .

Para condiciones límite cercanas al equilibrio, Borwanker y Wasan propusieron la siguiente expresión para la velocidad cinética de un surfactante con comportamiento tipo Frumkin para

la adsorción (ver Edwards et al. (1991) y Chang y Franses (1995))

$$\phi_s^* = e^{A/2(\Gamma^*/\Gamma_\infty)^2} \left[ k_a/\Gamma_\infty C_s^*(\Gamma_\infty - \Gamma^*) - k_d \Gamma^* e^{-A(\Gamma^*/\Gamma_\infty)} \right] \quad (7)$$

En la ec. 7,  $\Gamma_\infty$  representa la concentración máxima de surfactante que puede adsorber la interfase (concentración de saturación),  $C_s^*$  es la concentración de surfactante en la subsuperficie,<sup>b</sup> mientras que  $k_a = [m/s]$  y  $k_d = [1/s]$  son las constantes dinámicas de adsorción y desorción, respectivamente. Por último, el parámetro de interacción  $A$  es una medida del grado de no-idealidad de la solución y se explicará más adelante. En el equilibrio, la adsorción/desorción o intercambio neto de surfactante entre la fase e interfase es nulo y por lo tanto  $\phi_s^* = 0$ ; de esta forma, la ec. 7 se reduce a la conocida isoterma de Frumkin

$$K_F C_s^* = \frac{\Gamma^*}{\Gamma_\infty - \Gamma^*} e^{-A\Gamma^*/\Gamma_\infty} \quad (8)$$

y la constante de equilibrio  $K_F$  se relaciona con las dinámicas mediante  $K_F = k_a/(k_d \Gamma_\infty)$ . Si no existe interacción molecular,  $A = 0$ , se dice que la interfase es ideal y las ecs. 7 y 8 toman la forma de una cinética de Langmuir-Hinshelwood e isoterma de Langmuir, respectivamente. Cabe destacar, sin embargo, que las constantes de adsorción y desorción y la concentración de saturación  $\Gamma_\infty$  son, en general, diferentes entre las cinéticas de Frumkin (F) y Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Si se define la concentración adimensional de la subsuperficie como  $C_s = C_s^*/C_0$  -con  $C_0$  la concentración inicial de la fase en equilibrio con  $\Gamma_0$  - igualando la ec. 7 al flujo de adsorción/desorción ( $j_n^* = \phi_s^*$ ) y adimensionalizando todas las variables con las escalas ya definidas, se obtiene

$$j_n = \alpha La e^{A/2(\Gamma/\tilde{\Gamma}_\infty)^2} \left[ C_s(\tilde{\Gamma}_\infty - \Gamma) - \Gamma/La e^{-A(\Gamma/\tilde{\Gamma}_\infty)} \right] \quad (9)$$

La ec. 9 contiene tres nuevos parámetros adimensionales;<sup>c</sup> un parámetro de adsorción,  $\alpha = k_d a/V$ , que es una relación entre las escalas de tiempo del flujo y la desorción (ver Jensen y Grotberg (1993)) y el número de Langmuir  $La = k_a C_0/(\Gamma_\infty k_d)$ , que relaciona las velocidades del adsorción y desorción de surfactante. El producto  $\alpha La = a k_a C_0/(\Gamma_\infty V)$ , que representa un *parámetro de adsorción efectivo*, se conoce como número de Hatta. El parámetro restante,  $\tilde{\Gamma}_\infty = \Gamma_\infty/\Gamma_0$ , será siempre mayor a la unidad y es una medida de la cantidad inicial de surfactante alojado en la interface; dado que cuando este parámetro incrementa el surfactante se diluye, se lo denominará *parámetro de dilución* (su inversa es la saturación o “coverage” interfacial). Es importante notar que aunque en la ec. 9 aparecen cuatro parámetros, solamente tres de ellos son independientes; si se considera el estado inicial de equilibrio, donde  $\Gamma = C_s = 1$  según la adimensionalización, la ec. 8 establece que

$$La = \frac{e^{-A/\tilde{\Gamma}_\infty}}{\tilde{\Gamma}_\infty - 1} \quad (10)$$

quedando relacionados los valores de  $La$  y  $\tilde{\Gamma}_\infty$  en forma unívoca, para un  $A$  dado.

Para concentraciones de surfactante alejadas de los valores de saturación ( $\Gamma^* \ll \Gamma_\infty \Rightarrow \tilde{\Gamma}_\infty \gg \Gamma$ ), la ec. 9 se puede linealizar como

$$j_n^L = \alpha \left[ C_s La \tilde{\Gamma}_\infty - \Gamma \right] \quad (11)$$

<sup>b</sup>Se denomina *subsuperficie* a la región de la fase lindante o en contacto con la interfase.

<sup>c</sup>El parámetro  $A$  permanece inalterado con respecto a la ec. 7.

y dado que la ec. 10 asegura que  $La \sim 1/\tilde{\Gamma}_\infty$ , la ec. 11 recupera la forma de la cinética lineal utilizada en trabajos previos (Campana y Saita, 2004, 2006).

### 2.3. Ecuación de estado

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

$$d\sigma^* = -R_g T \Gamma^* d[\ln C_s^*] = -R_g T \Gamma^* \frac{1}{C_s^*} dC_s^* \quad (12)$$

donde  $R_g$  es la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. Luego, se asume que existe un equilibrio local entre las concentraciones  $C_s^*$  y  $\Gamma^*$  tal que se considera válida, en forma instantánea, la isoterma 8. Por ello, eliminando  $C_s^*$  entre las ecs. 8 y 12 e integrando la expresión resultante entre los estados  $(\sigma_{ref}, \Gamma_{ref})$  y  $(\sigma^*, \Gamma^*)$ , se obtiene la ecuación de estado de la interfase para la isoterma de Frumkin

$$\sigma^* = \sigma_{ref} + R_g T \Gamma_\infty \left[ \ln \left( \frac{\Gamma_\infty - \Gamma^*}{\Gamma_\infty - \Gamma_{ref}} \right) + \frac{A}{2\Gamma_\infty^2} (\Gamma^{*2} - \Gamma_{ref}^2) \right] \quad (13)$$

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  $\Gamma_0$ . La forma adimensional de la ec. 13 queda entonces

$$\sigma = 1 + \beta \tilde{\Gamma}_\infty \left[ \ln \left( \frac{\tilde{\Gamma}_\infty - \Gamma}{\tilde{\Gamma}_\infty - 1} \right) + \frac{A}{2\tilde{\Gamma}_\infty^2} (\Gamma^2 - 1) \right] \quad (14)$$

siendo el parámetro  $\beta = R_g T \Gamma_0 / \sigma_0$  el número elástico, tal como se lo definió al trabajar con la ecuación de estado lineal (Campana et al., 2004; Campana y Saita, 2006). De nuevo, si se considera una interfase ideal,  $A = 0$ , se recupera la ecuación de estado correspondiente a una isoterma de Langmuir.

Para el análisis de los resultados, será útil comprender como se relaciona la ecuación de estado 14 con su versión linealizada. Realizando una expansión de la ec. 14 en series de Taylor alrededor del equilibrio ( $\Gamma = 1$ ), se obtiene

$$\begin{aligned} \sigma^L &\cong 1 + (\partial\sigma/\partial\Gamma)_{\Gamma=1} (\Gamma - 1) \\ \sigma^L &\cong 1 - E_0/\sigma_0 (\Gamma - 1) \end{aligned} \quad (15)$$

Al pasar de la primera a la segunda forma en 15, se ha utilizado la definición

$$E_0 \stackrel{\text{def}}{=} - \left( \frac{\partial\sigma^*}{\partial \ln \Gamma^*} \right)_{\Gamma^*=\Gamma_0} \quad (16)$$

donde  $E_0$  se conoce como *elasticidad de Gibbs* del surfactante y a partir de ella se puede definir un parámetro elástico adimensional equivalente como  $E = E_0/\sigma_0$ . Este parámetro mide la intensidad del efecto elástico del surfactante alrededor del equilibrio y su expresión, de acuerdo a la ecuación de estado 14, es

$$E = - \left( \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma} \right)_{\Gamma=1} = \beta \tilde{\Gamma}_\infty [1/(\tilde{\Gamma}_\infty - 1) - A/\tilde{\Gamma}_\infty^2] \quad (17)$$

Nótese que el parámetro  $E$  depende, además de  $\beta$ , de la dilución de surfactante  $\tilde{\Gamma}_\infty$ . Las tensiones de Marangoni son producidas por los gradientes de tensión superficial, que a su vez se originan en los gradientes de concentración de surfactante; esto es

$$T_{ns} = 1/Ca(\nabla_s \sigma \cdot \mathbf{t}) = -\beta \tilde{\Gamma}_\infty / Ca \left[ 1/(\tilde{\Gamma}_\infty - \Gamma) - A\Gamma/\tilde{\Gamma}_\infty^2 \right] (d\Gamma/ds) \quad (18)$$

Nótese que evaluando esta expresión alrededor del equilibrio, las tensiones de Marangoni se pueden expresar como

$$T_{ns}^{eq} = 1/Ca(\nabla_s \sigma \cdot \mathbf{t})_{\Gamma=1} = -E/Ca (d\Gamma/ds)_{\Gamma=1} \quad (19)$$

La ecuación de estado 15 solo es válida para muy pequeñas desviaciones de concentración alrededor del equilibrio  $\Gamma = 1$ ; si además de esta hipótesis se consideran bajas concentraciones de surfactante,  $\tilde{\Gamma}_\infty \gg 1$  y puesto que  $A \sim O(1)$ , de la ec. 17 se tiene que  $E \cong \beta$ . Esto significa que la elasticidad del surfactante dependerá sólo del parámetro  $\beta$ , al igual que cuando se trabajó con ecuaciones de estado lineales (Campana et al., 2002, 2004; Campana y Saita, 2004, 2006). De aquí en adelante, cuando se especifique que un resultado fue obtenido mediante la aproximación o ecuación de estado lineal, se entenderá que se ha utilizado la ec. 15 con  $E = \beta$ ; es decir, considerando bajas concentraciones de surfactante.

Habiendo representado la tensión superficial en función de la concentración de surfactante, el modelo queda completo y ahora se puede resolver para encontrar las incógnitas  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ ,  $p(\mathbf{x}, t)$ ,  $\Gamma(\mathbf{x}_s, t)$  y  $\mathbf{x}_s(t)$  o la posición de la interfase, a partir de la cual se determina 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. Las 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 (funciones bicuadráticas), 4 nodos de presión (funciones bilineales) y la interfase se parametrizó mediante la técnica de los spines (Kistler y Scriven, 1982), utilizando una especialización unidimensional (3 nodos) de las funciones bicuadráticas de interpolación en la fase. Esta misma especialización se aplicó para interpolar la concentración interfacial de surfactante.

La 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-Basfoth 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:  $(\mathbf{v}; p; h_i; \Gamma)$ . La técnica numérica es bien conocida y ha sido descrita con detalle en trabajos previos (Giavedoni, 1995; Campana et al., 2004; Campana y Saita, 2006).

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. 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. También se verificó que la masa total de surfactante no experimentara variaciones superiores al 0,1 % a lo largo de toda la simulación.

El código computacional se escribió en Fortran y se construyó utilizando las estructuras de datos y procedimientos de la biblioteca PETSc (Balay et al., 1998); 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

### 4.1. Elección del caso de referencia

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de surfactantes en concentraciones moderadas y altas sobre el problema de inestabilidad de Rayleigh, que previamente se resolvió para el caso de soluciones muy diluidas (con una aproximación lineal para la relación  $\sigma = \sigma(\Gamma)$ ). Como se mencionó, esta última aproximación pierde validez cuando las concentraciones de surfactante se vuelven importantes. Por ello, se ha elegido un caso de referencia (CR) que involucra concentraciones interfaciales de surfactante más altas que las consideradas en trabajos previos (Campana y Saita, 2004, 2006). En la Tabla 1 se detalla el rango de valores usual para las magnitudes físicoquímicas y geométricas, junto con el valor elegido para cada una. Luego, en la Tabla 2 aparecen los valores calculados y elegidos para cada uno de los parámetros que definen el CR.

Nótese que el valor de  $C_0$  se encuentra cerca del mínimo, mientras que las constantes de adsorción y desorción indican una gran afinidad del tensioactivo por la interface. De esta forma se intenta representar el caso de un surfactante poco soluble, que aún encontrándose en bajas concentraciones en la fase, produce una concentración interfacial de equilibrio ( $\Gamma_0 = 2,5 \times 10^{-6}$ ) cercana al valor de saturación ( $\Gamma_\infty = 5 \times 10^{-6}$ ). En trabajos previos -donde se consideraron soluciones diluidas- se trabajó con  $\Gamma_0 = 2,5 \times 10^{-7}$  (un orden de magnitud menor que la actual). De acuerdo con esto, los valores del parámetro de dilución que corresponden con una solución diluida y concentrada son aproximadamente  $\tilde{\Gamma}_\infty = 20$  y 2, respectivamente. Los parámetros elegidos indican que el surfactante es muy poco soluble en la fase y por lo tanto se lo considerará insoluble ( $\alpha = 0$ ).

A continuación se analizará brevemente el comportamiento de la ecuación de estado, para ayudar a la posterior comprensión de los resultados y luego se procederá a evaluar los tiempos de cierre en función de los parámetros introducidos por la nueva aproximación ( $\tilde{\Gamma}_\infty$ ,  $A$ ). El parámetro elástico  $\beta$  se modificará en el rango  $0,01 < \beta < 1$ , para evaluar también su influencia sobre los resultados.

### 4.2. Comportamiento de la ecuación de estado

En la Fig. 2 se muestran gráficos para ilustrar el comportamiento de la ecuación de estado; se ha tomado  $\beta = 0,01$ , mientras que se ha modificado el parámetro de no-idealidad y la dilución. También se ha incluido la ecuación de estado lineal para comparar las desviaciones causadas por los efectos no lineales. Si se considera primero el caso de una interfase ideal ( $A = 0$ ), se advierte que para una solución diluida (Fig. 2-a) la ecuación lineal constituye una aproximación razonable aún para valores de concentración interfacial bastante alejados del equilibrio. Para soluciones más concentradas (Fig. 2-(b) y (c)) en cambio, las desviaciones de la linealidad son mayores, sobre todo cuando  $\Gamma > 1$ . Es importante destacar que aunque las variaciones de la tensión superficial -con respecto a la ecuación lineal- son menores a 0,01 en todos los casos, su

Magnitud	Rango de valores	Valor elegido
$\Gamma_\infty$ [ $mol/m^2$ ]	$[10^{-6} - 10^{-5}]$	$5 \times 10^{-6}$
$C_0$ [ $mol/m^3$ ]	$[10^{-2} - 200]$	$10^{-2}$
$k_a$ [ $m/s$ ]	$[10^{-8} - 1]$	$2,5 \times 10^{-3}$
$k_d$ [ $1/s$ ]	$[1 - 180]$	5
$A$	$[-2 - 2]$	0
$\Gamma_0 = \Gamma_\infty La / (1 + La)$ [ $mol/m^2$ ]	...	$2,5 \times 10^{-6}$
$D_s$ [ $m^2/s$ ]	$[10^{-10} - 10^{-8}]$	$10^{-9}$
$T$ [ $^\circ K$ ]	...	300
$\sigma_{ref}$ [ $N/m$ ]	$[15 - 75] \times 10^{-3}$	$40 \times 10^{-3}$
$\mu$ [ $Pa \cdot s$ ]	$[10^{-3} - 0,1]$	$10^{-2}$
$a$ [ $m$ ]	$[10^{-4} - 10^{-3}]$	$5 \times 10^{-4}$
$\rho$ [ $Kg/m^3$ ]	$[800 - 1400]$	1100

Tabla 1: Rango usual de las magnitudes que intervienen en el problema y valor elegido para definir el Caso de Referencia.

Parámetro	Valores calculado y usado
$F = (a - b)/a$	0,18
$Re = \rho \sigma_0 a F^3 / \mu^2$	$1,28 \sim 1$
$Ca = F^3$	$5,8 \times 10^{-3}$
$\alpha = ak_d \mu / (\sigma_0 F^3)$	$0,107 \sim 0$
$\tilde{\Gamma}_\infty$	$2 \sim 2,5$
$A$	0
$Pe_s = \sigma_0 a F^3 / (\mu D_s)$	$11664 \sim 10^4$
$\beta = R_g T \Gamma_0 / \sigma_0$	$0,15 \sim 0,1$
$k^{max} = 2\pi a / \lambda$	0,8537

Tabla 2: Valores de los parámetros que establecen el caso de referencia (CR).

efecto en la inestabilidad será importante como se verá luego.

Cuando el parámetro  $A > 0$  la interacción molecular es cohesiva, mientras que si  $A < 0$  es repulsiva; su efecto se puede comprender mejor en términos de la presión superficial  $\Pi^* = \sigma_p - \sigma^*$ , donde  $\sigma_p$  indica la tensión de la interface limpia (líquido puro). La magnitud  $\Pi^*$  representa el trabajo por unidad de área necesario para comprimir la monocapa de moléculas de surfactantes y así acomodar más tensioactivo en la interfase, de manera que la tensión superficial cambie de  $\sigma_p$  a  $\sigma^*$ . Si además definimos  $\Pi_0^* = \sigma_p - \sigma_0$  como el trabajo necesario para que la interfase alcance la tensión superficial de equilibrio  $\sigma_0$  (correspondiente a la concentración  $\Gamma_0$ ), podemos definir una presión superficial diferencial adimensional como  $\Pi_d = \Pi - \Pi_0 = 1 - \sigma$ . Luego,  $\Pi_d$  representa al trabajo necesario para alterar la tensión superficial de la interfase desde el valor de equilibrio a uno nuevo:  $\Pi_d > 0$  indica que se debe realizar un trabajo por encima de  $\Pi_0$  y viceversa cuando  $\Pi_d < 0$ .

Luego, si las moléculas se repelen entre sí ( $A < 0$ ), costará más trabajo acomodar nuevas moléculas de soluto ( $\Pi_d > 0$ ) y por lo tanto  $\sigma$  será menor que para el caso sin interacción (ver Fig. 2 para  $\Gamma > 1$ ). Con el mismo razonamiento, si la interacción es cohesiva  $A > 0$ , será más fácil comprimir la monocapa y por lo tanto  $\sigma$  será mayor que para el caso ideal. Un análisis similar se puede elaborar para el caso donde  $\Gamma < 1$ , considerando esta vez que  $\Pi_d < 0$  como consecuencia que el trabajo es entregado desde la interfase al medio, al descomprimirse la monocapa. De esta forma, las interacciones repulsivas resultarán en un mayor trabajo aportado por la interfase ( $\sigma$  mayor que en el caso ideal), y viceversa para las interacciones cohesivas.

El efecto molecular repulsivo, determina que la pendiente de la ecuación de estado ( $|\partial\sigma/\partial\Gamma|$ ) alrededor del equilibrio sea mayor que para cualquiera de los otros casos; puesto que dicha pendiente está relacionada con el efecto elástico del surfactante (ver ec. 17), se puede ver que la interacción molecular repulsiva resultará en un tensioactivo más potente.

#### 4.3. Tiempos de cierre en función de la dilución, no-idealidad de la interfase y del parámetro elástico

La Fig. 3 muestra una evolución interfacial típica, para los parámetros elegidos en este trabajo. La película de fluido uniforme evoluciona desde la perturbación inicial, hasta que se produce el puente líquido en  $z = 0$ , que interrumpe la continuidad de la fase gaseosa. Aquí 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  $z = 0$  iguala el radio del tubo.

Como ya se mostró previamente (Campana y Saita, 2006), el surfactante no afecta las sucesivas configuraciones que adopta la interfase durante el proceso, sino la escala de tiempo del mismo. Por ello, fue posible encontrar instantes de tiempo donde la forma de la interfase es prácticamente coincidente, para todas las simulaciones que se realizaron aquí. La Fig. 3 muestra la sucesión de configuraciones interfaciales -denotadas como (a) hasta (e)- que se tomaron como patrón, para evaluar en forma comparativa las variables interfaciales que se presentarán más adelante.

La Fig. 4 agrupa los tiempos de cierre calculados con el modelo, al variar la dilución interfacial y el parámetro de no-idealidad, fijando el parámetro elástico en  $\beta = 0,01$ . También se ha incluido el valor de  $t_c$  para una interfase con trazas de surfactante ( $\tilde{\Gamma}_\infty \rightarrow \infty$ ) y dado que en este caso la ecuación de estado se reduce a su versión lineal,  $t_c$  no depende de los parámetros variados. Para comprender como estos parámetros producen la variación mostrada en los tiempos de cierre, se examinarán la concentración interfacial  $\Gamma$ , la tensión superficial  $\sigma$ , la magnitud de la velocidad tangencial en la interfase  $V_s = \mathbf{v}_s \cdot \mathbf{t}$  y las tensiones tangenciales o de Marangoni  $T_{ns}$ . También se recurrió al estudio de los diferentes términos del balance de masa en la interfase

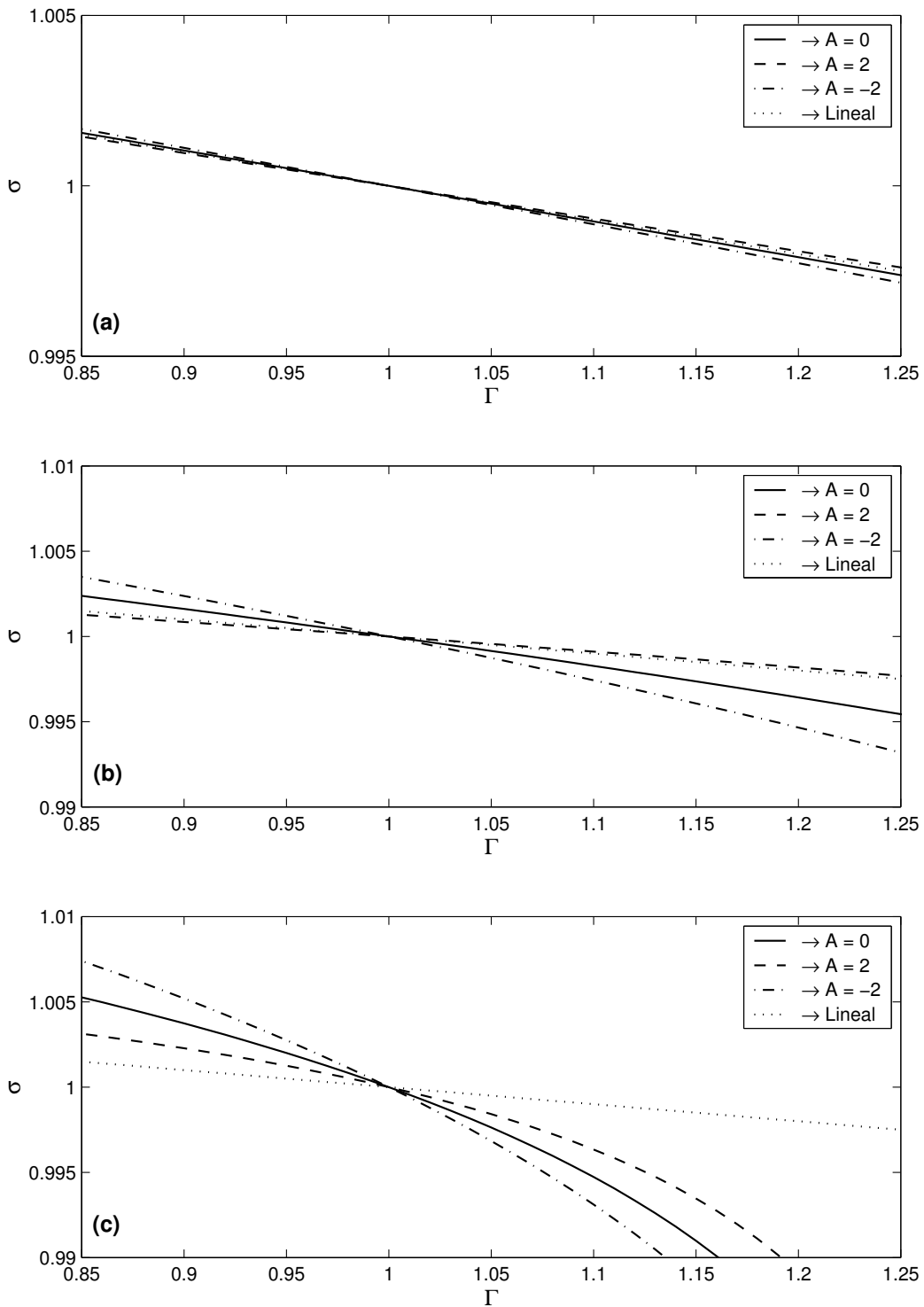


Figura 2: Gráficos de la ecuación de estado representada por la expresión 14 para  $\beta = 0,01$ ; (a)  $\tilde{\Gamma}_\infty = 25$ , (b)  $\tilde{\Gamma}_\infty = 2,5$  y (c)  $\tilde{\Gamma}_\infty = 1,3$ . También se muestra la versión lineal (ec. 15) para  $\beta = 0,01$ .

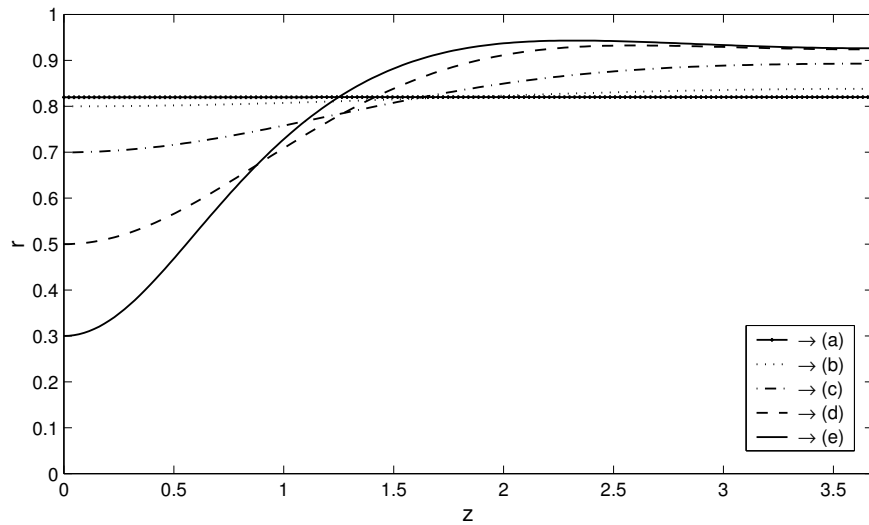


Figura 3: Distintas posiciones que adopta la interfase durante la evolución inestable, para todos los casos incluidos en este trabajo.

(ver sección “Transporte de surfactante”), para ayudar a entender el acoplamiento que existe entre los procesos de transporte de cantidad de movimiento y de surfactante. No obstante estos resultados no se mostrarán aquí por brevedad.

En primer lugar, considérese el caso de una interfase ideal ( $A = 0$ ); las Figs. 5 a 7 muestran las variables interfaciales mencionadas para las cinco configuraciones patrón (ver Fig. 3), cuando disminuye el grado de dilución (reducción de  $\tilde{\Gamma}_\infty$ ). Obsérvese que la velocidad tangencial toma valores predominantemente negativos para  $\tilde{\Gamma}_\infty = 25$ , la magnitud de ellos se reduce para  $\tilde{\Gamma}_\infty = 2,5$  y luego toma valores predominantemente positivos para  $\tilde{\Gamma}_\infty = 1,3$ , excepto por algunas regiones y en las etapas finales de la inestabilidad. Puesto que el vector tangente tiene dirección positiva según se muestra en la Fig. 1 (para  $z$  crecientes), esto indica que el fluido sobre y cerca de la interfase se desplaza en el sentido del flujo en la fase para  $\tilde{\Gamma}_\infty = 25$ . Para  $\tilde{\Gamma}_\infty = 2,5$  también, pero en forma más lenta que el caso previo; luego, para  $\tilde{\Gamma}_\infty = 1,3$  y para la mayor parte del tiempo, el líquido sobre y cerca de la interfase fluye en dirección contraria. La reducción en magnitud -y cambio de dirección- de la velocidad tangencial, es el mecanismo responsable del retardo en el cierre del capilar (incremento en los  $t_c$ ) respecto a una situación sin surfactante; esto ocurre porque disminuye el caudal de líquido desplazado hacia el lóbulo principal ( $z = 0$ ). Dicho fenómeno ha sido explicado con más detalle en trabajos previos y no se repetirá aquí, aunque es importante mencionar que la magnitud del retardo está ligada a los valores de  $V_s$  y  $T_{ns}$ : mientras más grandes sean las tensiones de Marangoni que se oponen al flujo de líquido hacia el lóbulo principal, menor será el caudal de líquido desplazado hacia allí y por lo tanto mayor el retardo en el cierre.<sup>d</sup> En las Figs. 5 a 7 se aprecia que las tensiones tangenciales positivas  $T_{ns}$  (dirigidas en el sentido del vector tangente) incrementan su magnitud con la disminución de  $\tilde{\Gamma}_\infty$ . Si se integran dichas tensiones sobre el área interfacial, se obtiene la fuerza tangencial; esto es

$$F_T = \int_A T_{ns} dA = 2\pi \int_0^{s_f} T_{ns} r_s ds \quad (20)$$

<sup>d</sup>Para una interfase sin surfactante, el tiempo de cierre es  $t_c = 43,51$ .

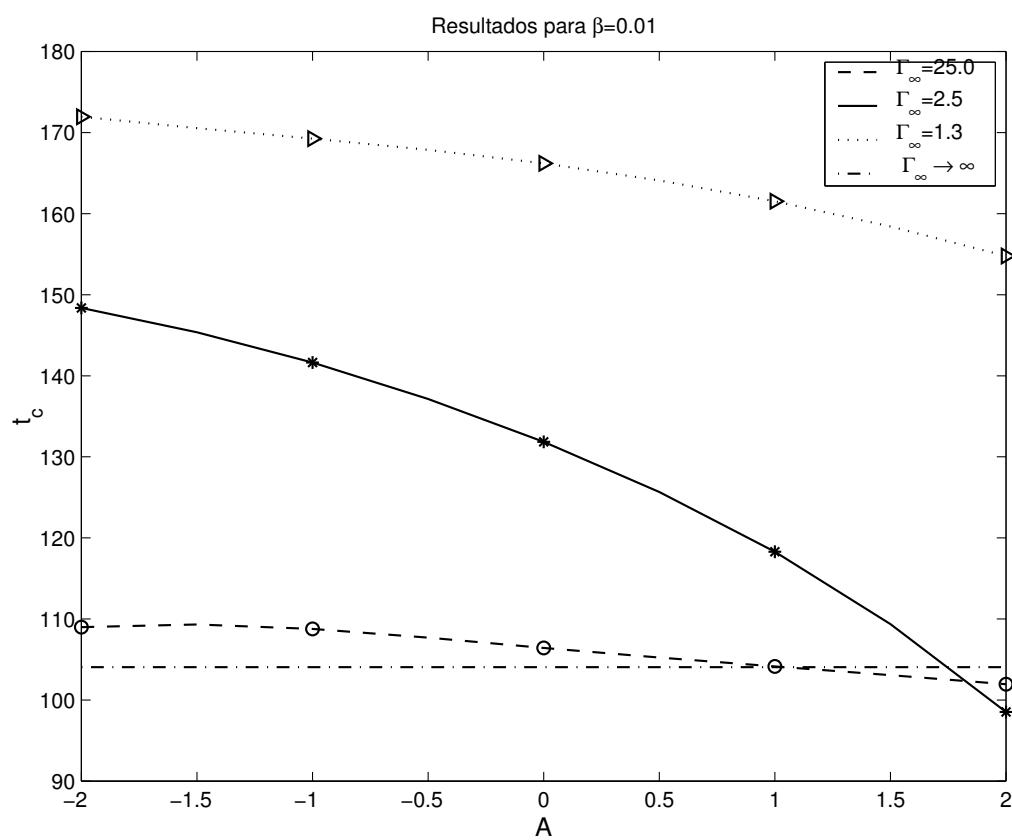


Figura 4: Tiempos de cierre en función de la dilución inicial y no-idealidad de la interfase, para el CR con  $\beta = 0,01$ . El tiempo de cierre obtenido con la ecuación de estado lineal es  $t_c = 104,06$ .

Instante Temporal	$\tilde{\Gamma}_\infty$		
	25	2.5	1.3
(a)	$6 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
(b)	2,11	2,35	2,57
(c)	9,88	10,90	11,61
(d)	16,62	17,84	18,45
(e)	24,12	29,01	37,15

Tabla 3: Fuerza tangencial resultante, como consecuencia de las tensiones de Marangoni, en función de la dilución.

En la Tabla 3 se muestra el valor que toma la fuerza tangencial  $F_T$  a medida que varía la dilución, para las respectivas configuraciones interfaciales (a) hasta (e). Allí se puede ver claramente que, para cada configuración interfacial, a medida que incrementa la concentración inicial de surfactante crece la fuerza tangencial  $F_T$  (ver ec. 20) que produce el retardo en el cierre.

Las Figs. 5 a 7 muestran un incremento notable de las tensiones tangenciales con la reducción de la dilución de surfactante. Dichas tensiones son consecuencia de los gradientes de tensión superficial y por ende de los gradientes de concentración interfacial  $\Gamma$ . Como se puede apreciar en las Figuras, la concentración  $\Gamma$  se ve alterada significativamente; para entender su variación, se analizaron los diferentes mecanismos de transporte de surfactante que actúan en la interfase: convección normal, convección tangencial, difusión y adsorción/desorción.

Para todas las situaciones exploradas, se observó que los efectos de la difusión son prácticamente despreciables frente al resto. Además, como el surfactante se considera insoluble ( $\alpha = 0$ ), la adsorción/desorción es idénticamente nula en todos los casos. La convección normal es un mecanismo que contribuye al aumento de concentración por reducción del área interfacial (en regiones donde disminuye el radio) y a la dilución por incremento del área (en zonas donde el radio se aumenta). Por ello, durante toda la evolución la convección normal contribuye a concentrar soluto en la zona del lóbulo principal (entorno de  $z = 0$ ) y a diluirlo en la región del lóbulo secundario (entorno de  $z = z_f$ ). Por lo tanto y de acuerdo a lo expresado hasta aquí, el único término del balance de masa que puede producir las diferencias observadas en la distribución de  $\Gamma$  entre los diferentes casos, es la convección tangencial. Este mecanismo está directamente asociado a la magnitud y signo (dirección) de la velocidad tangencial en la interfase  $V_s$ .

Para elevadas diluciones ( $\tilde{\Gamma}_\infty = 25$ ), la Fig. 5 muestra que la velocidad tangencial es negativa para casi todos los instantes y en todo el dominio; por ende y salvo para el instante (d), contribuye de manera sinérgica con la convección normal al aumento de concentración alrededor de  $z = 0$ , transportando soluto desde la región cercana a  $z = z_f$ . Esto permite que  $\Gamma$  aumente en forma notable sobre el lóbulo principal y se reduzca sobre el lóbulo secundario. Al reducir la dilución a  $\tilde{\Gamma}_\infty = 2,5$ , la Fig. 6 indica que la velocidad tangencial tiene el mismo comportamiento que en el caso previo, pero la magnitud de  $V_s$  se ha reducido. Por lo tanto, el soluto es transportado en menor cantidad hacia el lóbulo principal y por ello, la concentración se aparta menos del equilibrio. Al reducir la dilución a  $\tilde{\Gamma}_\infty = 1,3$  (ver Fig. 7), el mecanismo cambia por completo; dado que  $V_s$  es predominantemente positiva durante la mayor parte de la evolución, la convección tangencial actúa en forma contraria a la convección normal sobre la región del lóbulo principal, atenuando en forma notable el incremento de concentración. Por ello,  $\Gamma$  experimenta variaciones menores en todo el dominio, cuando se la compara con los dos

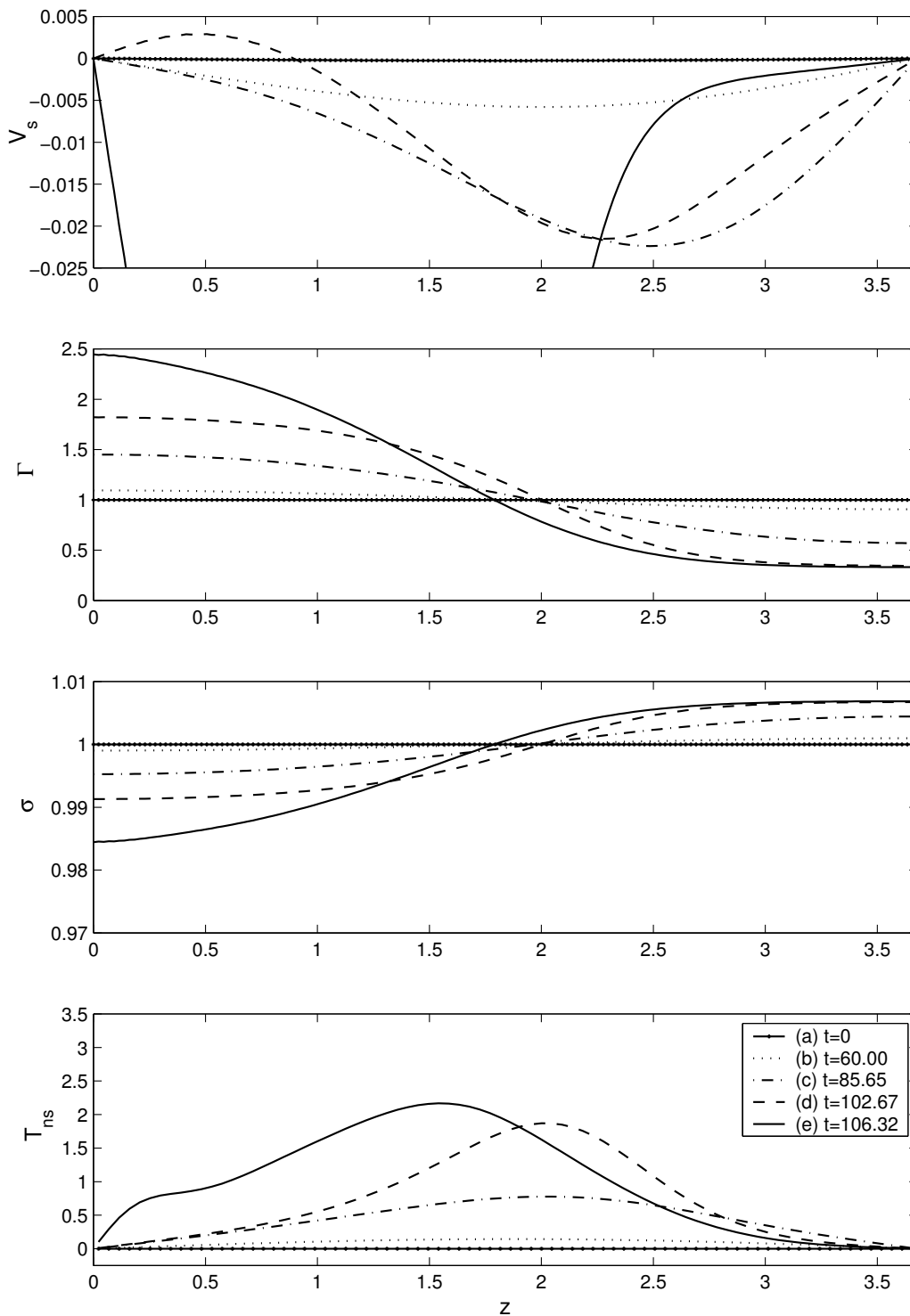


Figura 5: Variables interfaciales para el CR con  $\tilde{\Gamma}_\infty = 25,0$ , para los instantes de tiempo en que la interfase adopta la forma correspondiente mostrada en la Fig. 3.



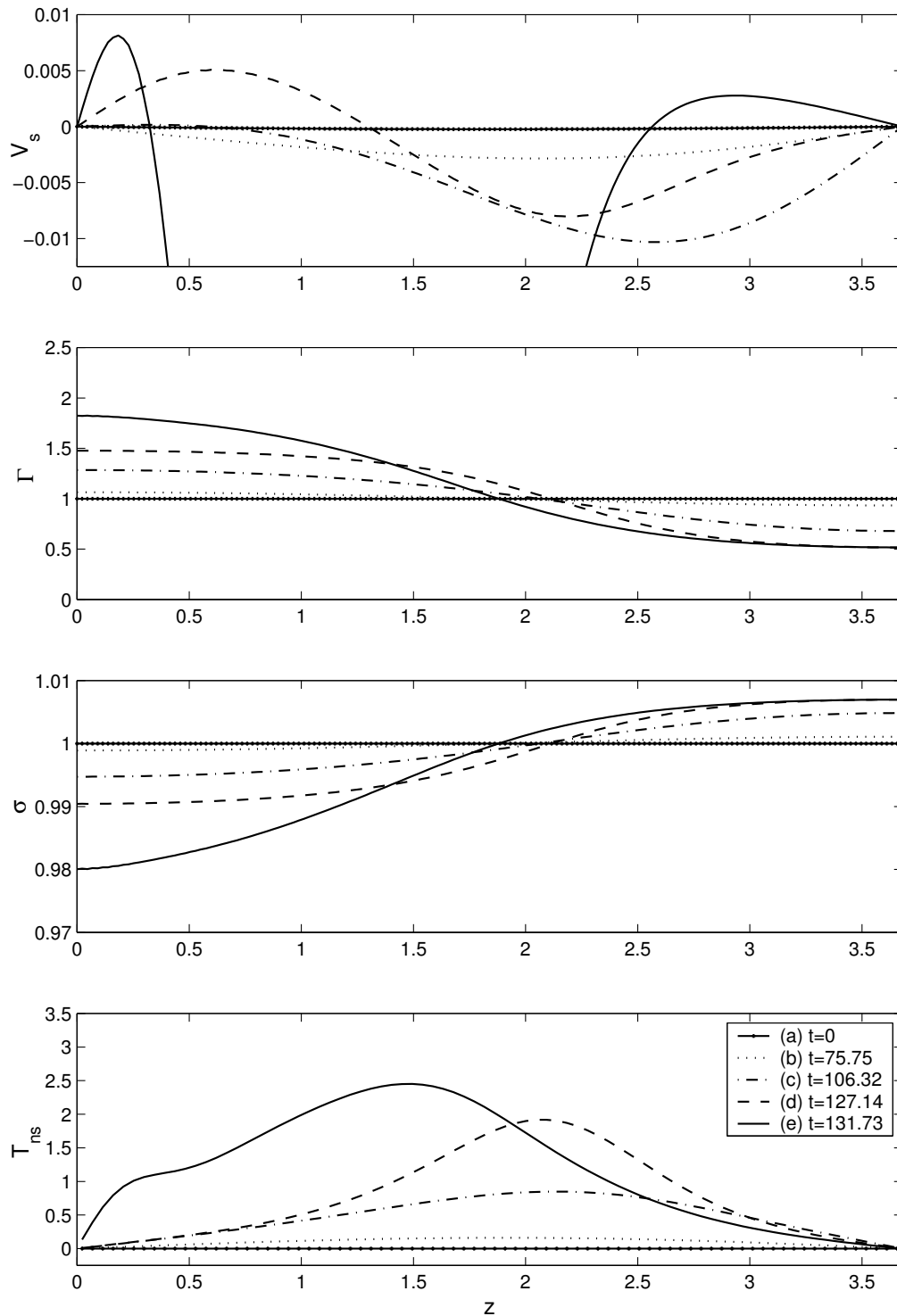


Figura 6: Como en la Fig. 5, pero con  $\tilde{\Gamma}_\infty = 2,5$ .

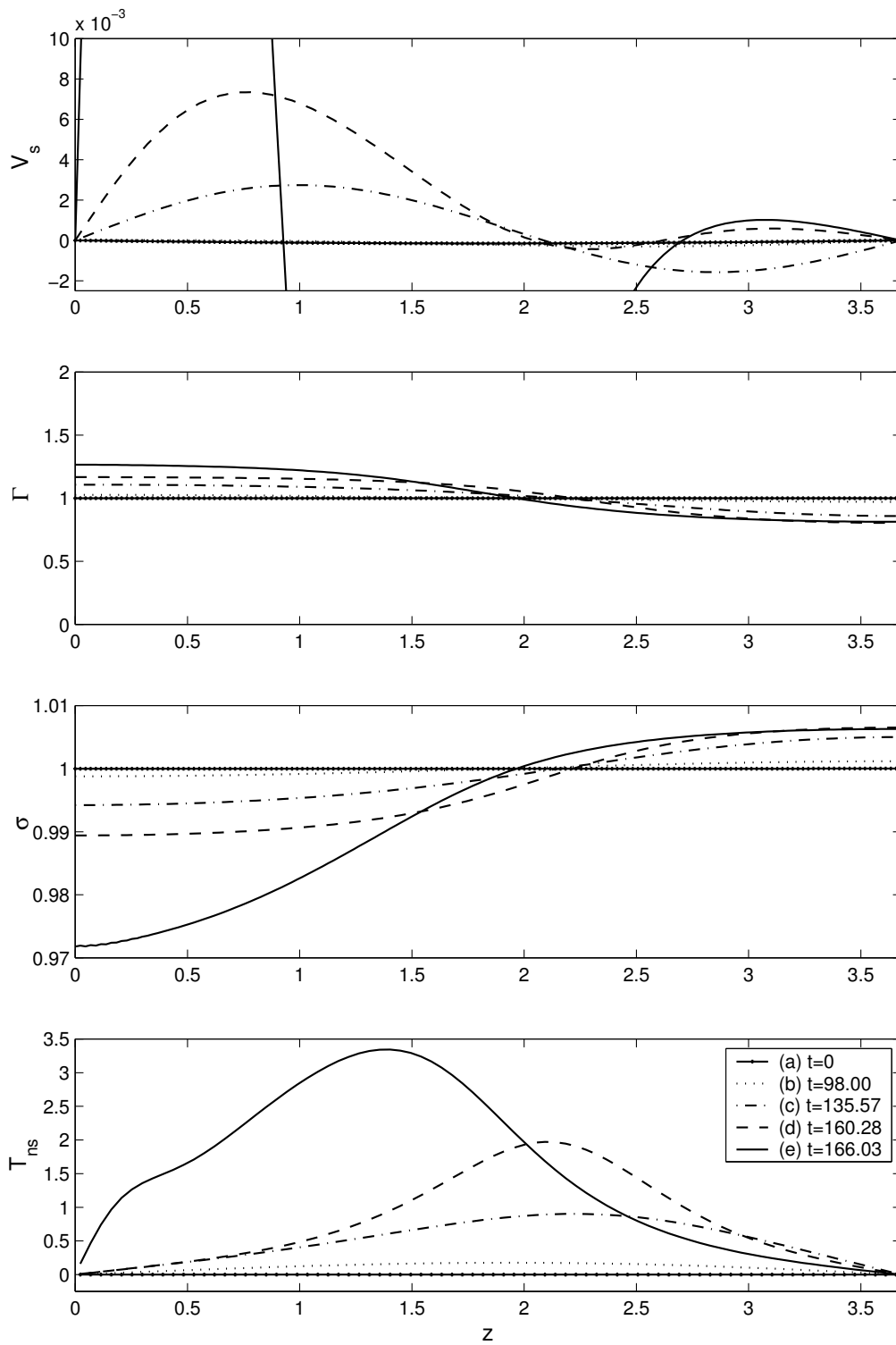


Figura 7: Como en la Fig. 5, pero con  $\tilde{\Gamma}_\infty = 1,3$ .

Instante Temporal	A		
	-2	0	2
(a)	$1,1 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$
(b)	2,48	2,35	1,98
(c)	11,28	10,90	9,64
(d)	18,06	17,84	17,14
(e)	29,35	29,01	31,66

Tabla 4: Fuerza tangencial resultante, como consecuencia de las tensiones de Marangoni, en función de la no-idealidad de la interfase. En todos los casos se ha tomado  $\tilde{\Gamma}_\infty = 2,5$ .

casos anteriores.

En resumen, el análisis anterior muestra que a medida que se reduce la dilución  $\tilde{\Gamma}_\infty$ , la velocidad tangencial disminuye su magnitud -o incluso invierte su sentido- con respecto al flujo en la fase y la concentración interfacial se mantiene más cerca del equilibrio en toda la superficie. Es muy importante destacar que aunque las variaciones de  $\Gamma$  -y sus gradientes ( $d\Gamma/ds$ )- son más moderadas cuando baja  $\tilde{\Gamma}_\infty$ , la elasticidad de Gibbs crece (ver Fig. 2) y el efecto neto es un incremento de las tensiones de Marangoni (ver ecs. 18 y 19) que intentan restablecer el equilibrio de concentración mediante la convección tangencial.

Ahora, para analizar el efecto de la no-idealidad de la interfase, retórnese a la Fig. 4; en ella se puede ver que si la interacción molecular es repulsiva ( $A < 0$ ) se elevan los tiempos de cierre con respecto al caso ideal ( $A = 0$ ), y disminuyen cuando la interacción es cohesiva ( $A > 0$ ). De acuerdo al análisis efectuado al variar el parámetro  $\tilde{\Gamma}_\infty$ , el incremento en  $t_c$  -cuando  $A < 0$ - tiene que estar relacionado con una disminución del flujo de líquido hacia el lóbulo principal, situación que se puede inferir a través del comportamiento de la velocidad tangencial en la interfase. Para corroborar esto, se examinaron las variables interfaciales -no mostradas por brevedad- para  $\tilde{\Gamma}_\infty = 2,5$  pero con  $A = -2$  y  $2$  y se compararon esas gráficas con la Fig. 6. El análisis indica que una interacción molecular repulsiva ( $A = -2$ ) reduce la magnitud de la velocidad tangencial en la dirección del flujo, mientras que para el caso de una interfase cohesiva ( $A = 2$ ) la magnitud de  $V_s$  -también en la dirección del flujo- aumenta. Como se mostró antes, estas variaciones de velocidad tienen que estar relacionadas con las tensiones de Marangoni y con la fuerza tangencial que estas provocan. En la Tabla 4, se presentan resultados similares a los de la Tabla 3, pero esta vez cambiando el parámetro  $A$ . Aquí se puede ver que, efectivamente, para la situación donde se produce la menor fuerza tangencial -interacción cohesiva o  $A = 2$ - durante la mayor parte de la evolución, le corresponde el menor tiempo de cierre. Nótese que para el último instante de tiempo mostrado (e) la situación se revierte y  $F_T$  es mayor en este caso que para el resto. Sin embargo, en esta etapa de la evolución ya se ha disparado el cierre del capilar, la velocidad de crecimiento de la interfase se eleva en forma dramática y el efecto de las tensiones tangenciales ya no es efectivo para producir retardo. La mayor parte de este retardo se produce en las etapas previas, donde las velocidades interfaciales son menores y el lapso de tiempo sobre el que efectivamente actúan las tensiones tangenciales, mucho mayor.

Una característica interesante de los tiempos de cierre asociada con el tipo de interacción molecular (ver Fig. 4), es que  $t_c$  incrementa en forma monótonica al reducir la dilución cuando  $A \leq 1$ , mientras que para  $A > 1$  el comportamiento es no-monotónico: al bajar  $\tilde{\Gamma}_\infty$  primero se reducen los tiempos de cierre y luego aumentan. Puesto que, como se ha analizado hasta ahora,

Instante Temporal	$\tilde{\Gamma}_\infty$		
	25	2.5	1.3
(a)	$5,6 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-2}$
(b)	2,06	1,98	2,50
(c)	9,65	9,64	11,46
(d)	16,28	17,14	18,62
(e)	23,23	31,66	39,41

Tabla 5: Fuerza tangencial resultante, como consecuencia de las tensiones de Marangoni, en función de la dilución y para  $A = 2$ .

$\tilde{\Gamma}_\infty$	$E$
$\infty$	0,01
25	0,0096
2,5	0,0087
1,3	0,0279

Tabla 6: Valores de la elasticidad de Gibbs en función de  $\tilde{\Gamma}_\infty$ , para  $A = 2$ .

el retardo es causado por las tensiones tangenciales, ellas deberían experimentar una variación no-monotónica acorde. Recurriendo una vez más a la magnitud macroscópica  $F_T$  para evaluar el efecto de las tensiones tangenciales, en la Tabla 5 se incluye su valor para los instantes temporales patrón (a) hasta (e),  $A = 2$  y para los tres valores explorados de  $\tilde{\Gamma}_\infty$ . En esta Tabla se aprecia que para los instantes temporales (a) hasta (c), la fuerza tangencial ejercida por las tensiones de Marangoni es levemente mayor para  $\tilde{\Gamma}_\infty = 25$  frente a 2,5; esto implica que el flujo está experimentando un efecto de retardo mayor para el primer caso, durante un lapso de tiempo de aproximadamente 80 % de  $t_c$ . Esto se comprobó examinando en forma comparativa la velocidad tangencial para los casos con  $\tilde{\Gamma}_\infty = 25$  y 2,5, notando que efectivamente las tensiones tangenciales producen un mayor retardo en el flujo hacia el lóbulo principal. Este análisis permitió corroborar, con base en los mismos argumentos usados previamente, el hecho que el tiempo de cierre para un surfactante fuertemente cohesivo disminuye al reducir -en cierto rango- la dilución del mismo.

Cabe destacar que el comportamiento no-monotónico de los tiempos de cierre con la reducción de la dilución para  $A > 1$ , se debe a la naturaleza no lineal de la ecuación de estado, que determina que la elasticidad de Gibbs (ec. 17) varíe de manera acorde con lo observado en los resultados previos. En la Tabla 6 se muestran valores de la elasticidad de Gibbs para  $A = 2$  y diferentes valores de  $\tilde{\Gamma}_\infty$ , para  $\beta = 0,01$ . Allí se puede comprobar que la elasticidad de Gibbs disminuye -en valor absoluto- al reducir la dilución desde  $\tilde{\Gamma}_\infty \rightarrow \infty$  a 2,5, para luego volver a aumentar para  $\tilde{\Gamma}_\infty = 1,3$ . Este resultado sugiere que es posible inferir el comportamiento que tendrán los tiempos de cierre, a partir del análisis de la elasticidad de Gibbs.

Una vez explorado el efecto de la dilución y la no idealidad de la interfase sobre los tiempos de cierre, con un valor constante del parámetro elástico ( $\beta = 0,01$ ), se obtuvieron resultados similares para el valor correspondiente al CR ( $\beta = 0,1$ ). La Fig. 8, de manera similar a la Fig. 4, muestra los  $t_c$  calculados para el CR, al variar  $\tilde{\Gamma}_\infty$  y  $A$ . Analizando comparativamente ambas gráficas, rápidamente se observa que el comportamiento de los  $t_c$  con la variación de estos parámetros coincide para ambos valores de  $\beta$ ; no obstante, los cambios son mucho más

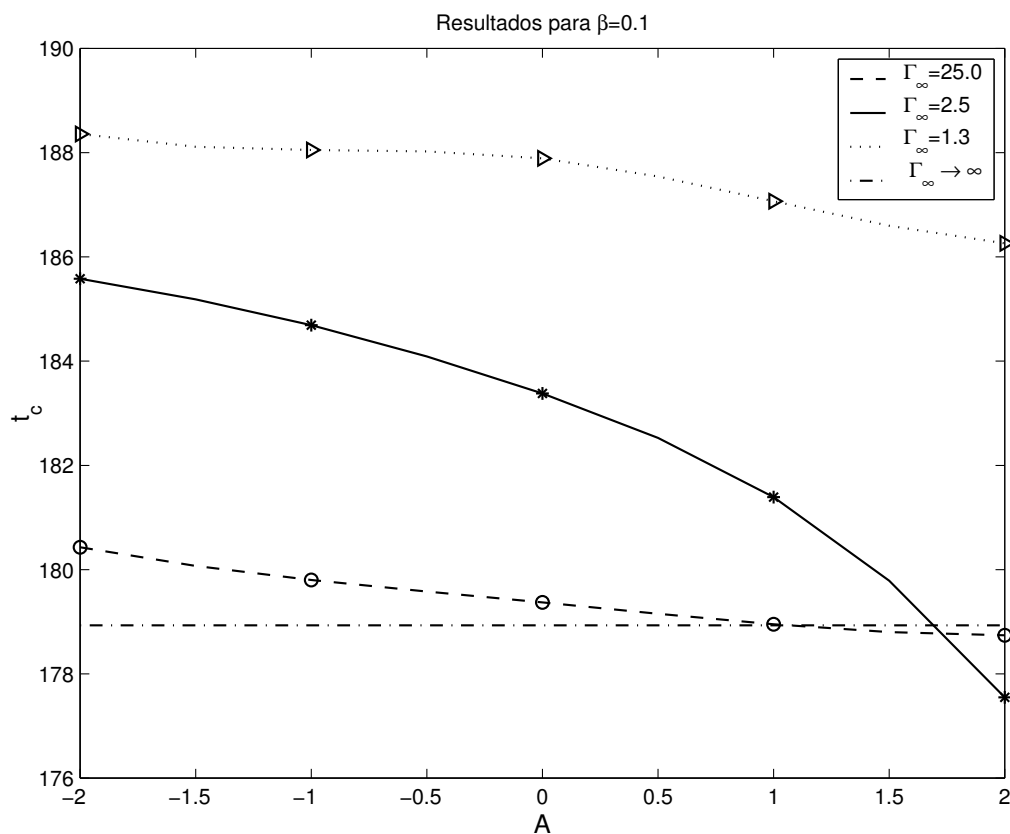


Figura 8: Tiempos de cierre en función de la dilución inicial y no-idealidad de la interfase, para el CR. Utilizando la ecuación de estado lineal, el tiempo de cierre es  $t_c = 178,93$ .

moderados que los observados para  $\beta = 0,01$ . En las Tablas 7 y 8 se muestran los valores de los tiempos de cierre graficados en las Figs. 8 y 4. En ambas Tablas, la última columna de la derecha muestra los porcentajes de variación de  $t_c$ , tomados entre  $\tilde{\Gamma}_\infty = 2,5$  y el caso lineal (o  $\tilde{\Gamma}_\infty \rightarrow \infty$ ), en función de  $A$ ; en la última fila, las diferencias porcentuales están tomadas entre el tiempo de cierre para  $A = 0$  -con  $\tilde{\Gamma}_\infty$  correspondiente- y el caso lineal. Observando los porcentajes, es evidente que cuando  $\beta = 0,1$ , la variación de los tiempos de cierre con la dilución y la no-idealidad de la interfase es apreciable, pero no demasiado significativa. Cuando  $\beta = 0,01$ , en cambio, las diferencias crecen notablemente y se vuelven muy importantes. Para corroborar esta tendencia, también se obtuvieron los  $t_c$  para  $\beta = 1$  y se comprobó que las máximas diferencias en los tiempos de cierre, comparados con la aproximación lineal, no superaron el 1% cuando se exploraron los mismos valores de  $\tilde{\Gamma}_\infty$  y  $A$  que en las Tablas 7 y 8.

Lo mencionado en el párrafo anterior representa un resultado sorprendente, pero lógico: para valores elevados del parámetro elástico  $\beta$  -surfactante potente- la dinámica del sistema puede ser adecuadamente descrita mediante una ecuación de estado lineal. Para explicar este comportamiento, recuérdese lo mencionado al examinar las variables interfaciales: cuanto mayor es el efecto elástico del surfactante, mayores son las tensiones de Marangoni que se generan, las cuales tienen un efecto sobre el flujo que contribuye a mantener una mayor uniformidad en la concentración interfacial. Luego, mientras más cerca se encuentre la concentración interfacial de su valor de equilibrio, menor será la influencia de los términos no lineales en la ecuación de estado y por ende mejor será la aproximación lineal.

A	$\tilde{\Gamma}_\infty$			Dif. (%)
	25	2,5	1,3	
-2	180,43	<b>185,58</b>	188,36	3,6
-1	179,80	<b>184,69</b>	188,05	3,1
0	<b>179,37</b>	<b>183,38</b>	<b>187,89</b>	2,4
1	178,95	<b>181,39</b>	187,07	1,3
2	178,74	<b>177,55</b>	186,26	-0,8
Dif. (%)	0,24	2,4	4,7	

Tabla 7: Tiempos de cierre en función de  $A$  y  $\tilde{\Gamma}_\infty$  para el CR ( $\beta = 0,1$ ). Las diferencias porcentuales están calculadas entre los tiempos marcados en negrita y  $t_c = 178,93$ , que corresponde al caso lineal.

A	$\tilde{\Gamma}_\infty$			Dif. (%)
	25	2,5	1,3	
-2	110,80	<b>148,36</b>	171,95	29,8
-1	108,77	<b>141,64</b>	169,25	26,5
0	<b>106,43</b>	<b>131,85</b>	<b>166,20</b>	21,1
1	104,14	<b>118,30</b>	161,52	12,0
2	101,96	<b>98,54</b>	154,78	-5,6
Dif. (%)	2,2	21,1	37,4	

Tabla 8: Tiempos de cierre en función de  $A$  y  $\tilde{\Gamma}_\infty$  para  $\beta = 0,01$ . Las diferencias porcentuales están calculadas entre los tiempos marcados en negrita y  $t_c = 104,06$ , que corresponde al caso lineal.

#### 4.4. Conclusiones

En este trabajo se ha examinado la influencia de surfactantes sobre la evolución inestable de una película depositada sobre la pared interna de un capilar, hasta la formación del puente líquido (cierre). Con el objetivo de extender los resultados de trabajos previos, en los cuales se supusieron muy bajas concentraciones de surfactante, aquí se consideraron concentraciones mayores y comportamiento interfacial no-ideal (con interacciones moleculares). Para ello, se reemplazaron la cinética y ecuación de estado lineales -usadas previamente- por sus contrapartes de Frumkin y se exploró cómo se ven afectadas las variables interfaciales y los mecanismos de transporte de soluto en la interfase, cuando varían la dilución, la interacción molecular y el parámetro elástico del surfactante.

Para todos los valores del parámetro elástico analizados ( $0,01 < \beta < 1$ ), se encontró el mismo tipo de comportamiento de los tiempos de cierre ante cambios en la dilución e interacción molecular del surfactante. Cuando las moléculas de surfactante interactúan de manera repulsiva, y a dilución constante, crecen los tiempos de cierre frente al caso de moléculas sin interacción. Lo contrario ocurre cuando las moléculas interactúan en forma cohesiva, es decir, bajan los tiempos de cierre. El porcentaje de cambio con la interacción molecular varía dependiendo de la dilución, siendo leve para altas diluciones, aumentando para diluciones moderadas y luego disminuyendo nuevamente para muy elevadas concentraciones de tensioactivo.

En general, al aumentar la concentración -para un dado valor de  $A$ - se eleva el tiempo de cierre, pero si la interacción molecular es cohesiva e importante ( $A > 1$ ) se evidencia un comportamiento no monotónico: los tiempos de cierre disminuyen al reducir la dilución y luego crecen.

Aunque el comportamiento es el mismo, como ya se expresó, la variación relativa de los tiempos de cierre con la dilución y la interacción molecular disminuye a medida que se eleva el parámetro elástico. Para  $\beta$  elevados, los cambios en los tiempos de cierre con los parámetros mencionados son tan bajos que se pueden considerar despreciables. En estos casos, basta con utilizar una aproximación lineal para la ecuación de estado, que sólo involucra a  $\beta$  como parámetro.

Para finalizar, este estudio sugiere que el efecto de los surfactantes sobre el tiempo de cierre en capilares se podría pensar conceptualmente de la siguiente forma. Los surfactantes potentes ( $\beta$  elevados) producen cambios importantes en el tiempo de cierre con respecto a una interfase limpia, pero el tiempo de cierre casi no depende de la concentración en que se encuentre ni del carácter de la interacción molecular. En este caso, dado que el tiempo de cierre depende casi con exclusividad de  $\beta$ , la utilización de una cinética y ecuación de estado lineal dará muy buenos resultados. Para surfactantes más débiles, por el contrario, se producen alteraciones significativas de los tiempos de cierre tanto con la concentración como con la interacción molecular. En este último caso, dado que la validez de la aproximación lineal es cuestionable, se debería utilizar una cinética y ecuación de estado que tengan en cuenta los efectos de la concentración y la interacción molecular.

#### REFERENCIAS

- S. Balay, W. D. Gropp, L. C. McInnes, y B. F. Smith. PETSc home page. <http://www.mcs.anl.gov/petsc>, 1998.
- D. Campana, J. Di Paolo, C. M. Corvalán, y 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.

- D. Campana y F. A. Saita. Efecto de la solubilidad de un surfactante sobre el proceso de inestabilidad de Rayleigh en capilares cilíndricos. In *Mecánica Computacional*, volume XXIII, pages 1587–1611. AMCA, 2004.
- D. M. Campana, J. Di Paolo, y F. A. Saita. A 2-D model of Rayleigh instability in capillary tubes. Surfactant effects. *Int. J. Multiphase Flow*, 30(5):431–454, 2004.
- D. M. Campana y F. A. Saita. Numerical analysis of the Rayleigh instability in capillary tubes: The influence of surfactant solubility. *Phys. Fluids*, 18(2):022104 (16p., in press), 2006.
- 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 A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 100:1–45, 1995.
- D. A. Edwards, H. Brenner, y D. T. Wasan. *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Series in Chemical Engineering. Butterworth-Heinemann, 1991.
- P. A. Gauglitz y C. J. Radke. An extended evolution equation for liquid film breakup in cylindrical capillaries. *Chem. Eng. Sci.*, 43:1457–1465, 1988.
- 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.
- D. Halpern y 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.
- P. S. Hammond. Nonlinear adjustment of a thin annular film of viscous fluid surrounding a thread of another within a circular cylindrical pipe. *J. Fluid Mech.*, 137:363, 1983.
- O. E. Jensen y J. B. Grotberg. The spreading of the heat or soluble surfactant along a thin liquid film. *Phys. Fluid A*, 5:58–68, 1993.
- M. Johnson, R. D. Kamm, L. W. Ho, A. Shapiro, y T. J. Pedley. The nonlinear growth of surface tension driven instabilities of a thin annular film. *J. Fluid Mech.*, 223:141–156, 1991.
- S. F. Kistler y L. E. Scriven. *Coating flow computations*. Computational Analysis of Polymer Processing. Applied Science Publishers, Londres, 1982.
- S. Kwak y 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.
- Lord Rayleigh. On the capillary phenomena in jets. Appendix I. *Proc. Roy. Soc.*, 29(A):71, 1879.
- Lord Rayleigh. On the instability of a cylinder of viscous liquid under capillary force. *Phil. Mag.*, 34:145, 1892.
- H. Wong, D. Rumschitzki, y C. Maldarelli. On the surfactant mass balance at a deforming fluid interface. *Phys. Fluid*, 8:3203–3204, 1996.