



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

Estudio numérico de la dinámica de
surfactantes en sistemas bifásicos

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Ingeniero Químico

P R E S E N T A N

Moisés Espíndola Aparicio
Rocío Ramírez Padilla

DIRECTOR: Dr. Marco Antonio Reyes Huesca
ASESOR: Dr. Enrique Geffroy Aguilar



CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/ 086/17

ASUNTO: Asignación de Jurado

Alumno (a): Espíndola Aparicio Moisés

PRESENTE

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	M. EN E. GENARO ALTAMIRANO GARCÍA
VOCAL	DR. MARCO ANTONIO REYES HUESCA
SECRETARIO	M. EN I. ESTEBAN MINOR PÉREZ
SUPLENTE	DR. ENRIQUE GEFFROY AGUILAR
SUPLENTE	DR. EDTSON EMILIO HERRERA VALENCIA

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México D.F. a 08 de Marzo de 2017.

JEFA DE CARRERA


I.Q. DOMINGA ORTÍZ BAUPISTA





UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/ 092/17

ASUNTO: Asignación de Jurado

Alumno (a): Ramírez Padilla Rocío

PRESENTE

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	M. EN E. GENARO ALTAMIRANO GARCÍA
VOCAL	DR. MARCO ANTONIO REYES HUESCA
SECRETARIO	M. EN I. ESTEBAN MINOR PÉREZ
SUPLENTE	DR. ENRIQUE GEFFROY AGUILAR
SUPLENTE	DR. EDTSON EMILIO HERRERA VALENCIA

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México D.F. a 08 de Marzo de 2017.

JEFA DE CARRERA


I.Q. DOMINGA ORTÍZ-BAUTISTA



Agradecimientos

Dedico unas líneas de esta tesis para agradecer a todas las personas que estuvieron presentes de forma directa o indirecta para que yo pudiera llegar hasta aquí.

Agradezco a la **UNAM**, mi universidad por tantos años de conocimientos, enseñanzas y vivencias que tuve el placer de disfrutar dentro de sus instalaciones, además de todas esas personas tan singulares que me acompañaron a lo largo de mi formación.

Al **IIM** particularmente al **Dr. Marco Reyes** y al **Dr. Enrique Geffroy** por la dirección y revisión del trabajo de tesis, además de su generosidad, apoyo y enseñanzas. Sin olvidar a todos los colegas y amigos de laboratorio de Reología Óptica.

A mi **familia** por su apoyo y paciencia, además que estuvieron presentes a lo largo de mi evolución y desarrollo académico.

A mis mejores amigos, casi hermanos **Julio C.** y **Erik E.** por su inigualable confianza y amistad que desde hace años ha sido un cimiento en mi formación como persona.

A **Rocío R.** por su valiosa amistad, su infinita paciencia, apoyo y por esas extensas y memorables conversaciones que jamás olvidare. *“En esta tesis ambos vertimos lo mejor (por ahora) de nuestros conocimientos, nuestra esencia de estudiantes para lograr crear el mejor y más memorable trabajo hasta ahora en nuestra vida académica”*

–Ramírez R., 2017–

A mis compañeros de la facultad **Miriam C.** y **Rodrigo G.** por su paciencia, compañía, además de las locuras, las salidas y singulares momentos que hicieron de la carrera una gran experiencia.

Sin olvidar a **Ana P.** que por su apoyo y valiosos consejos lograron sacar lo mejor de mí académicamente y como ser humano.

Agradezco a la **Universidad Nacional Autónoma de México** por brindarme un espacio en sus aulas e instituciones. Desde mi estancia en el **Colegio de Ciencias y Humanidades** hasta la **Facultad de Estudios Superiores Zaragoza**, he tenido la oportunidad de adquirir las mejores experiencias de mi vida, académica y personalmente; y de quien ahora obtengo un segundo reconocimiento a mi constancia y empeño en los estudios.

También les agradezco infinitamente al **Dr. Enrique Geffroy Aguilar** y al **Dr. Marco Antonio Reyes Huesca** por los consejos, tiempo y apoyo invertidos en la elaboración de ésta de tesis y por todo el conocimiento que compartieron conmigo y mi compañero. También a todos los integrantes del laboratorio de **"Reología Óptica"** del **Instituto de Investigaciones en Materiales**, por su ayuda, paciencia y compañerismo.

Agradezco a mi compañero **Moisés Espíndola Aparicio**, que siempre ha compartido conmigo la pena y la gloria de la vida universitaria, y con quien he tenido el honor de elaborar este proyecto. Por ser un excepcional compañero de clase, un hábil y paciente maestro y sobre todo un maravilloso amigo.

Y por último agradezco a todos aquellos grupos de amigos que a lo largo de mi estancia en la UNAM me cobijaron creando los más bellos y únicos recuerdos: **"La familia Chinchilla"**, **"Los peluchones"** y **"Los Roys"**.

Dedicatorias

A mis padres **Rigoberto Ramírez** y **Candelaria Padilla**, y a mi pequeño hermano **Ricardo**. Por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de la vida y en mi educación para alcanzar un logro más, gracias a su paciencia y dedicación.

A mis amigos, **Oscar Hernández**, **Janette Del Rio**, **Herandy Juárez**, **Ximena Carrillo**, **Dalia Mendoza**, **Ricardo Velázquez**, **Ana Bautista**, **Erick Soto** y **Moisés Espíndola**. Quienes siempre me apoyan moralmente en los momentos difíciles, me impulsan a ser mejor y nunca darme por vencida.

ABSTRACT

Using the phase field method, we have developed a work of thesis through numerical experimentation, based on a phenomenological description by parameter variation on biphasic systems with surfactant under static and dynamic conditions. This was for finding fundamental interactions that the surfactant has on these problems. We also have quantified microstructure deformation in the drops that make up these biphasic systems by decreasing the interfacial tension between phases and consequences that this has on macroscopic properties.

RESUMEN

Usando el método de campo se desarrolló un trabajo de tesis mediante experimentación numérica, el cual se fundamenta en una descripción fenomenológica por variación de parámetros en sistemas bifásicos en presencia de surfactante a condiciones estáticas y dinámicas. Lo anterior con el fin de determinar e interpretar interacciones fundamentales que el surfactante provoca en la física de estos problemas. Además de cuantificar la deformación de la microestructura de las gotas que conforman un sistema bifásico por disminuciones de tensión interfacial entre las fases y las consecuencias que esto tiene en las propiedades macroscópicas.

Índice

Planteamiento del problema.....	1
Objetivos	1
Hipótesis.....	2
Introducción.....	2
Capítulo 1. Marco Teórico	5
1.1 Reología.....	5
1.2 Viscosidad y fluidos Newtonianos	7
1.3 Sólidos Hookeanos y elasticidad lineal	8
1.4 Fluidos complejos	8
1.5 Ecuaciones Constitutivas	9
1.6 Ecuaciones Gobernantes.....	12
1.7 Fluidos bifásicos.....	12
1.8 Emulsiones	13
1.9 Viscoelasticidad	15
1.10 Surfactante.....	16
1.11 Potencial Químico	17
Capítulo 2 Metodología.	21
2.1 Método de campo de fase.....	21
2.2 Interfase Difusa	22
2.3 Inclusión de surfactantes en el modelo	28
2.4 El modelo H y el acoplamiento de los potenciales químicos.....	32
Capítulo 3. Simulación numérica.....	35
3.1 Experimentación numérica.....	35
3.2 Especificaciones del equipo de cómputo	36
3.3 Resolución numérica.....	37
3.4 Parámetros de simulación.....	37
3.5 Comportamiento de sistemas bifásicos.....	39
3.5.1 Simulación en campo de fase.....	42
3.5.2 Campo de fase nucleación.	48
3.6 Campo de fase con flujo.	50
3.7 Simulación de gotas.....	51

3.8 Campo de fase con surfactante	55
3.9 Difusividad y adherencia	57
Capítulo 4.....	60
Deformaciones de superficie por efecto del surfactante.....	60
4.1 Variaciones de la energía	60
4.2 Deformaciones de superficie fuera del estado de equilibrio.....	61
4.3 Deformaciones de superficie en un estado en equilibrio.....	62
4.4 Procesamiento digital para análisis de imágenes.	65
4.5 Calculo de la deformación de Taylor.....	66
4.6 Deformación por efectos viscosos	73
Capítulo 5. Conclusiones y consideraciones.....	77
5.1 Conclusiones.....	77
5.2 Consideraciones	80
Anexo Digital.....	81
Bibliografía	82

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El estudio de la dinámica de las interfases ¹ en los fluidos complejos, particularmente en sistemas bifásicos, requiere un estudio analítico, numérico y experimental complementario entre sí que describa los cambios estructurales ante perturbaciones que pueda sufrir naturalmente o por medios externos. A veces para el diseño de ciertas operaciones unitarias de proceso, líneas de transporte y bombeo de fluidos, donde es necesario contemplar los efectos macroscópicos que la dinámica de interfaces ocasiona, las simulaciones numéricas proveen una alternativa práctica que permite analizar estos problemas tan complejos de los cuales en ocasiones no existen resultados analíticos o experimentales.

OBJETIVOS

Desarrollar acciones teóricas y de experimentación numérica a partir de modelos físico-matemáticos de fluidos bifásicos en los que la interfase puede tener alto grado de complejidad, en sistemas en condiciones estáticas y con flujo, con y sin presencia de surfactantes, para estudiar los cambios estructurales al variar parámetros específicos y describir la relación causa-efecto a través de gráficas, secuencias y análisis de imágenes. Además de realizar una implementación básica en el código del programa para poder medir la deformación de los componentes del sistema.

¹ *Termodinámicamente hablando, interfase es el intervalo donde una fase termina y comienza otra.*

HIPÓTESIS

El presente estudio trabaja con simulación numérica para sistemas bifásicos, usando el método de campo de fase que permite dar seguimiento al comportamiento de interfases y a los cambios estructurales que pueden sufrir los fluidos cuando se introducen perturbaciones en los dominios, ya sea por variaciones en la tensión interfacial², en condiciones estáticas, de flujo y en ausencia o presencia de surfactantes.

El método requiere una discretización del dominio y se asume que el estado del sistema en cualquier tiempo dado puede ser descrito por dos parámetros de orden, uno para describir las dos fases principales, Φ , por medio del cual se calcula la energía interfacial, y otro parámetro de orden, ψ , para describir la concentración de surfactante.

INTRODUCCIÓN

En la naturaleza y en aplicaciones tecnológicas existen muchos sistemas que involucran el movimiento de fluidos multifásicos, cuyo comportamiento y propiedades estructurales varía con respecto a las condiciones de flujo. Pueden presentar fenómenos de interacciones hidrodinámicas, que es el acoplamiento de las perturbaciones que se generan entre el flujo con la estructura del fluido, las cuales afectan el comportamiento global y las propiedades macroscópicas del

² Es la cantidad de energía que hace falta para separar un área unitaria de dos fases inmiscibles. Cuando ambas fases son líquidas se denomina tensión interfacial, cuando una de las fases es el aire se denomina tensión superficial.

sistema, en una forma que no está completamente entendida. Por esto, el estudio de fluidos multifásicos y en particular de la dinámica de las interfases es un área de gran interés teórico y aplicado.

Parte de la complejidad en estos sistemas se debe a la presencia de no linealidades ³, a los cambios topológicos ⁴ y a la diversidad de formas que pueden adoptar las interfases por requerimientos de exactitud en el cálculo de las fuerzas interfaciales, por la presencia no uniforme de surfactantes, la complejidad del acoplamiento no lineal de estas interacciones, la formación de estructuras, entre muchos otros fenómenos físicos posibles de gran relevancia en sistemas multifásicos.

En muchos casos las propiedades de los sistemas bifásicos en condiciones estáticas generalmente están bien caracterizadas, sin embargo, fuera del estado de equilibrio la dinámica de las interfases ejerce una gran influencia en las propiedades globales las cuales aún requieren de mucho trabajo para entender el fenómeno.

Los modelos matemáticos nos brindan una representación más o menos simplificada de las interacciones flujo-estructura, por medio de ecuaciones generales de balance acopladas con ecuaciones constitutivas, que generan un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales, las cuales no se pueden

³ *Una ecuación diferencial es no lineal cuando tiene funciones trascendentes o productos de sus derivadas con la variable dependiente.*

⁴ *Cambios en las propiedades geométricas de los cuerpos por medio de transformaciones continuas. Por ejemplo, rompimiento y coalescencia de gotas en una mezcla.*

resolver de forma analítica por lo que se requiere de métodos numéricos para poder obtener soluciones particulares.

Las emulsiones son un ejemplo de sistemas bifásicos resultantes de mezclar dos o más líquidos inmiscibles, donde su estabilidad y viscoelasticidad están muy relacionadas entre sí. Ambas propiedades se ven afectadas por los parámetros estructurales, ligados a propiedades macroscópicas dependientes de diversos factores. Por mencionar algunos, el cambio estructural que sufren al someterles a flujo puede provocar cambios desfavorables para su uso final y en muchas ocasiones la adición o existencia de sustancias denominadas surfactantes, que generan condiciones complejas en la interfase aún en condiciones estáticas y que afectan las propiedades del sistema.

Para sistemas de este tipo existen diferentes métodos que analizan las propiedades interfaciales. En este trabajo se utilizará el método de campo de fase para describir las superficies entre fases de forma instantánea y detallada, y su dinámica en condiciones de flujo.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 REOLOGÍA

La palabra reología forma parte del vocabulario habitual en múltiples disciplinas científicas. A diferencia de muchas palabras esta tiene su origen en una fecha exacta: el 29 de abril de 1929, en el tercer simposio de plasticidad. El nombre fue propuesto por *E.C. Bingham*, *S. Blair* y *M. Reiner*. La palabra está formada por las raíces “*rheo*” (flujo, corriente) y “*logos*” (estudio o tratado), esto se traduce como el estudio o tratado del flujo. Como resultado, de lo anterior se decidió crear una organización permanente (*The American Society of Reology*) que tenía como lema la máxima de *Heráclito* “Si se le da a la materia suficiente tiempo ésta va a fluir” [15].

Sin embargo, la definición aceptada por la IUPAC es la siguiente:

“Reología: estudio del flujo y deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. Se enfoca, especialmente, al comportamiento de material que no puede describirse por los modelos lineales simples de la hidrodinámica y elasticidad”. [15]

El campo de trabajo de la reología se ha extendiendo a nuevas áreas de aplicación como las industrias de procesado de plásticos, fibras sintéticas, alimentación, farmacia, biotecnología, etc., cuyo desarrollo ha estado acompañado de una creciente implicación. Desde su concepción las aportaciones más destacadas de la reología se pueden resumir en:

- Ecuaciones constitutivas. Desarrollo de modelos diferenciales para describir relaciones entre respuestas y sus causas, siendo las más comunes las que relacionan esfuerzos con deformaciones; consideran la variación del esfuerzo en cualquier posición y tiempo con respecto a la historia previa de la deformación local. Los modelos integrales determinan el promedio de las variaciones anteriores.
- Avances experimentales y caracterizaciones reológicas. Estudia el papel de los esfuerzos normales en diversas aplicaciones, así como la instrumentación adecuada para su estudio.
- Estudio del comportamiento de materiales avanzados. Se desarrollan ecuaciones que describan la reología de fluidos bifásicos con el respaldo de los avances químicos experimentales de superficies y coloides que permitan evaluar la estabilidad de las mismas. Muchas de las aplicaciones de estos estudios tienen el fin de optimizar el procesamiento de materiales.
- Reología computacional. A partir de los años 60's aparecen estudios teóricos basados en técnicas como el método de elemento finito, así como el modelado con dinámica molecular, donde se trata de relacionar las interacciones a nivel microestructural con propiedades macroscópicas. [15]

1.2 VISCOSIDAD Y FLUIDOS NEWTONIANOS

Los fluidos Newtonianos pueden ser descritos a través de la ecuación constitutiva de *Newton* donde el esfuerzo cortante τ es directamente proporcional a la velocidad o rapidez de corte $\dot{\gamma}$ [16]. Cuando se alcanza un flujo estacionario, la relación se define como viscosidad:

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.1)$$

La expresión anterior es un modelo lineal de un fluido isótropo y se denomina ley de viscosidad de *Newton*. Para fluidos que cumplen con ésta ley, la viscosidad μ es constante a pesar de los cambios en el esfuerzo cortante o la rapidez de la deformación. Esta propiedad representa la resistencia que tienen los fluidos a deformarse debido al esfuerzo aplicado. Sin embargo, la viscosidad puede variar con respecto a otros parámetros como temperatura, presión y la composición del fluido.

Desde el punto de vista de la microestructura, un fluido newtoniano posee una estructura microscópica relativamente simple, la cual, permite una alta movilidad molecular, que se ve reflejada en un tiempo de relajamiento característico muy pequeño de tal forma que el sistema no tiene memoria de la historia de deformación por lo que no conserva esfuerzos residuales y su estructura permanece desordenada (isótropa).

1.3 SÓLIDOS HOOKEANOS Y ELASTICIDAD LINEAL

Los sólidos Hookeanos son cuerpos deformables isótropos que presentan un comportamiento lineal entre la deformación y el esfuerzo de forma isentrópica válido en la región de deformaciones infinitesimales. Para el estudio de los sólidos deformables generalmente se consideran estados de equilibrio elástico; esto es, que todas las propiedades físicas relevantes de estos cuerpos únicamente tomen en cuenta configuraciones iniciales y finales de ellos, sin importar los cambios instantáneos que dieron lugar al cambio de forma y volumen [29]. En la mecánica de cuerpos deformables es posible, en principio, describir y pronosticar las conductas físicas; movimientos, cambios de forma, flujos y cambios de estado termodinámico de cuerpos y materiales de diferentes naturalezas.

1.4 FLUIDOS COMPLEJOS

La reología se extiende desde la mecánica de los fluidos Newtonianos hasta la elasticidad de los sólidos Hookeanos. La región intermedia comprende la deformación y flujo de los materiales pastosos o suspensos. Estos, no se comportan de acuerdo con la ley de viscosidad de *Newton*, son modelos no lineales y se les conoce como fluidos no-newtonianos dentro de los cuales existen los fluidos complejos. Donde, el esfuerzo cortante no es proporcional a la rapidez de corte; las propiedades macroscópicas de estos sistemas se ven afectadas por el flujo y por la historia de deformación. De forma general los materiales cuya viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de corte se denominan fluidos pseudoplásticos (adelgazantes al corte); y fluidos dilatantes en donde la

viscosidad aumenta al elevar la velocidad de corte. Los comportamientos anteriores se muestran en la figura 1.1 con respecto a la velocidad de corte y al esfuerzo cortante.

Ejemplos de ellos son materiales espesos que cuando se encuentran en su recipiente no fluyen por sí mismos, aunque el recipiente se encuentre abierto, sin embargo, existe un esfuerzo límite de cedencia por debajo del cual estos fluidos se comportan como un sólido.

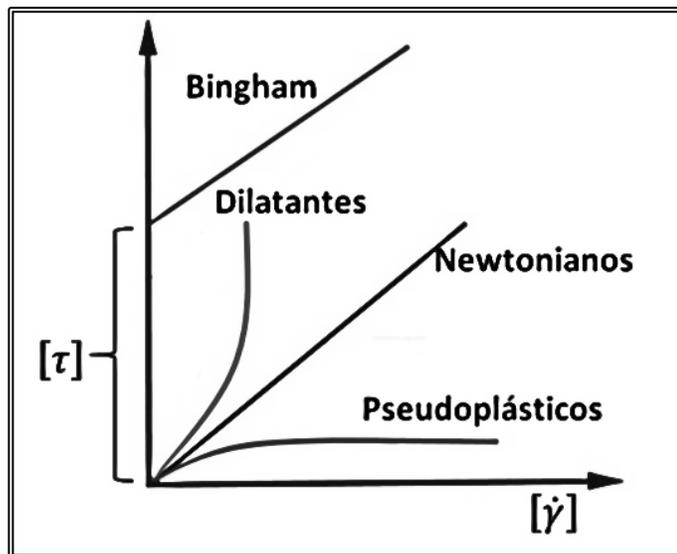


Figura 1.1. Comportamiento del esfuerzo con respecto a la rapidez de corte que presentan algunos fluidos no newtonianos y el fluido newtoniano.

1.5 ECUACIONES CONSTITUTIVAS

Las ecuaciones generales de balance rigen la física de cualquier cuerpo independientemente de la sustancia que lo conforma, en general, la única propiedad material que se halla involucrada es la densidad, que no es suficiente para describir el comportamiento de diferentes materiales que puedan tener la

misma densidad [20]. En conjunto las ecuaciones generales de balance forman un sistema de ecuaciones grande con muchas incógnitas que no es posible resolver. Por eso es necesario generar ecuaciones adicionales que describan el comportamiento particular de los materiales y sus respuestas a esfuerzos, cargas aplicadas y además cierren el sistema [20]. Estas ecuaciones reciben el nombre de ecuaciones constitutivas o ecuaciones de estado reológico. Las ecuaciones constitutivas son modelos matemáticos idealizados de los materiales reales.

En concreto, las ecuaciones constitutivas se constituyen de funcionales⁵ indeterminados los cuales son obtenidos por medio de la reometría. En esta se realiza la experimentación con materiales diversos sujetos a una variedad de situaciones controladas [29]. Así, se revelan relaciones y características cuantitativas y cualitativas fundamentales como la deformación y la tensión mecánica de un material. Lo anterior sirven para predecir la tendencia y el desarrollo de un fenómeno, y de esta manera ajustar el comportamiento de las ecuaciones constitutivas.

Dichas ecuaciones son en general de carácter invariante, lo que garantiza que las propiedades físicas modeladas matemáticamente no dependan del sistema de coordenadas, del marco de referencia ni del observador. Relacionan variables termodinámicas y mecánicas de un sistema físico: presión, volumen, temperatura, esfuerzos, deformación, etc. y son propias del sistema que se analiza.

Para poder obtener estas ecuaciones existen dos métodos, el método de aproximación del continuo y la aproximación microestructural. En la aproximación

⁵ Una función cuyo "dominio" es un conjunto de funciones.

microestructural, se desarrollan modelos físicos más o menos simplificados de la microestructura que posee un material, modelando también el tipo de interacciones que tiene esa microestructura con sus vecinos y las fronteras que puedan existir, y se resuelven las ecuaciones de la dinámica de esta microestructura utilizando principios básicos (segunda ley de Newton, leyes de conservación, etc.) y se relacionan los esfuerzos (medios) con la deformación (media), el flujo de calor (medio) con el gradiente de temperatura (medio), etc., para poder generar las ecuaciones constitutivas correspondientes [20]. Las técnicas más utilizadas son los métodos de dinámica molecular y las simulaciones de Monte Carlo. Cuando sea posible, las ecuaciones constitutivas para un material deben ser basadas en un modelo (simplificado) de su microestructura.

Cuando la física de las interacciones de la microestructura de un material es muy complicada, o el número de partículas que se pueden introducir en las simulaciones no es el suficiente debido a las limitaciones computacionales, no se debe dudar en utilizar la aproximación continua o fenomenológica para modelar ese material, pero el modelado continuo no debe reemplazar completamente a la aproximación microestructural. En la aproximación continua o fenomenológica, el material se asume que es continuo, sin características micro-inerciales. Las variables relevantes son definidas y son relacionadas en un marco de forma invariante, además de cumplir con una serie de condiciones conocidas como axiomas o principios constitutivos. Las ecuaciones constitutivas obtenidas por medio del método de la aproximación continua son de carácter general con

algunas funciones o funcionales indeterminados, los cuales son obtenidos por medio de la realización de experimentos relevantes.

1.6 ECUACIONES GOBERNANTES

Las ecuaciones gobernantes son el resultado de acoplar las ecuaciones generales de balance con los modelos idealizados resultado de las ecuaciones constitutivas. Como consecuencia se obtienen nuevas ecuaciones diferenciales que describen principios físicos particulares, como la conservación de masa y momentum. Este estudio considera ecuaciones de esta clase porque en el análisis de fluidos bifásicos no bastan las ecuaciones generales de balance, se requieren adicionar términos materiales para caracterizarlos. Con las ecuaciones gobernantes a la mano nos permitirá dar una interpretación física de las soluciones obtenidas mediante la simulación.

1.7 FLUIDOS BIFÁSICOS

Los fluidos bifásicos o sistemas dispersos heterogéneos son aquellos donde se tiene la existencia de una sustancia dispersa en otra en la cual es inmisible. Se pueden encontrar variantes entre sólidos, líquidos y gases, que por sí mismas pueden ser termodinámicamente inestables, y que, para fines de uso comercial e industrial, es necesario modificar por medio de aditivos. En la tabla 1.1, se muestran algunos ejemplos de sistemas bifásicos.

Fase continua	Fase dispersa	Tipo de sistema	Ejemplos
Gas	Sólido	Aerosoles	Humo
	Líquido		Niebla
Líquidos	Sólido	Suspensión	Suspensiones
		Sol. Coloidal	Tintas
	Líquido	Emulsión	Leche
			Mayonesa
Gas	Espuma	Crema para afeitar	
Sólido	Sólido	Soluciones sólidas	Perlas
			Aleaciones
	Líquido	Emul. Sólidas	Mantequilla
			Geles
Gas	Espumas sólida	Pinturas líquidas	
			Poliuretano

Tabla 1.1. Ejemplos de mezclas bifásicas.

1.8 EMULSIONES

Este estudio se enfoca en las emulsiones, estas se forman por dos líquidos inmiscibles en los cuales la fase dispersa se encuentra como pequeñas gotas distribuidas en la fase continúa; las más comunes están formadas por una fase aceite y una fase acuosa. En el ámbito industrial, sistemas físicos, químicos y biológicos las emulsiones son sustancias de gran relevancia y con diversas funciones para la elaboración de productos y desarrollo de investigación científica.

En la industria alimenticia se usan para la elaboración de mayonesas, aderezos y margarinas, en la industria farmacéutica en la formulación de cremas, lociones

dermatológicas, para administrar agentes medicinales de sabor desagradable de una forma aceptable y en suplementos alimenticios. Las emulsiones formadas a partir de resinas sirven para la fabricación de adhesivos, barnices, pinturas, selladores y esmaltes; las anteriores son conocidas como emulsiones acrílicas y vinílicas, según sea el caso. Para el caso de los hidrocarburos las emulsiones son útiles al reducir la viscosidad de crudos pesados facilitando su transporte y extracción.

En emulsiones las propiedades más importantes son: la facilidad de dilución (en agua o con algún disolvente selectivo), viscosidad, color y estabilidad. Las anteriores dependen de las propiedades de cada fase, la relación en la que se mezclan y el tamaño de partícula de la emulsión.

Para la formación de emulsiones es necesario aplicar energía mecánica (agitación) para interponer las fases y hacer que la fase dispersa se distribuya de forma homogénea en la fase continua. Sin embargo, estos sistemas pueden ser inestables ya que suelen separarse con el paso del tiempo.

Para mantener la estabilidad física de la emulsión es importante utilizar surfactantes que se sitúen en la interfase, ya que estos reducen la intensidad de las interacciones entre las gotas. Esto quiere decir que si las fuerzas atractivas y/o repulsivas son excedidas, se produce agregación o coalescencia de gotas y esto depende de la viscoelasticidad de la capa interfacial del surfactante.

1.9 VISCOELASTICIDAD

La viscoelasticidad es un tipo de comportamiento reológico que presentan ciertos materiales que exhiben tanto propiedades viscosas como propiedades elásticas cuando se deforman. Desde un punto de vista clásico, las propiedades elásticas son el resultado de deformar el sólido de su posición de equilibrio de acuerdo con la ley de *Hooke*, es decir, que la deformación es directamente proporcional al esfuerzo aplicado hasta que la fuerza cesa y la deformación vuelve a su valor inicial. Mientras las propiedades viscosas proceden de la difusión de átomos o moléculas en el interior del material, la teoría hidrodinámica explica las propiedades de los líquidos viscosos de acuerdo a la ley de *Newton*, pero en este caso no se recupera la forma inicial, no existe memoria del material y el comportamiento es completamente disipativo. Los materiales elásticos y viscosos mencionados arriba corresponden a materiales lineales, siendo que estos materiales pueden exhibir un comportamiento no lineal. Por otra parte, si el comportamiento de un material es intermedio entre el viscoso y el elástico, el material tiene propiedades viscoelásticas, donde el cuerpo sobre el que se aplica el esfuerzo recupera parte de la deformación aplicada.

Un parámetro utilizado para caracterizar o clasificar las sustancias de acuerdo a su comportamiento elástico-viscoso-viscoelástico es el número de *Deborah* y se define como:

$$De = \frac{t_r}{t_c} \quad (1.2)$$

Donde t_r es el tiempo de relajación, el cual, es el tiempo que le toma al material que ha sido sacado de su estado de equilibrio en regresar a ese estado (máxima entropía) y t_c , es el tiempo característico del fenómeno, que en este caso, es el que induce la deformación.

De acuerdo al valor del número de *Deborah* todas las sustancias pueden ser clasificadas:

$De \ll 1$ Comportamiento viscoso.

$De \gg 1$ Comportamiento elástico.

$De \approx 1$ Comportamiento viscoelástico

Para el comportamiento de los materiales viscoelásticos, con deformaciones muy bajas, casi cercanas al equilibrio existe una relación lineal entre esfuerzo y deformación, encontrándose en la zona denominada de "viscoelasticidad lineal". Para deformaciones mayores, dicha relación deja de ser lineal y se alcanza la denominada zona de "viscoelasticidad no lineal".

1.10 SURFACTANTE

La palabra "surfactant" no tiene una traducción exacta en español, lengua en la cual se usa el término genérico de "tensoactivo", que se refiere a una actividad o a una acción sobre la tensión superficial o interfacial, es decir, sobre la energía libre de *Gibbs*. Los surfactantes son sustancias químicas que producen cambios en la superficie de los líquidos y en las interfases entre ellos, o entre un gas y/o sólido.

En emulsiones, el agua tiende a ser repelida por los otros líquidos; esto produce tensiones en las superficies (tensiones en las interfases). Es aquí donde los surfactantes entran en juego ayudando a unir las superficies, ya que tiene afinidad con ambos líquidos. Estas sustancias tienen la característica común estructural, de llevar un grupo soluble en agua (hidrofílico) unido a otro grupo constituido por una larga cadena de hidrocarburos solubles en aceite (hidrofóbico).

Existen diferencias en la estructura de los surfactantes que alteran su comportamiento:

- *Surfactantes aniónicos* son mejores detergentes entre más cercano este el grupo hidrofílico al final de la cadena de hidrocarburos, se ionizan en disolución acuosa, generando iones orgánicos con carga negativa que son los responsables de su actividad superficial.
- *Surfactantes no iónicos* no se disocian en soluciones acuosas pero su solubilidad en medio acuoso se debe a la presencia de grupos funcionales, como el grupo hidroxilo, -OH, capaces de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua.
- *Surfactantes anfótericos* actúan como aniónicos o catiónicos según sea la acidez de la solución por poseer una estructura molecular con uno o más grupos funcionales que pueden ionizarse en disolución acuosa.

1.11 POTENCIAL QUÍMICO

En un sistema termodinámico si se agrega una cantidad infinitesimal de un componente i manteniendo el volumen V , entropía S y la cantidad de todos los componentes N_j ya existentes constantes, excepto el componente i , entonces el

cambio de la energía interna ⁶ U de la masa dividida por mol de la sustancia añadida se expresa de la forma [4] :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V,S,N_j} = \mu_i \quad (1.3)$$

La propiedad μ_i se denomina potencial químico de la sustancia i . La importancia fundamental del potencial químico es que el mismo proporciona una forma inequívoca para determinar cuando un sistema alcanza el equilibrio material o cuando se presentará un flujo neto de materia entre porciones de un sistema.

Cuando la materia fluye espontáneamente de una región de potencial químico alto a una de potencial bajo, el componente i tenderá a salir lo más rápido posible de la fase en que se encuentra, si por el contrario este potencial es bajo dicho componente tenderá a permanecer estático. Es importante resaltar que el potencial químico de una sustancia i será constante en un sistema en equilibrio pero no necesariamente será igual al de una sustancia diferente j .

Cuando un sistema alcanza el equilibrio material los potenciales químicos de las sustancias se igualan en todas las partes que componen el sistema.

Una confusión común sobre el concepto de potencial químico es asociarlo a mezclas. Una mezcla no tiene potencial químico. Quien lo tiene es una determinada sustancia en una mezcla. Lo correcto es decir “el potencial químico del componente i en la mezcla es igual a tanto”.

⁶ Es un reflejo de la energía a escala macroscópica. Más concretamente, es el resultado de la contribución de la energía cinética de las moléculas que constituyen un sistema, de sus energías de rotación, traslación y vibración.

Si queremos expresar en una sola ecuación la condición necesaria y suficiente del equilibrio termodinámico para un sistema cuando se encuentra a presión P y temperatura T constantes, esta ecuación podría ser escrita como:

$$\delta(U - TS + PV) = 0 \quad (1.4)$$

Donde δ se refiere al cambio producido por cualquier variación en el estado de las partes del cuerpo, y (cuando diferentes partes del cuerpo están en diferentes estados) en la proporción en que el cuerpo está repartido entre los diferentes estados. En esta descripción, se usa la notación dada por *Gibbs*, donde U se refiere a la energía interna del cuerpo, S se refiere a la entropía del cuerpo, y V es el volumen del cuerpo. La condición de equilibrio estable es que el valor de la expresión del paréntesis sea mínimo.

Debido a que en el sistema se introdujeron un nuevo par de variables termodinámicas conjugadas N y μ_i , se puede introducir también otro potencial termodinámico. Entre varias combinaciones posibles, una de las más útiles es el potencial gran canónico, también conocido como potencial de *Landau*:

$$\hat{\Omega} = F - \mu_i N_i \quad (1.5)$$

F es la energía libre de *Helmholtz*⁷. El estado de equilibrio termodinámico se alcanza cuando T y μ_i son constantes, es un mínimo del potencial $\hat{\Omega}$.

El potencial de *Landau* describe este tipo de sistemas y su equilibrio mediante el argumento de la distribución canónica de *Gibbs*, donde se deben fijar la energía, el número de partículas y el volumen, también se consideran el número de

⁷ Es un potencial termodinámico que mide el trabajo "útil" obtenido a partir de un sistema termodinámico cerrado a una temperatura y volumen constante.

estados posibles y la entropía existente. De modo que la energía total del sistema es la suma de todas las magnitudes físicas que componen cada uno de los subsistemas y sus variaciones.

CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA.

La calidad de productos industriales y las tecnologías modernas en el procesamiento de fluidos se pueden aprovechar de mejor manera cuando se conoce como manipular y controlar estos sistemas físicos.

2.1 MÉTODO DE CAMPO DE FASE

El método de campo de fase es una aplicación de los métodos de interfase difusa a fenómenos críticos, que permite modelar cambios en las interfases de forma natural, con conservación de masa y con disipación de energía además de efectos inerciales, debido a que utiliza ecuaciones de carácter continuo. En este método las interfases se modelan de forma implícita y difusa, es decir, que el cambio de una fase a otra (a lo largo del sistema bifásico y en intervalos pequeños) se realiza de forma suave y continua.

A diferencia de los métodos de interfase abrupta que utilizan un desarrollo estructurado, donde el cambio de una fase a la otra es discontinuo y requiere definir condiciones de frontera y usar un método de rastreo que implica un seguimiento discontinuo de muchos parámetros o propiedades y definir n veces la malla utilizada.

El método de campo de fase describe el sistema mediante un parámetro de orden o campo de fase relacionado con alguna propiedad física que sea conveniente que varíe continuamente dentro de las capas interfásicas, y que sea constante en las fases en bulto. Se utiliza la ecuación convectiva de *Cahn-Hilliard* acoplada con una

ecuación de momentum modificada que incluye un término de fuerza interfacial dependiente del campo de fase. Este sistema se conoce como modelo H según la clasificación de *Hohenberg y Halperin*.

2.2 INTERFASE DIFUSA

Los modelos de interfase difusa describen el estado de un sistema en cualquier instante de tiempo por medio de una función continua denominada parámetro de orden o campo de fase, $\phi(\mathbf{x})$ ⁸ en función de la posición y que para el caso de un fluido bifásico el campo de fase está relacionado con la concentración de cada una de las fases inmiscibles, el cual nos permite modelar la mezcla de forma continua. La energía del sistema se modela por medio del concepto de energía libre, que puede ser definida para instantes donde no hay equilibrio como un funcional de ϕ , de la siguiente forma:

$$F[\phi] = \int_V \left\{ f(\phi(\mathbf{x})) + \frac{1}{2} \kappa_0 \|\nabla\phi(\mathbf{x})\|^2 \right\} dv \quad (2.1)$$

en donde V es la región del espacio que ocupa el sistema, el término $\frac{1}{2} \kappa_0 \|\nabla\phi(\mathbf{x})\|^2$ es la energía interfacial en donde κ_0 es una constante positiva relacionada con la tensión interfacial (y a su vez con el espesor de la interfase), y $f(\phi(\mathbf{x}))$ es la densidad de energía de bulto o cuerpo de la mezcla bifásica.

Las fases se encuentran separadas por una interfase difusa de espesor finito pero pequeño, con masa $\neq 0$ y con variación continua entre propiedades de una fase y

⁸ Para la notación de las ecuaciones se diferencia a las cantidades vectoriales y de mayor orden por la tipografía en negrita además del uso de minúsculas y mayúsculas respectivamente. Toda cantidad escalar por tipografía común.

de otra (viscosidad y densidad) identificadas con el parámetro ϕ , con el que es posible relacionar propiedades de cada una de las fases.

El término de la energía de bulto representa la forma en que se modela la coexistencia de las fases, que en nuestro caso es modelada por medio de un doble pozo, de la siguiente forma:

$$f(\phi) = \frac{\alpha}{4} \left(\phi - \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \right)^2 \left(\phi + \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \right)^2 \quad (2.2)$$

En la que α y β , con $\alpha, \beta \in \mathbb{R} \mid \alpha, \beta > 0$, son los pesos que dan la profundidad y la separación de los pozos que describen la coexistencia de fases. La localización de los pozos aparece cuando el campo de fase toma los valores:

$$\phi_{eq} = \pm \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \quad (2.3)$$

Los pozos representan a la energía del sistema cuando las fases están en bulto (completamente separadas) y cuya energía es un mínimo. El punto máximo de curva representa la coexistencia de las fases en la interfase, es una barrera de potencial ya que las interfases son energéticamente menos favorables que los fluidos en bulto, ya que las moléculas en la interfase tienen más energía que las moléculas en el bulto de los fluidos. La figura 2.1 muestra el comportamiento de la ecuación (2.2).

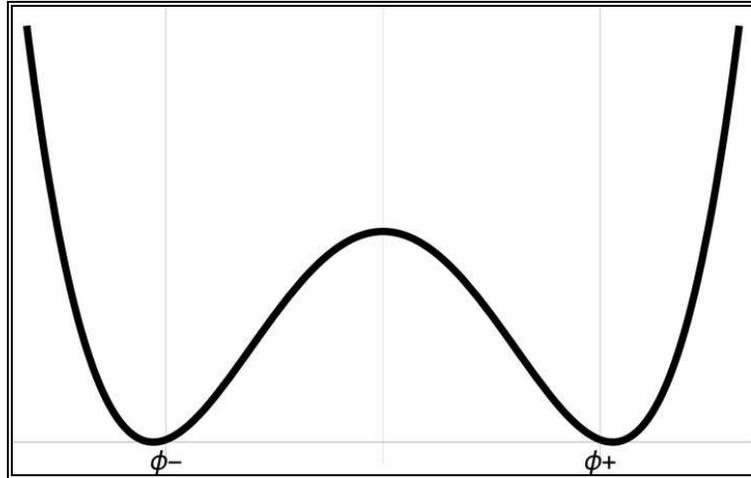


Figura 2.1. Potencial de doble pozo $f(\phi)$, los pozos representan la región de bulto de cada una de las fases, mientras que el máximo es la barrera de potencial que representa la interfase entre los fluidos.

El máximo relativo del potencial de doble pozo se localiza cuando $\phi = 0$ y la altura de la barrera de potencial es:

$$f(0) = \frac{\alpha}{4} \left(\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \right)^2 \left(\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} \right)^2 = \frac{\beta}{4\alpha} \quad (2.4)$$

Por otra parte, el término de la energía superficial, $\frac{1}{2}\kappa_0\|\nabla\phi(x)\|^2$, representa el exceso de energía en la interfase, y entre más rápido se cambie de una fase a otra, mayor magnitud tendrá el gradiente del campo de fase y mayor será la energía interfacial, por lo que este término está relacionado tanto con el concepto macroscópico de la tensión interfacial como con el concepto del espesor de la interfase del modelo de interfase difusa.

En un sistema dinámico, es decir, que está fuera del equilibrio, la energía libre del sistema evolucionará hacia valores extremos, en donde representaremos de forma generalizada a la energía libre de la siguiente forma:

$$F[\phi] = \int f(\phi, \phi', x) dx \quad (2.5)$$

La herramienta matemática para obtener esa extremización es el cálculo variacional, del cual se obtiene la ecuación de *Euler-Lagrange*:

$$L_{\phi}(\phi, \phi', x) - \frac{d}{dx} L_{\phi'}(\phi, \phi', x) = 0 \quad (2.6)$$

Donde x representa la posición y:

$$L_{\phi} = \frac{\partial F}{\partial \phi} \quad (2.6.1)$$

$$L_{\phi'} = \frac{\partial F}{\partial \phi'} \quad (2.6.2)$$

Con la ecuación de Euler-Lagrange, al ser aplicada al funcional de la energía libre $F[\phi]$, se obtiene la extremización de la energía libre, que para el caso de un sistema que tiende al equilibrio mostrará un mínimo. Al término del lado izquierdo de la ecuación de *Euler-Lagrange* se le conoce comúnmente como *derivada variacional*⁹.

Para proceder a calcular la derivada variacional de la energía libre, primero calculamos L_{ϕ} , que es la parte de las derivadas parciales con respecto ϕ , y en este caso, corresponde a la derivada parcial del término de la energía de bulto con respecto a ϕ , lo cual nos da lo siguiente:

$$L_{\phi} = \frac{\partial F}{\partial \phi} = f'(\phi) = \alpha\phi^3 - \beta\phi \quad (2.7)$$

con α y $\beta > 0$

⁹ En una derivada funcional, en vez de diferenciar una función con respecto a una variable, se diferencia un funcional con respecto a una función. Es una generalización de la derivada presente en el cálculo de variaciones.

Posteriormente procedemos a calcular $L_{\phi'}$, que representa una derivada parcial con respecto al gradiente del campo de fase, es decir $L_{\phi'} = L_{\nabla\phi}$. En este caso, esta parte de la derivada variacional se aplica al término de la energía superficial $\left[\frac{1}{2}\kappa_0\|\nabla\phi(x)\|^2 = \frac{1}{2}\kappa_0[\nabla\phi(x) \cdot \nabla\phi(x)]\right]$, lo cual nos da la ecuación (2.8) y se ilustra en la figura 2.2 para el caso unidireccional:

$$L_{\phi'} = L_{\nabla\phi} = \frac{\partial F}{\partial \nabla\phi} = \kappa_0 \nabla\phi(x) \quad (2.8)$$

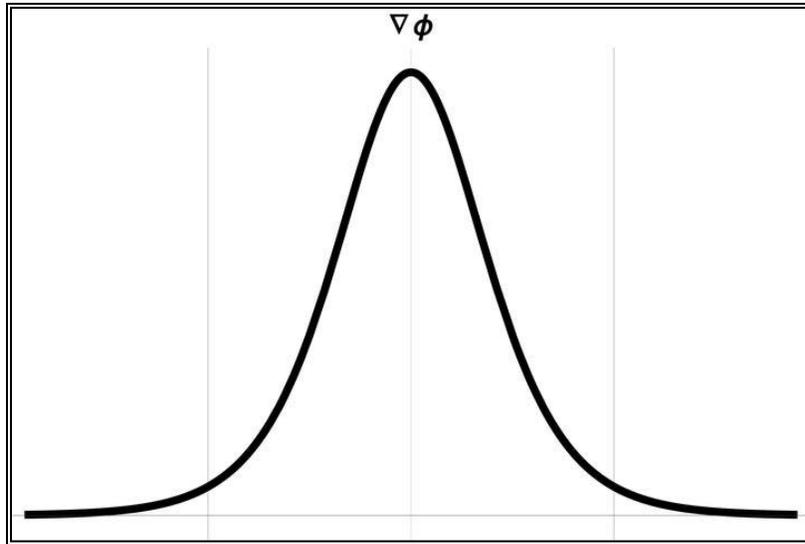


Figura 2.2. El área bajo la curva de la magnitud del gradiente del campo de fase está asociado a la energía superficial.

Finalmente procedemos a calcular $\frac{d}{dx}L_{\phi'}$, que representa una derivada espacial de $L_{\phi'}$ y que como se trata de un vector, la derivada espacial corresponde a la divergencia de ese vector, dando lo siguiente:

$$\frac{d}{dx}(L_{\nabla\phi}) = \nabla \cdot [\kappa_0 \nabla\phi(x)] = \kappa_0 \nabla^2 \phi(x) \quad (2.9)$$

Agrupando los términos calculados en la ecuación de *Euler-Lagrange* y asociándolos al potencial químico (ya que es la rapidez de cambio de la energía con respecto a la concentración):

$$\mu_\phi = \frac{\delta F}{\delta \phi} = f'[\phi(x)] - \kappa_0 \nabla^2 \phi(x) = 0 \quad (2.10)$$

La solución a la ecuación (2.10) para el caso unidimensional en la dirección z la obtuvo *Van de Waals*, que representa el equilibrio del potencial químico:

$$\phi_0(z) = \phi_{eq} \tanh\left(\frac{z}{\sqrt{2}\xi}\right) \quad (2.11)$$

En donde ξ es proporcional al espesor de interfase en equilibrio, el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$\xi = \sqrt{\frac{\kappa_0}{\beta}} \quad (2.12)$$

La interfase es la región en donde coexisten ambas fases, como se ilustra en la figura 2.3. El seguimiento de los cambios se da desde la fase uno a la fase dos y a través de la interfase de forma continua en cada punto de la línea de transición.

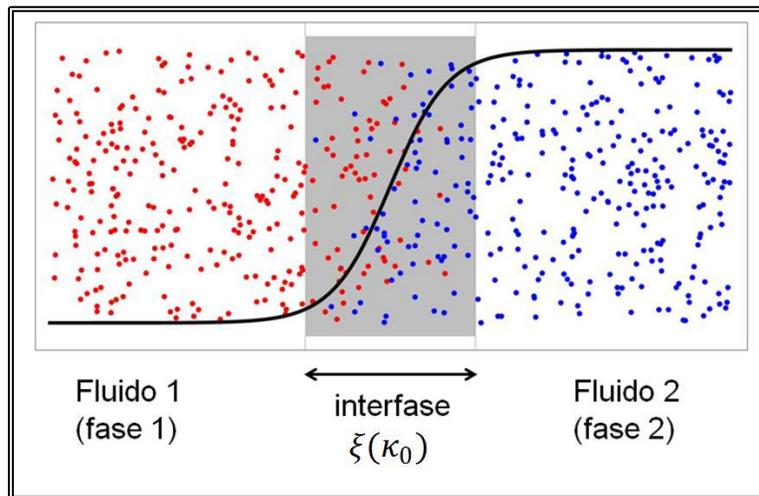


Figura 2.3. Espesor de la interfase representada en términos del parámetro de fase ϕ , representado por medio de la curva continua (tangente hiperbólica).

En condiciones de equilibrio la tensión interfacial de una interfase plana es igual a la integral de la densidad de energía libre a lo largo del espesor de la interfase

$$\sigma = \kappa_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\phi_0}{dz} dz = \frac{\sqrt{8} \kappa_0 \phi_{eq}^2}{3 \xi} \quad (2.13)$$

2.3 INCLUSIÓN DE SURFACTANTES EN EL MODELO

Cuando se considera la presencia de surfactantes se introduce otro parámetro de orden ψ que modela la concentración del surfactante, y se asocia a la energía libre del sistema con base en la teoría de Ginzburg-Landau ¹⁰ para transiciones de fase.

El comportamiento del surfactante en el sistema se introduce por medio de modelos fenomenológicos, en los cuales se considera que el surfactante disminuye la tensión interfacial, tiende a acumularse alrededor de la interfase y en ausencia de ella se difunde.

El término en la energía libre del sistema que modela el decaimiento de la energía interfacial por la presencia de surfactante es:

$$F[\phi, \psi] = \int_V \left\{ f[\phi(\mathbf{x})] + \frac{1}{2} \kappa_0 (1 - \lambda \psi) \|\nabla \phi(\mathbf{x})\|^2 \right\} dv \quad (2.14)$$

En donde la concentración del surfactante está dada por $\psi \in [0,1]$, y el coeficiente $\lambda \in [0,1]$ que es el factor de decaimiento de la tensión interfacial que garantiza que los valores de $\psi \geq 0$.

¹⁰ Teoría de Ginzburg-Landau: Mayor información referencia [9] Gompper, G., Zschocke, S. (1992). Ginzburg-Landau theory of oil-water-surfactant mixtures. *Physical Review A*, 46 (8), 4836-4851.

Un perfil de la concentración del surfactante alrededor de la interfase es como el que se muestra en la figura 2.4, que ilustra la máxima saturación que se puede tener en la interfase sin que necesariamente llegue al 100%.

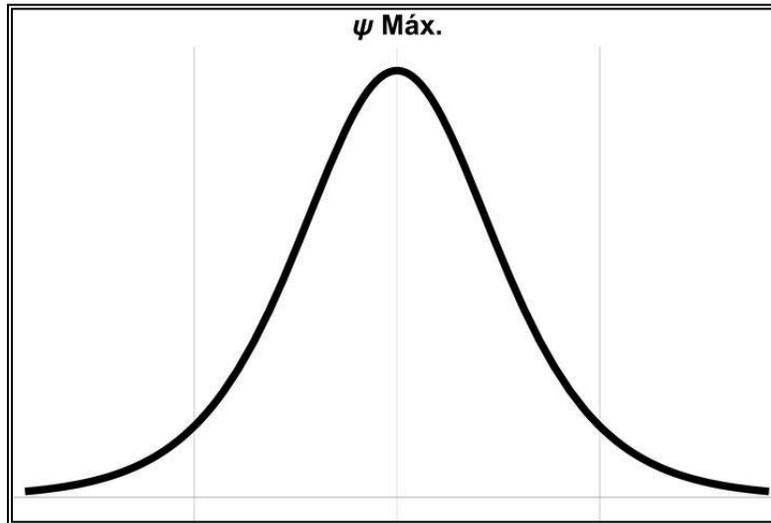


Figura 2.4. Modelado de la saturación máxima del surfactante en la interfase.

En comparación con la figura 2.2 la energía disminuye en presencia de surfactante lo que hace que la cresta de la curva sea más baja.

La ecuación (2.10) muestra el potencial químico sin considerar la presencia del surfactante. Ahora con la introducción del surfactante, tenemos que se define un potencial químico por cada parámetro de orden, por lo que se calculan los potenciales químicos de cada parámetro de orden por medio de la derivada variacional como en el procedimiento previo considerando la concentración del surfactante ψ . El potencial químico para el campo de fase es:

$$\mu_{\phi} = \frac{\delta F[\phi, \psi]}{\delta \phi(x)} \quad (2.15)$$

$$\mu_\phi = f'[\phi(\mathbf{x})] - \frac{d}{dx} [\kappa_0(1 - \lambda\psi)\nabla\phi(\mathbf{x})] = 0$$

$$\mu_\phi = f'[\phi(\mathbf{x})] - \nabla \cdot [\kappa_0(1 - \lambda\psi)\nabla\phi(\mathbf{x})] = 0$$

$$\mu_\phi = f'[\phi(\mathbf{x})] - \kappa_0\nabla \cdot [(1 - \lambda\psi)\nabla\phi(\mathbf{x})] = 0$$

$$\mu_\phi = f'[\phi(\mathbf{x})] - \kappa_0\nabla^2\phi(\mathbf{x}) + \lambda\kappa_0\nabla \cdot [\psi\nabla\phi(\mathbf{x})] = 0 \quad (2.16)$$

Y el potencial químico para el surfactante es:

$$\mu_\psi = \frac{\delta F[\phi, \psi]}{\delta\psi(\mathbf{x})} = -\frac{1}{2}\kappa_0\lambda\|\nabla\phi(\mathbf{x})\|^2 \quad (2.17)$$

Cuando tenemos una alta concentración de una sustancia en un medio ocurre el fenómeno de difusión. Una concentración elevada de surfactante en nuestro sistema también debe generar un fenómeno difusivo, y para ello se requieren términos adicionales en el modelo que describan ese comportamiento del surfactante en el sistema. El término que modela la difusión del surfactante es $\frac{\varepsilon}{2}\psi^2$. Por otra parte, se requiere de un término que modele la preferencia energética del aumento de la concentración del surfactante en la interfase, el cual es denominado término de adherencia a la interfase $\frac{\gamma}{2}\psi^2\phi^2$, en donde los coeficientes $(\varepsilon, \gamma) \geq 0$. El coeficiente ε es asociado a la difusividad y γ es la afinidad que tiene el surfactante a adherirse. Al agregar los términos adicionales al funcional de energía libre se obtiene la siguiente expresión:

$$F[\phi, \psi] = \int_V \left\{ f[\phi(\mathbf{x})] + \frac{1}{2}\kappa_0(1 - \lambda\psi)\|\nabla\phi(\mathbf{x})\|^2 + \frac{\varepsilon}{2}\psi^2 + \frac{\gamma}{2}\psi^2\phi^2 \right\} dv \quad (2.18)$$

En las ecuaciones (2.16) y (2.17) se obtuvo el potencial químico sin los términos adicionales. Para obtener el potencial químico completo se derivan los términos adicionales con respecto a $[\phi, \psi]$ y se suman a sus respectivas ecuaciones.

$$\mu_\phi = \frac{\delta F[\phi, \psi]}{\delta \phi(x)} = f'[\phi(x)] - \kappa_0 \nabla^2 \phi(x) + \lambda \kappa_0 \nabla \cdot [\psi \nabla \phi(x)] + \gamma \phi \psi^2 = 0 \quad (2.19)$$

$$\mu_\psi = \frac{\delta F[\phi, \psi]}{\delta \psi(x)} = -\frac{1}{2} \kappa_0 \lambda \|\nabla \phi(x)\|^2 + \varepsilon \psi + \gamma \phi^2 \psi = 0 \quad (2.20)$$

En la ecuación 2.19 aparece el término $\lambda \kappa_0 \nabla \cdot [\psi \nabla \phi(x)]$ que afectará la energía interfacial. Esto se representa en la figura 2.5 y muestra que al añadir surfactante en el sistema este es afín a situarse en la interfase; cuando entra en contacto con ella y llega a su máxima concentración, buscará difundirse sobre la misma con una magnitud representada por la parte negativa de la curva, por otra parte la magnitud del efecto adherente (parte superior de la curva) permitirá que esa difusión sólo se realice en la interfase haciendo que la energía interfacial disminuya y se deforme la superficie.

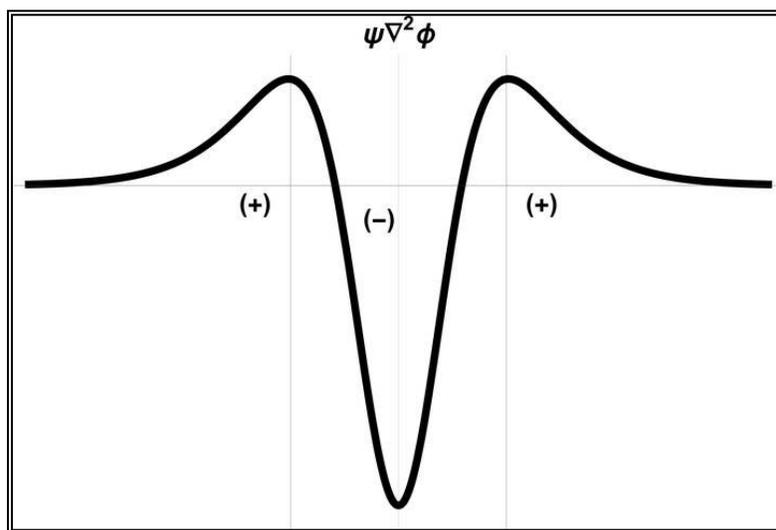


Figura 2.5. Potencial químico del surfactante que modela el comportamiento de la energía interfacial por la inclusión del surfactante.

2.4 EL MODELO H Y EL ACOPLAMIENTO DE LOS POTENCIALES QUÍMICOS.

Las ecuaciones del modelo H es el acoplamiento de la ecuación de *Cahn-Hilliard* (una ecuación tipo difusión con convección) con una ecuación de momentum modificada. La ecuación de *Cahn-Hilliard* es:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \omega = \nabla \cdot [M(\omega) \nabla \mu_\omega] \quad (2.21)$$

ω es un parámetro de orden cualquiera. La ecuación anterior es una ecuación diferencial no lineal por el término al cual se iguala, no tiene una solución analítica, posteriormente se le dará una solución numérica particular.

Las condiciones de frontera que se imponen a la ecuación de *Cahn-Hilliard* son las siguientes. La primera de ellas es la condición de frontera de *Neumann* o condición de frontera de segundo tipo, que especifica, en nuestro caso, que no permitimos que exista flujo del campo de fase a través de ellas, es decir, estamos considerando una pared impermeable. Esta condición está expresada por la siguiente ecuación

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \omega = 0 \quad (2.22)$$

en donde el gradiente del campo de fase, $\nabla \omega$ nos da un vector en la dirección del máximo cambio del campo de fase, \mathbf{n} , es el vector normal unitario a la frontera, el producto punto de estas cantidades nos indica una derivada direccional que nos presenta que el cambio del parámetro de fase en la dirección normal a la frontera es cero. Por otra parte, la otra condición de frontera asociada es la siguiente

$$\mathbf{n} \cdot [M(\omega)\nabla\mu_\omega] = 0 \quad (2.23)$$

La cual nos indica que el cambio del potencial químico en la dirección normal a las fronteras también tiene que ser nulo para que el campo de fase no fluya por las fronteras.

Sustituyendo los potenciales químicos al modelo **H** y considerando movilidad constante:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\phi = \nabla \cdot [M \nabla\mu_\phi] = M \nabla^2\mu_\phi \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\psi = \nabla \cdot [M\nabla\mu_\psi] = M\nabla^2\mu_\psi \quad (2.25)$$

La ecuación de momentum modificada (*Navier-Stokes* modificada) es:

$$\rho \left(\frac{\partial\mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\mathbf{u} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \eta(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u}^T) + \mu_\phi \nabla\phi \quad (2.26)$$

Considerando que la mezcla es incompresible:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2.27)$$

La viscosidad η es una función lineal del parámetro de orden ϕ :

$$\eta = \frac{\eta_+ - \eta_-}{2} \left(\frac{\phi}{\phi_+} \right) + \frac{\eta_+ + \eta_-}{2} \quad (2.28)$$

$$\eta = \eta_- \left(\frac{\theta_{max} - 1}{2} \left(\frac{\phi}{\phi_+} \right) + \frac{\theta_{max} + 1}{2} \right) \quad (2.29)$$

Donde $\theta_{max} = \frac{\eta_+}{\eta_-}$ es la relación de viscosidades y el máximo valor de la viscosidad está asociado con ϕ_+ y el mínimo con ϕ_- . Entonces la viscosidad puede quedar representada de la siguiente forma:

$$\theta = \frac{\theta_{max} - 1}{2} \phi + \frac{\theta_{max} + 1}{2} \quad (2.30)$$

La movilidad M es igual:

$$M = M_c \left(1 - \Gamma \left(\frac{\phi}{\phi_+} \right)^2 \right) \quad (2.31)$$

Donde $0 \leq \Gamma \leq 1$, si es más cercana a cero la dinámica de separación de las fases es controlada por la difusión de bulto, si se acerca más a uno la dinámica es controlada por la difusión interfacial. En particular este parámetro se debe manejar con cuidado, ya que es una medida de la facilidad con que las fases se pueden difundir.

CAPÍTULO 3. SIMULACIÓN NUMÉRICA

3.1 EXPERIMENTACIÓN NUMÉRICA.

Las simulaciones se desarrollan por medio de un programa que resuelve espectralmente el modelo H por medio de una discretización semi-implícita espacio-temporal que desacopla efectivamente al sistema. Éste programa está hecho en Fortran 95, paralelizado, usando la librería FFTW para las transformadas de *Fourier* discretas. El procesamiento de datos se hace con programación en *Wolfram Mathematica* Versión 11, principalmente para graficación.

El carácter tensorial de las ecuaciones que se utilizan en la descripción del modelo H nos permite modelar muchos tipos de sistemas sin la necesidad de especificar un sistema de coordenadas en particular. El utilizar la forma tensorial de las ecuaciones gobernantes de un fenómeno le dan un carácter invariante, es decir, que el sistema nunca depende de ninguna característica especial del sistema de coordenadas, ni del observador ni del marco de referencia seleccionado [20], siendo una representación además muy conveniente por lo compacto de ésta, y sólo hasta que se aterriza a un sistema en particular con una geometría específica, se selecciona un sistema de coordenadas apropiado y las ecuaciones gobernantes se plantean para ese sistema. En nuestro caso, dada la geometría rectangular que se modeló, las ecuaciones se plantean en un marco de referencia cartesiano representado en la figura 3.1 en donde se aprecia la geometría que

contiene al sistema ya sea en forma global o para una sola gota, esta se delimita en una caja de altura H y longitud L_c .

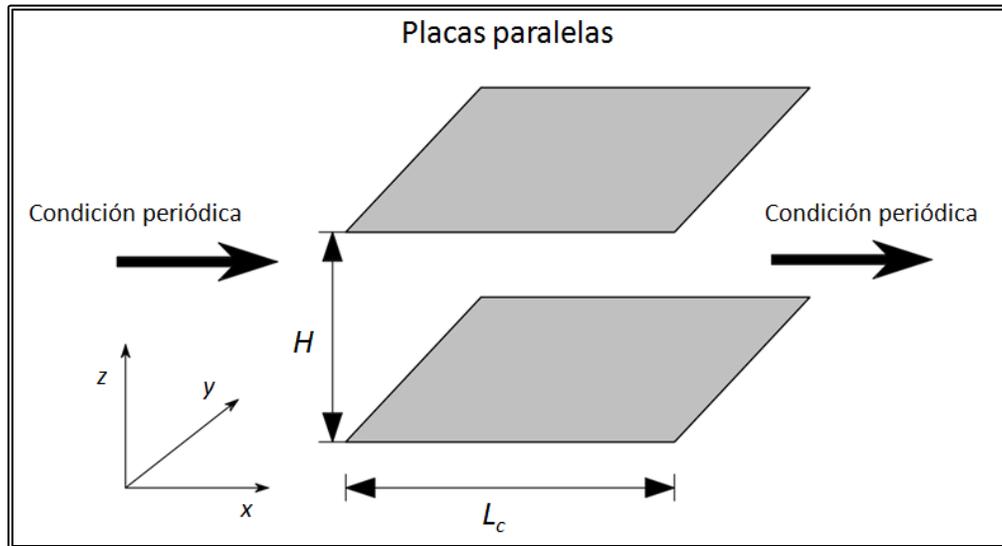


Figura 3.1. Geometría básica de simulación de placas paralelas en coordenadas cartesianas

Para resolver las ecuaciones gobernantes de forma numérica se discretizan en el sistema de coordenadas seleccionado. En nuestro caso se utilizó diferencias finitas usando SBDF2 (semi-backward difference finites of second order) con una partición temporal que desacopla de forma efectiva las ecuaciones gobernantes y resolviendo con métodos espectrales. Para optimizar tiempos computacionales de simulación se propone un número finito de puntos en la malla.

3.2 ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO DE CÓMPUTO

Estación de trabajo Z200, 8 GB RAM, Intel(R) Core(TM) i5, 3.33GHz y HP Z440, 16 GB RAM, Intel Xeon ES-1620v3, 315GHz, 8 Cores.

3.3 RESOLUCIÓN NUMÉRICA

De forma general el método de solución es el siguiente. Dados ϕ^n , ψ^n y \mathbf{u}^n el objetivo es avanzar en la evolución temporal y obtener los campos de ϕ^{n+1} , ψ^{n+1} y \mathbf{u}^{n+1} mediante los siguientes pasos.

- 1) Resolver la ecuación de *Cahn-Hilliard* con un método de segundo orden semi-implícito espectral y espacial para obtener ϕ^{n+1} .
- 2) Usando ϕ^{n+1} se calculan los potenciales para ψ^{n+1} y se resuelve la ecuación del campo de fase del surfactante,
- 3) Resolver la ecuación de *Navier-Stokes* con un método de proyección de segundo orden para obtener \mathbf{u}^{n+1}

3.4 PARÁMETROS DE SIMULACIÓN

Los experimentos numéricos se iniciaron con la exploración de los parámetros del campo de fase, para tener una mejor comprensión del efecto de cada uno de ellos y su interpretación física. Después de 201 corridas numéricas exploratorias con las que se desarrolló esta tesis, se consiguió acotar a un limitado número de parámetros relevantes para el objeto de estudio. A continuación, en la tabla 3.1 se presentan las variables que se manipularon en las simulaciones. Cabe destacar que las primeras simulaciones se realizaron en un programa donde únicamente se buscaba entender el campo de fase, y poder fijar los parámetros sobre los cuales posteriormente se le agregarán los parámetros del surfactante.

Parámetros	Tag de código	Descripción	Efecto
k_0	kappa0	Energía interfacial	Es la energía interfacial que está directamente relacionada con el espesor de la interfase. La magnitud de este parámetro puede favorecer los cambios estructurales de la superficie de las gotas.
α y β	alpha y beta	Parámetros del doble pozo	Son los parámetros para el potencial de doble pozo que modela la coexistencia de las fases. Hacen crecer y decrecer el dominio y rango de la función representada en la figura 2.1.
M_ϕ	Mob_Phi	Movilidad de ϕ	Es una medida de la facilidad con que las fases se pueden difundir.
n_{thk}	nthk	Número de puntos en la malla	Es el número de puntos de malla que el código utilizará para el espesor de la interfase y obtener derivadas con la suficiente precisión, El valor mínimo recomendable es tres.
met	met	Asignación del sistema inicial	Este parámetro da la condición inicial de simulación, el valor 0 genera una mezcla bifásica aleatoria y el valor 1 permite visualizar una gota esférica.
k_{flow}	kflow	Tipo de flujo externo	Este permite designar el tipo de flujo a la que será sometida la gota. -1 = Flujo de <i>Poiseuille</i> 1 = Flujo de <i>Couette</i>
$\dot{\gamma}$	shearRt	Rapidez de Corte	Permite manipular la rapidez de corte del flujo para el caso de flujo de Couette y en el caso de Poiseuille es el gradiente de presión.
$\dot{\gamma}_T$	kshrt	Tipo de flujo de corte	Responde a dos valores asignados: 0 = Movimiento de la placa superior. 1 = La placa superior e inferior se mueven en direcciones contrarias.
phm	phm	Coeficiente de perturbación ó Radio característico de la gota.	Este valor es la amplitud de la perturbación. Cuando $0.0 \leq phm < 0.05$ y representa el desplazamiento del cero en la figura 2.1, para esta condición se puede observar el fenómeno de "descomposición espinodal". Si $0.005 \leq phm < 1.0$ se tiene el caso de nucleación. El cambio del valor de la amplitud se consigue utilizando valores de $phm > 1$. Otra función que se asocia a este parámetro es definir el radio de gota con respecto a las dimensiones de la caja que lo contiene.
η	visc	Coeficiente de la viscosidad global	Este es el coeficiente general de viscosidad del sistema.
ϵ	cf_Lapp si	Coeficiente de difusión	Es la magnitud del coeficiente de difusión para el surfactante.

Parámetros	Tag de código	Descripción	Efecto
λ	cf_lambda	Coeficiente de decaimiento de energía de tensión superficial	Es el factor de decaimiento de la tensión interfacial.
γ	cf_EnergyPsi	Coeficiente de adherencia	Es la magnitud del coeficiente para la adherencia del surfactante en la interfase.
ψ_0	ppSurfFd	Valor inicial de concentración de surfactante	Es la condición inicial de la concentración de surfactante en el sistema.
tint	tint	Tiempo	Es el tiempo total de la simulación.
stt	stt	Paso temporal	Es el paso temporal para la simulación numérica.
svt	svt	Intervalo de tiempo de datos salvados	Es la relación de datos que se guardaran en cada simulación respecto al tiempo de simulación

Tabla 3.1. Parámetros de simulación.

3.5 COMPORTAMIENTO DE SISTEMAS BIFÁSICOS.

Durante nuestra estancia en el Departamento de Reología Óptica del IIM se apoyó a una estudiante del Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales en su experimentación con emulsiones, y se pudieron observar casos experimentales de formación de emulsiones y deformación de gotas al someterlas a flujo cortante generado entre dos placas circulares paralelas.

Para poder entender el significado de las simulaciones numéricas se debe entender el comportamiento de una emulsión de forma experimental. En esta parte del estudio se muestran dos fenómenos que están presentes en sistemas bifásicos. La descomposición espinodal y la nucleación. La primera se entiende como un mecanismo por el cual una mezcla de dos o más compuestos diferentes

puede separarse en fases diferenciadas con distintas propiedades físicas. Como no existe surfactante en este sistema la estabilidad de la emulsión es débil y propensa a separarse con el paso del tiempo. A continuación, se presenta micrografías de un sistema de dos fases (emulsión) antes de comenzar a separarse. Ver figura 3.2.

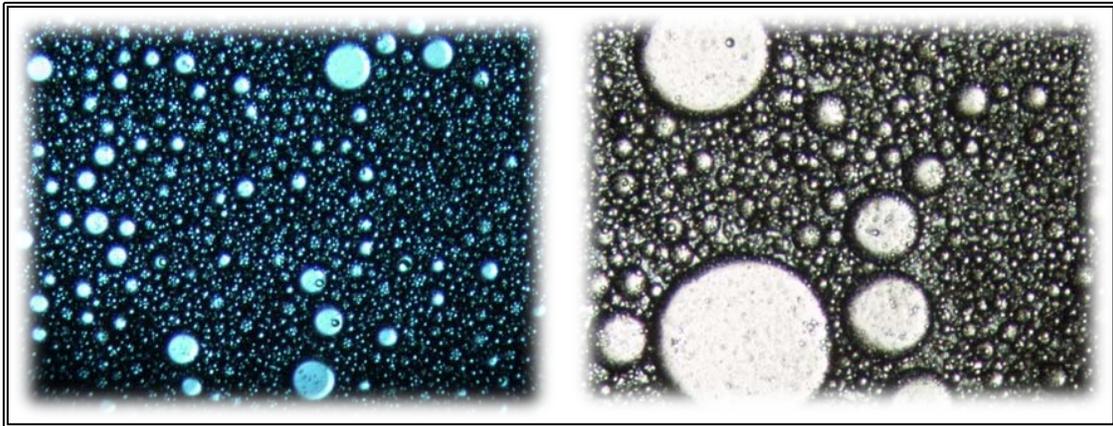


Figura 3.2. Micrografías de emulsiones de PBD y PO. Cortesía de Q.A. Elizabeth Tenorio. Laboratorio de Reología Óptica.

Por otra parte, la nucleación ocurre cuando a un sistema de dos fases que no están mezcladas se agrega energía mecánica para interponer las fases y dispersar una dentro de otra en forma homogénea. La nucleación puede ser de dos tipos: Homogénea o heterogénea. Las cuales dependen del tipo de material, así como de la transformación realizada. La nucleación homogénea es el tipo de nucleación que ocurre cuando las moléculas o partículas de la fase inicial son iguales química, energética y estructuralmente. La heterogénea es un tipo de nucleación que ocurre cuando las partículas de la fase inicial no son iguales química, energética y estructuralmente.

El tipo de nucleación más común sería la heterogénea pues la mayor parte de los materiales poseen propiedades diferentes, dando paso a la existencia de

inhomogeneidades e imperfecciones. Además, la existencia de estas imperfecciones (como pueden ser fronteras de grano, dislocaciones, etc.) hace que la nucleación no sea un proceso aleatorio ya que en estos lugares la energía requerida para la nucleación es menor y por tanto son sitios preferentes para darse nucleación. A continuación, en la figura 3.3 se presenta una secuencia de imágenes que representan la formación experimental de una emulsión.

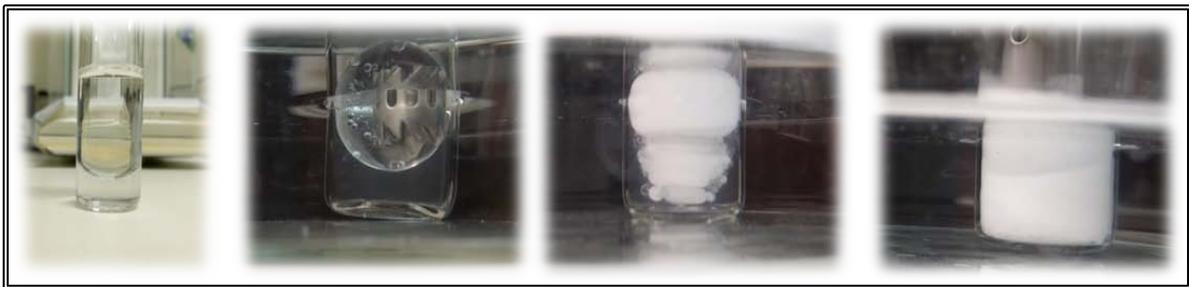


Figura 3.3. Fotografías de la formación de una emulsión de PBD y PO. Cortesía de Q.A. Elizabeth Tenorio. Laboratorio de Reología Óptica.

Cuando se alcanza la condición estacionaria a condiciones de flujo, existe un alineamiento de las gotas en las emulsiones que homogeneiza su tamaño y favorece la coalescencia de las mismas. A continuación, se presentan una serie de microfotografías donde se puede observar la deformación experimental de gotas. Ver figura 3.4.

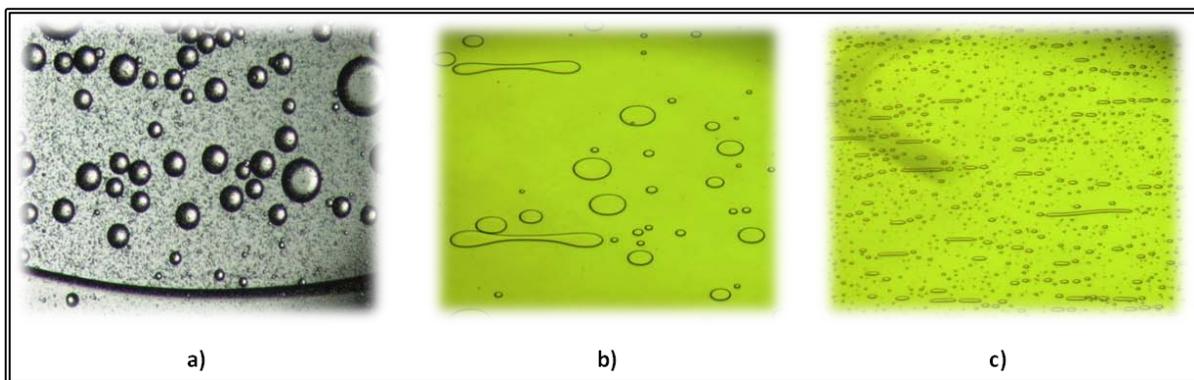


Figura 3.4. Micrografías de emulsiones. a) PBD y PO cortesía de Q.A. Elizabeth Tenorio a condiciones de flujo. b) y c) PDMS y PBD a condiciones de flujo cortesía de Minerva Méndez Martínez Laboratorio de Reología Óptica.

3.5.1 SIMULACIÓN EN CAMPO DE FASE.

Para un campo de fase se asignaron los siguientes valores de las variables:

$$k_0 = 0.01, \alpha \text{ y } \beta = 0.4, M_\phi = 1.5, nthk = 5, phm = 0.0, tint = 30$$

En este caso, al tener el parámetro phm con valor cero, el sistema se encuentra en la región de “descomposición espinodal sin flujo”, la Figura 3.5 muestra la condición de equilibrio cuando el parámetro de orden tiene un valor de abscisas igual a cero, eso quiere decir que a $t = 0$ los dominios del sistema bifásico se encuentran totalmente mezclados. También se observan gráficamente el espesor en la interfase con el número de puntos en ella que se consideró para la simulación, estos están representados con las líneas verticales que atraviesan la tangente hiperbólica.

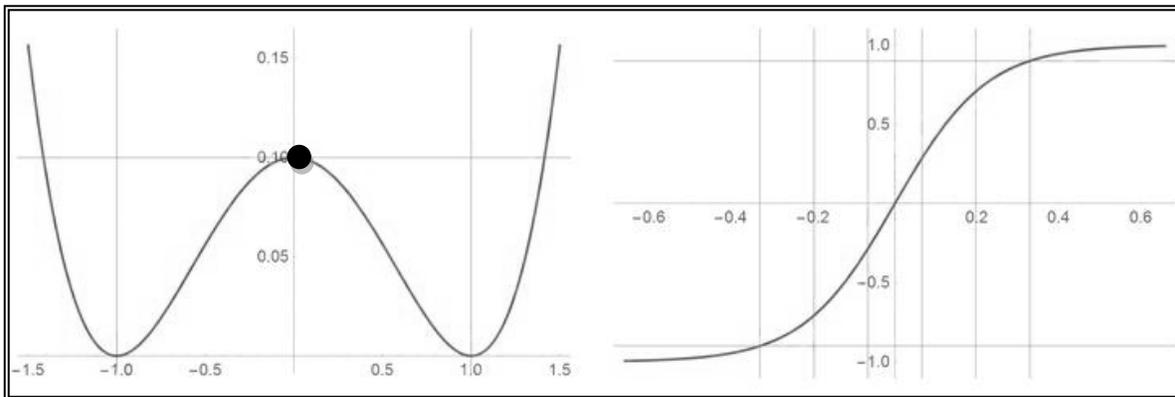


Figura 3.5. Potencial de doble pozo que muestra los valores máximos y mínimos del parámetro de fase en los pozos y con el punto del valor alrededor del cual se inicializa la simulación, el espesor de la interfase difusa y los puntos de malla de la simulación.

El punto negro de la Figura 3.5 muestra la posición alrededor de la cual se pone la condición inicial de la cual con una pequeña perturbación el sistema evoluciona separando las fases que se dirigen hacia sus respectivos pozos y alcanzar estado de equilibrio. En este caso, la variación de los parámetros α y β del potencial de

doble pozo separará o acercará los pozos y eleva o disminuye la barrera de potencial, acentuando la separación de las fases. En general observamos la influencia de estos parámetros y cómo se comportan uno con respecto al otro, cuando uno es variable y el otro constante.

En la figura 3.6 observamos claramente la idea anterior al mantener β constante y dar diferentes valores a α . Tomando el caso intermedio de α como referencia, nos damos cuenta que cuando alfa crece los pozos se acercan, y la energía de bulto asociada corresponde a la integral de la curva entre los pozos. En el caso contrario cuando alfa tiende a valores menores los pozos se separan y la energía necesaria para retomar al equilibrio será mayor.

La figura 3.7 indica que cuando α es constante y β variable ocurre lo contrario. El cambio es más evidente en la parte central de la curva que refleja un cambio mayor en la magnitud numérica en las gráficas, en comparación con los extremos de la función que cambian en una proporción menor.

En los seis casos particulares donde se interpretan los cambios debidos a la variaciones de α y β el valor k_0 se mantuvo fijo. En los casos donde β es constante, el espesor de la interfase no cambia ya que depende de β y k_0 . Por lo que cuando hacemos cambios en los valores de β se observa la variación del grosor de la interfase, aumentándolo o disminuyéndolo. Una interfase más gruesa entre fases representa menor energía interfacial y serán más estables, con la posibilidad de llegar a estados meta-estables que requerirán de periodos más largo de tiempo para llegar a separarse.

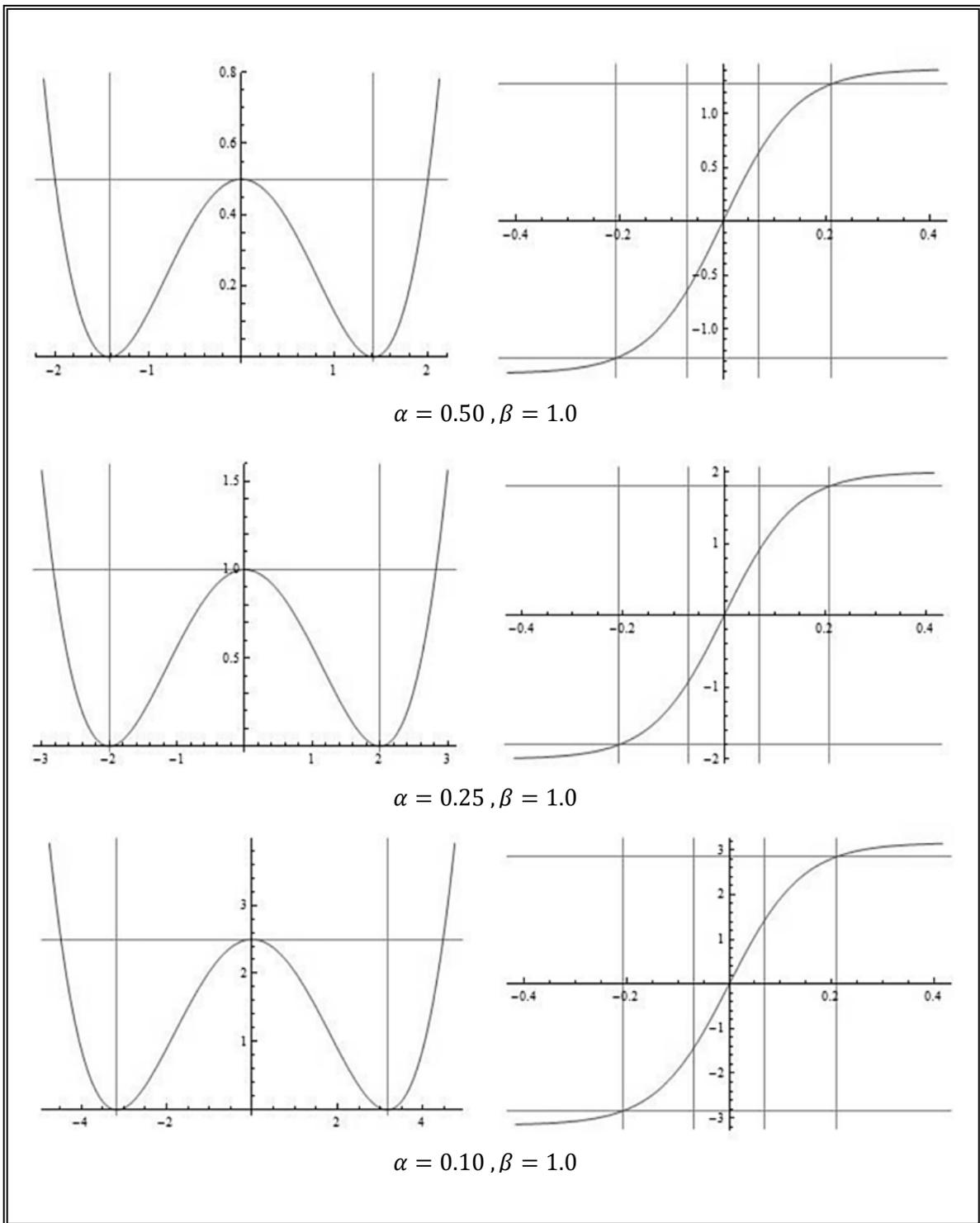


Figura 3.6. Potencial de doble pozo e interfase difusa de las simulaciones con diferentes valores de α .

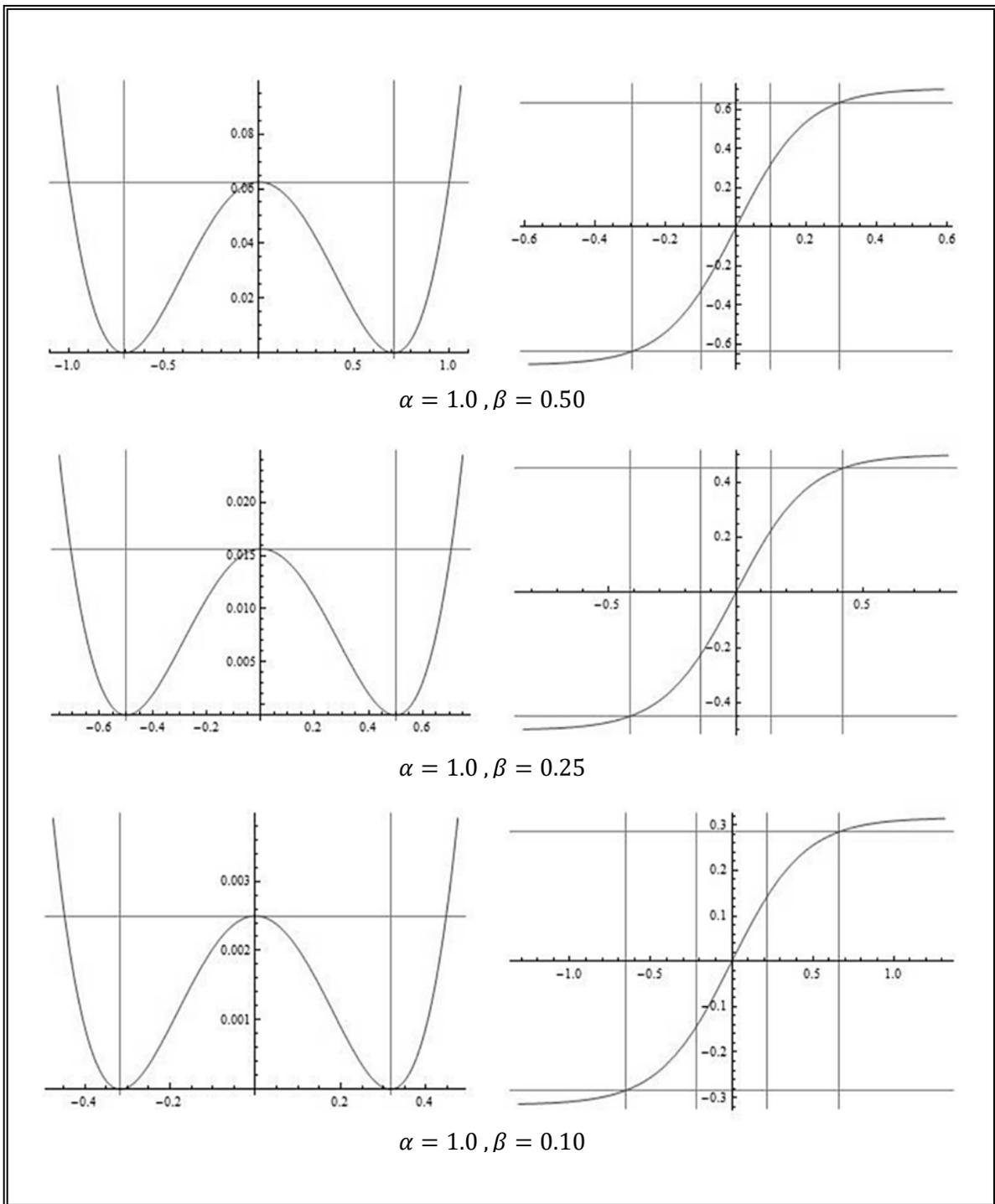


Figura 3.7. Potencial de doble pozo e interfase difusa de las simulaciones con diferentes valores de β .

Cuando el parámetro k_0 en simulaciones tiene un valor relativamente alto, representa que la energía interfacial es relativamente alta. Como el sistema en la condición inicial está fuera de la condición de equilibrio, el sistema evoluciona hacia un valor extremo de la energía (un mínimo) que requiere de cierto tiempo para alcanzarse. En las simulaciones el tiempo asignado fue de 30 segundos. La evolución de la energía libre al arranque de la simulación se muestra en la figura 3.8. La energía está en el eje de ordenadas dada en unidades de fuerza por distancia contra tiempo.

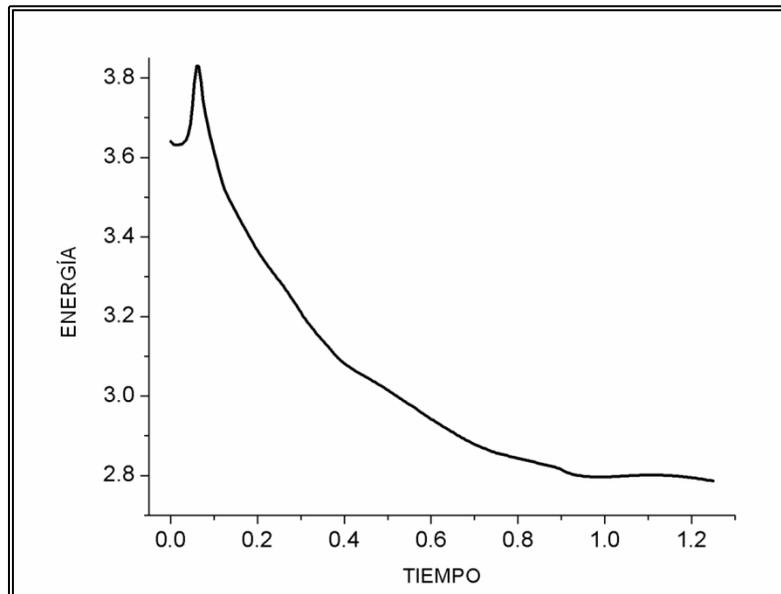


Figura 3.8. Variación de la energía con respecto al tiempo.

Como se muestra en la figura 3.8 la energía decae, pero el tiempo de simulación no es suficiente para observar el tiempo en que se alcanza el equilibrio. La variación abrupta es una traza del paso inicial del método numérico. En general el parámetro k_0 nos permite definir qué tan apretada será la interfase y como la

variación de otros parámetros la afectara para conseguir el estado meta-estable de la mezcla.

La movilidad M_ϕ es un parámetro que afecta la evolución de las interfases, relacionada con la rapidez con que se separan los dominios respecto al tiempo. Para ilustrar esto en la figura 3.9 se exhibe una secuencia de imágenes donde se fijaron los parámetros del campo de fase de una simulación y se incrementaron los valores de M_ϕ tomándose imágenes a un mismo tiempo característico para todos los casos.

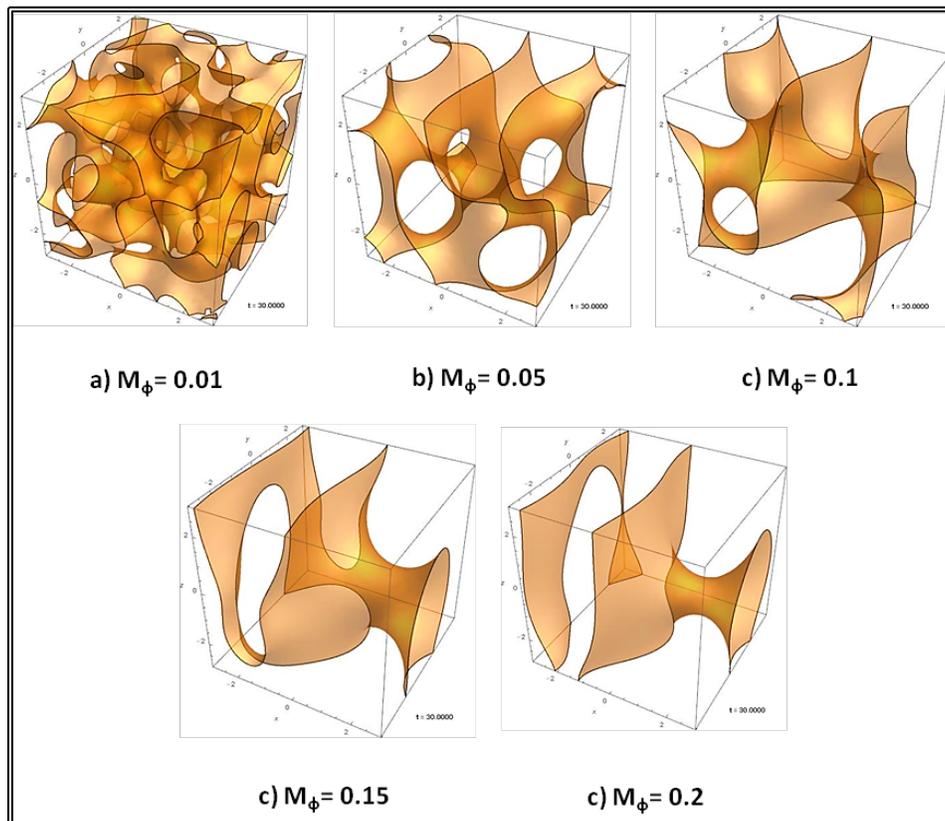


Figura 3.9. Cambios en una mezcla bifásica por efecto de la movilidad en un tiempo de simulación de 30 s.

La figura 3.10 muestra la secuencia de imágenes de una simulación a tres tiempos diferentes. En “a” se observa la condición inicial que es una mezcla muy perturbada donde los dominios están perfectamente mezclados y distribuidos homogéneamente, en “b” se puede ver que los dominios ya están casi separados en comparación con el estado inicial, en “c” finaliza el proceso observándose que las dos fases ya se han separado casi en su totalidad tendiendo hacia la condición de equilibrio en donde las fases están completamente separadas. Es evidente que bajo estos parámetros la separación de los dominios es veloz.

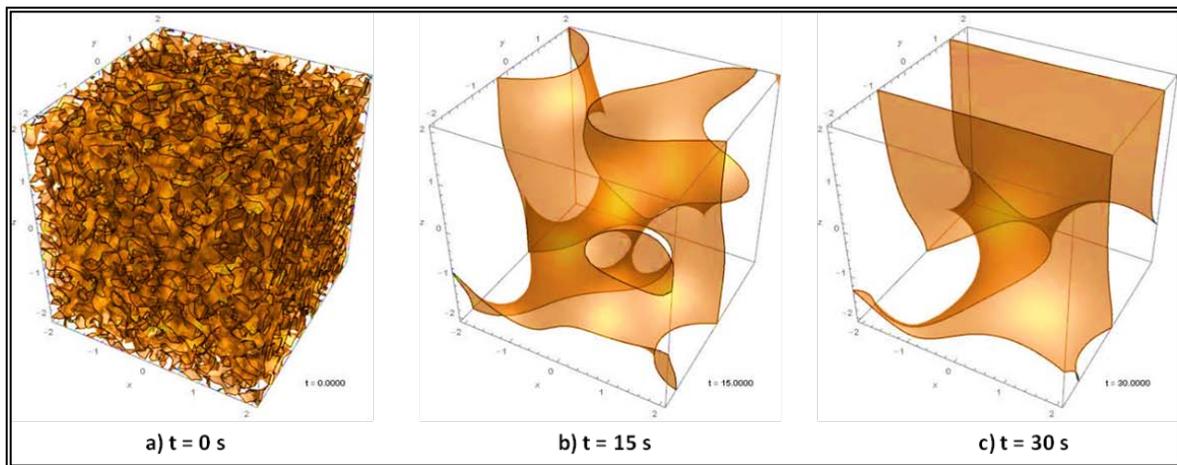


Figura 3.10. Secuencia de separación de las fases con respecto al tiempo.

3.5.2 CAMPO DE FASE NUCLEACIÓN.

Para el caso de nucleación la perturbación se consigue asignado un valor de $phm = 0.06$ es decir, el proceso se inicia fuera de la zona de equilibrio, donde a $t = 0$ nos situamos en una de las fases y la otra crecerá dentro de la primera conforme avance el tiempo. En la figura 3.11 nos da una idea de en qué región de la gráfica de energía de interfase podemos situar la simulación.

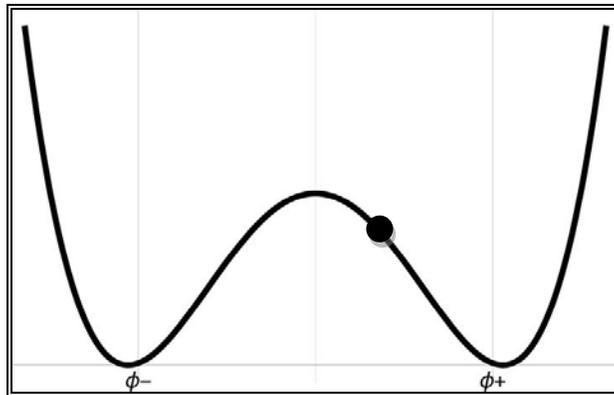


Figura 3.11. Condición inicial en el potencial de doble pozo para la simulación del fenómeno de nucleación.

La curva de energía Figura 3.12 no muestra valores altos de la energía en la condición inicial y cómo su evolución hacia el estado de equilibrio separa las fases.

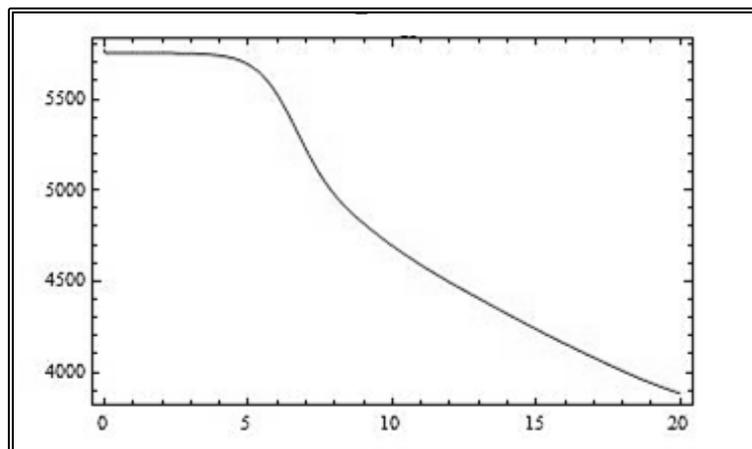


Figura 3.12. Variación de la energía con respecto al tiempo.

La secuencia de simulación se muestra en la figura 3.13, al tiempo cero se tiene la condición inicial, a $t = 2.5$ s, aparecen pequeñas gotas que comienzan a crecer dentro del primer dominio (nucleación). Las siguientes imágenes muestran cómo estos dominios van creciendo y uniéndose.

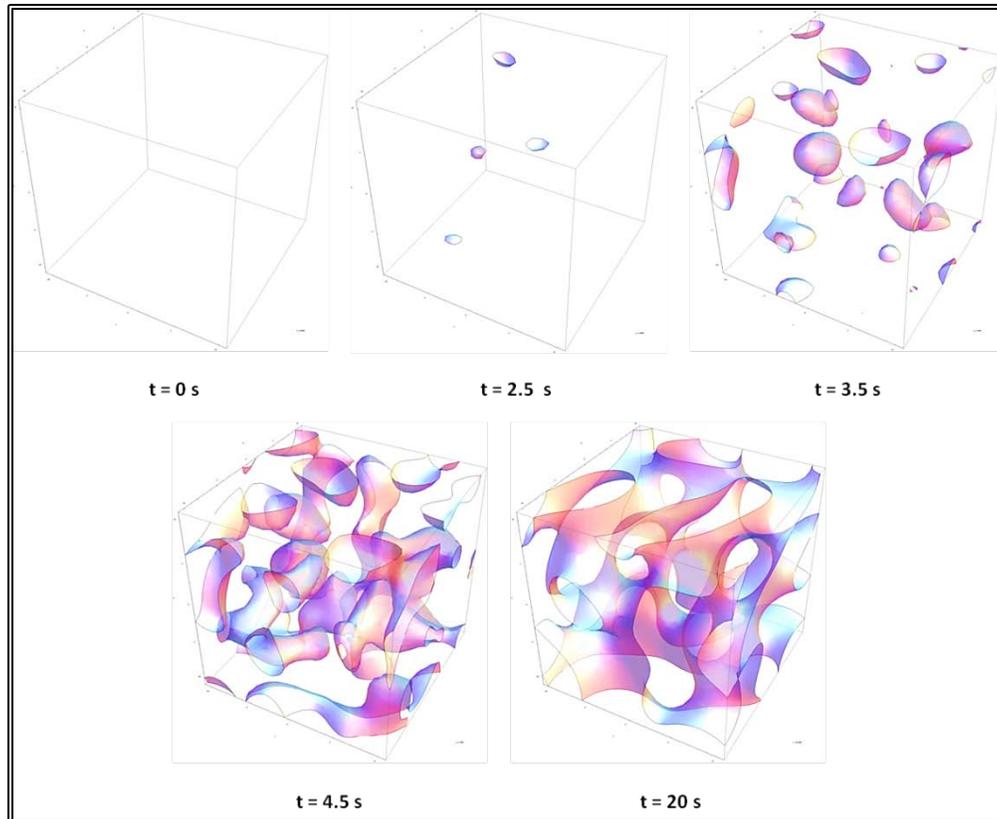


Figura 3.13. Secuencia de crecimiento y unión de dominios con respecto al tiempo.

3.6 CAMPO DE FASE CON FLUJO.

En las simulaciones es posible introducir condiciones de flujo cortante simple generado por movimiento de fronteras (flujo de *Couette*) con dos casos, uno por el movimiento de la placa superior y otro con el movimiento de la placa superior e inferior en sentidos contrarios. Adicionalmente también se pueden generar flujos cortantes por gradientes de presión (flujo de *Poiseuille*). En ambos casos la condición de flujo se resuelve con la ecuación de *Navier-Stokes* modificada con un término que toma en cuenta la tensión interfacial, el cual la acopla con la ecuación de Cahn-Hilliard por medio del campo de fase. La figura 3.14 muestra las

condiciones de frontera en las que la mezcla bifásica estará contenida, además de señalar la dirección de flujo externo que se le inducen al sistema.

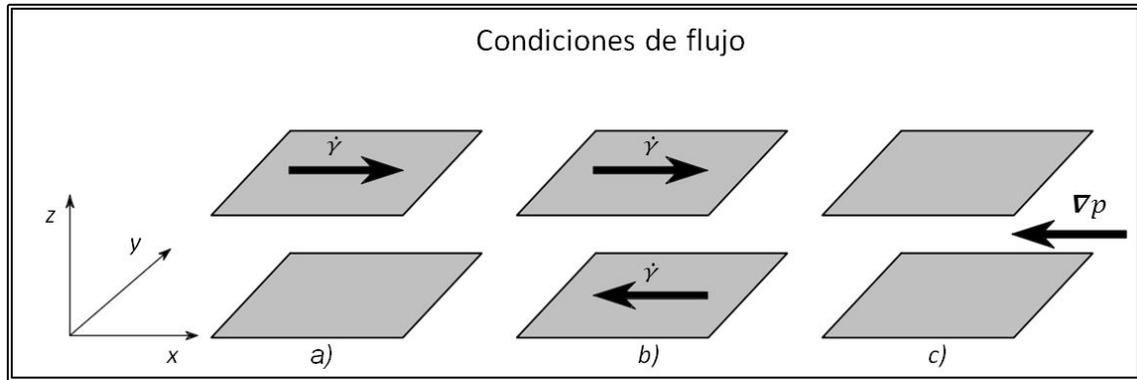


Figura 3.14. Condiciones de frontera y sentido del flujo.

a) Movimiento placas paralelas (Couette una placa móvil) b) Movimiento de paralelas (Couette dos placas móviles) c) Flujo por gradiente de presión (Poiseuille).

En esta parte del trabajo se decidió no mostrar secuencias de imágenes cuando el sistema está en flujo, debido a que se necesitarían muchas imágenes para poder apreciar el movimiento del sistema. Por este motivo se generaron videos mediante las secuencias de imágenes de esta parte de la experimentación numérica. Los videos de estas, anteriores y subsecuentes corridas se adjuntan en el "Anexo digital" en los links de la página 81 ó en el formato de CD adjunto.

3.7 SIMULACIÓN DE GOTAS

Una de las condiciones iniciales que permite el código es tener a los dominios completamente separados en forma de una "gota esférica". Esta inicialización tiene en una condición de estado meta-estable, con la cual podemos realizar otro tipo de simulaciones, dentro de las cuales las que más nos interesan son aquellas con de flujo.

Para las simulaciones con condiciones de flujo, se considera un dominio acotado por placas paralelas, con los tipos de flujos ya mencionados. El parámetro ***ShearRt*** se utiliza para indicar la rapidez de corte en el flujo cortante simple o el gradiente de presión en el flujo de *Poiseuille*.

En los sistemas bifásicos que se han simulado en este trabajo se han considerado viscosidades iguales en ambas fases con el fin de acotar el número de parámetros en la experimentación numérica. La viscosidad está relacionada con la difusión del campo de velocidad en el sistema. Con valores numéricos bajos en la viscosidad (valores entre 0.1 – 0.5), la rapidez en la transferencia de momentum lineal es baja, por lo que para tener una difusión del campo de velocidad adecuada a el tiempo de la simulación se requieren altas rapidezces de corte (valores entre 0.01 – 0.5). Por otra parte, si se utilizan valores de la rapidez de corte mayores a 0.5, el flujo genera deformaciones en la gota que son lo suficientemente grandes para que lleguen a las fronteras periódicas, lo cual, aunque en cuestión de la simulación no es incorrecto, para propósitos del análisis de la deformación requiere de procedimientos adicionales no considerados dentro del alcance de este trabajo.

La figura 3.15 muestra la deformación de una gota por flujo de *Couette* en sus dos variantes: en la primera sólo se tiene el movimiento de la placa superior, lo que hace que la gota se deforme y se mueva en la dirección de la placa. Como el simulador tiene condiciones periódicas en la dirección del flujo, se puede apreciar como la gota se desplaza hacia la derecha y reaparece en la parte izquierda. En la segunda variante del flujo de *Couette* se tiene el movimiento de ambas placas en

sentidos opuestos, lo cual deja al centroide de la gota en la posición media y permite apreciar una deformación simétrica.

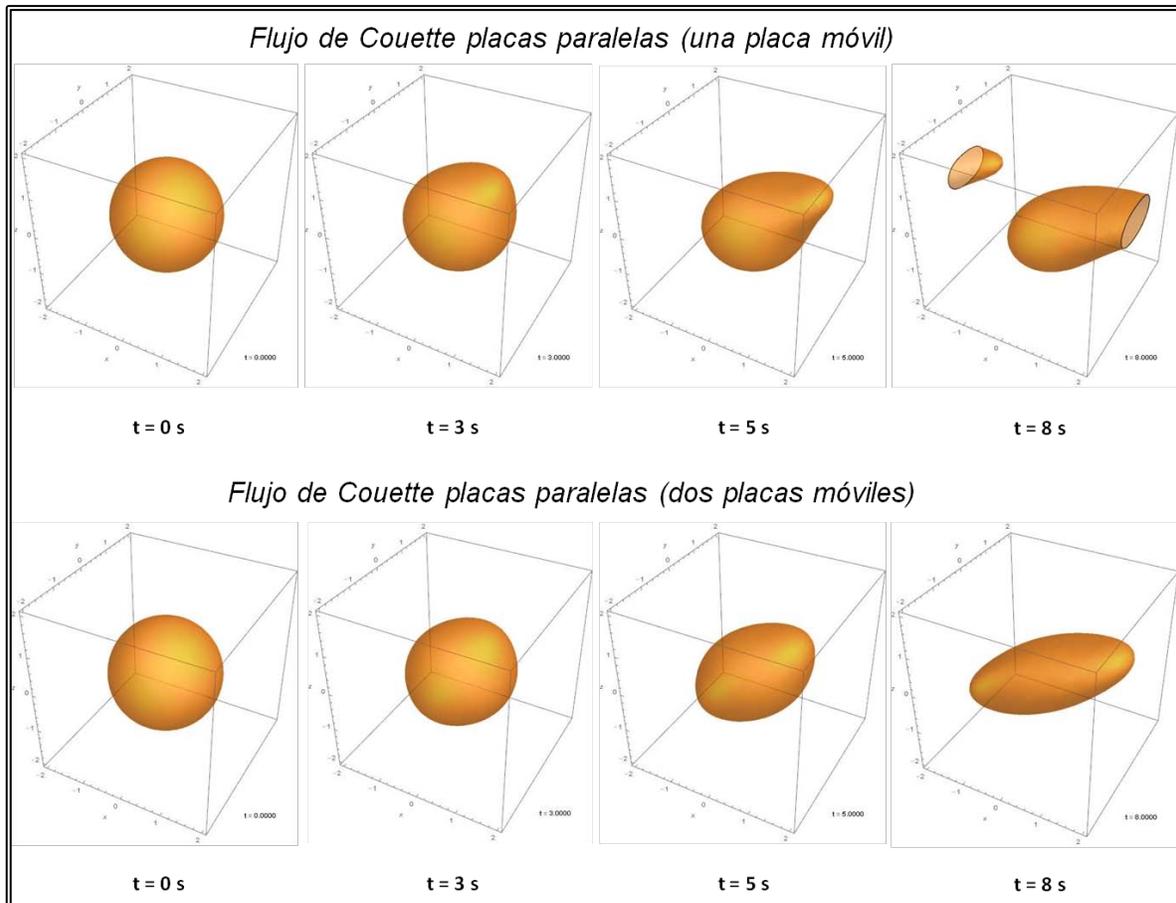


Figura 3.15. Secuencia de deformación de gotas con flujo de Couette placas paralelas con movimiento de la placa superior y de ambas placas, con una rapidez de corte de 0.5 s^{-1} .

El flujo de *Poiseuille* se caracteriza por la acción de un gradiente de presión a lo largo del eje longitudinal que, en ausencia de la gota, genera el perfil parabólico propio de este flujo. Cuando se tiene la presencia de una gota, a pesar de que estamos considerando la misma viscosidad, la tensión interfacial entre los fluidos genera una perturbación al perfil parabólico, aunque aún se aprecia esa característica. Con valores bajos del gradiente de presión la gota solamente se

desplaza y deforma. El incremento del gradiente de presión ocasiona la ruptura de la gota en varios segmentos.

Ese comportamiento se debe principalmente a los efectos de frontera debidos a la cercanía de éstas con la gota. En la figura 3.16 se muestra una secuencia de imágenes de la condición de flujo de *Poiseuille*.

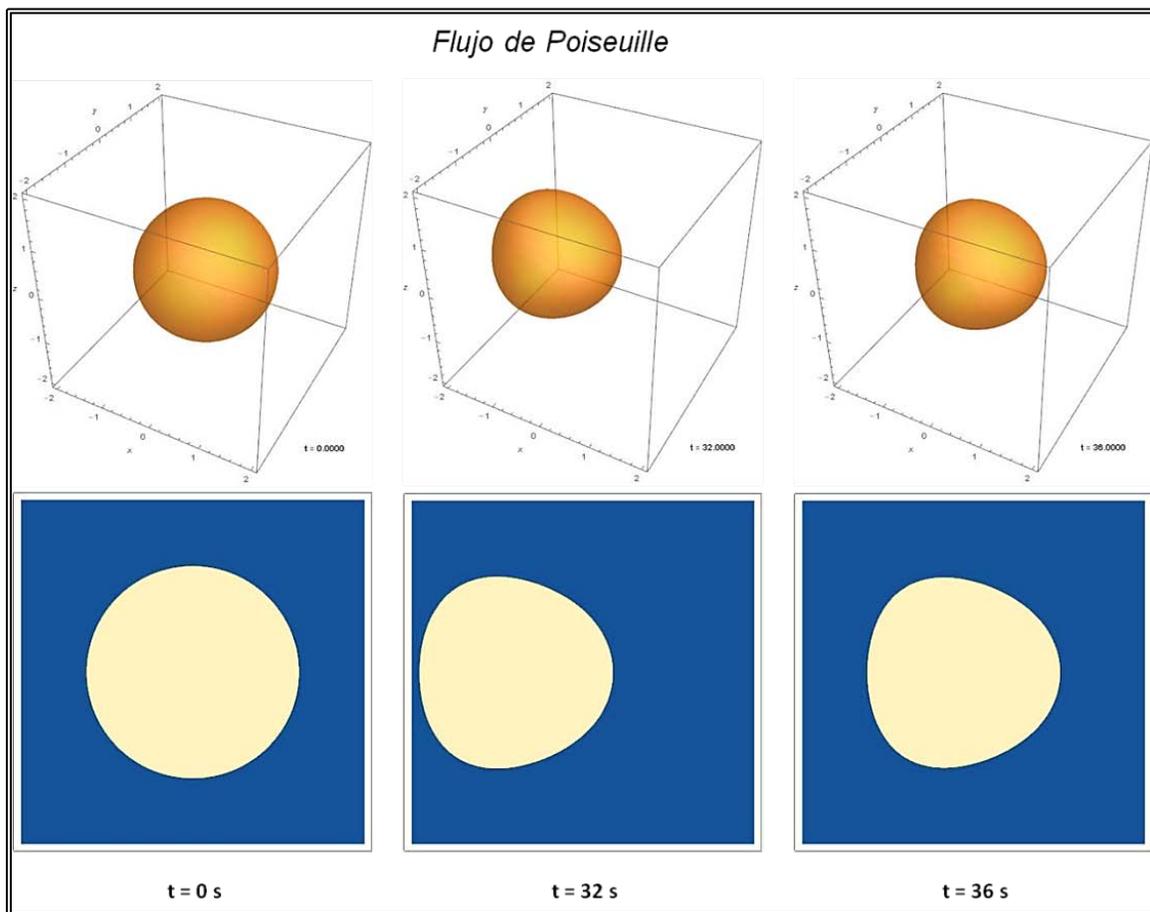


Figura 3.16. Secuencia de deformación de gotas con flujo de *Poiseuille* en 3D y con un corte transversal sobre la gota a un gradiente de presión de 0.01.

Estos sistemas se usarán posteriormente en las simulaciones para el caso de surfactante, ya que es necesario visualizar el cambio local que producen dichas sustancias. Por ahora solo se muestran las deformaciones en imágenes (figura

3.15 y 3.16), los videos de las secuencias de simulación se encuentran en el “Anexo digital” en los links de la página 81, CFGFC01 → 04 y CFGFP01. En el siguiente capítulo se retomarán y calculará la deformación de una manera precisa.

3.8 CAMPO DE FASE CON SURFACTANTE

Para estudiar los efectos del surfactante en la dinámica de gotas se tomaron como base las simulaciones de gotas en ausencia de surfactante bajo las mismas condiciones de flujo y así contrastar los efectos de los cambios de éste. Retomando la ecuación del funcional de la energía libre con presencia de surfactante

$$F[\phi, \psi] = \int_V \left\{ f[\phi(x)] + \frac{1}{2} \kappa_0 (1 - \lambda \psi) \|\nabla \phi(x)\|^2 + \frac{\varepsilon}{2} \psi^2 + \frac{\gamma}{2} \psi^2 \phi^2 \right\} dv$$

Los parámetros relacionado con la energía de bulto α y β , se mantuvieron constantes, al igual que el valor de κ_0 . El número de puntos que son tomados en cuenta en el espesor de la interfase para el cálculo de las derivadas numéricas apropiado para obtener buenos resultados en estas simulaciones es $n_{thk} = 6$. Estas características se muestran en la figura 3.17.

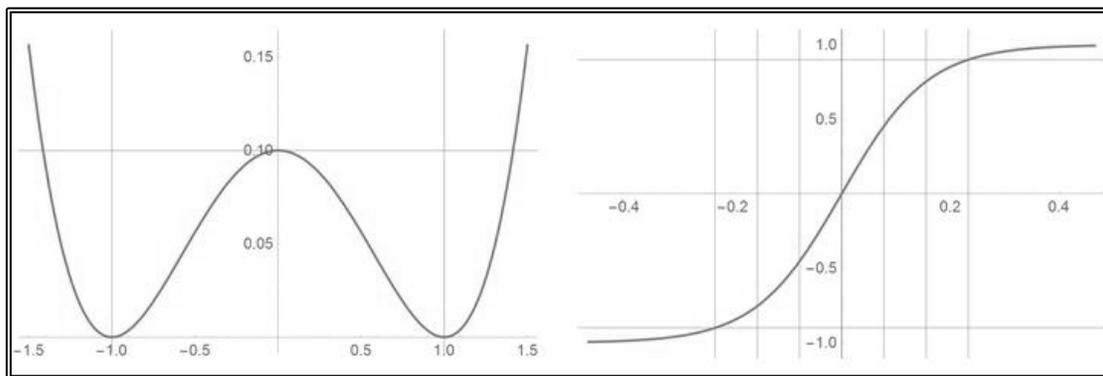


Figura 3.17. Potencial de doble pozo que muestra los valores máximos y mínimos del campo de fase (izquierda) y espesor de la interfase difusa del sistema (derecha).

Para estas simulaciones, se consideraron gotas que pueden tener diferentes tamaños por medio del parámetro phm que define el diámetro relativo de la gota con respecto al dominio. Ver figura 3.18.

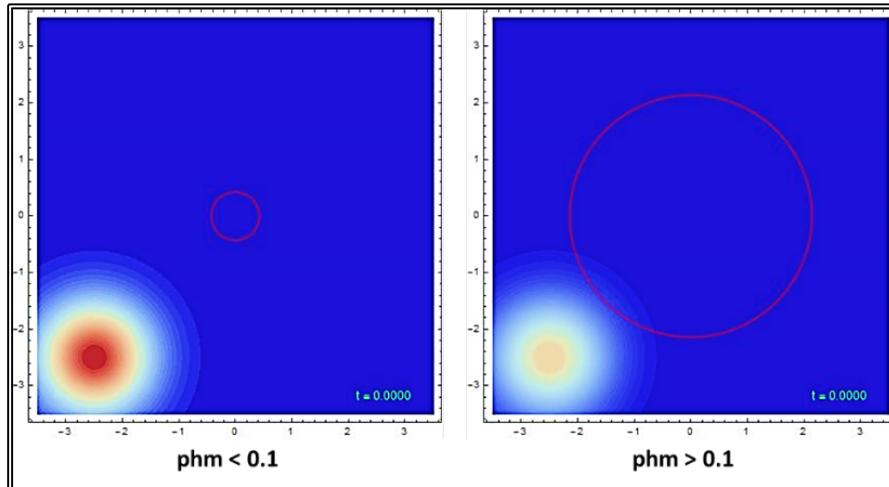


Figura 3.18. Tamaño relativo de la gota representada por medio de la circunferencia roja junto con una concentración inicial no homogénea de surfactante.

El parámetro λ determina el decaimiento de la tensión interfacial, el cual es un parámetro fenomenológico lineal que indica, dada la concentración máxima de surfactante que se puede tener en la interfase ($\psi = 1$), cuanto decaerá el valor del término de la energía interfacial, en donde el parámetro λ va de cero a uno. Después de algunas observaciones se decidió poner un valor λ constante y dejar que sólo la concentración cambie. Realizando pruebas con valores extremos del decaimiento de la tensión interfacial y de la concentración de surfactante (es decir, cuando λ y ψ_0 tienden a un valor cercano a uno), los efectos de deformación son bastante marcados, ya que estamos considerando una energía interfacial casi nula, que causa deformaciones muy marcadas y permite el engrosamiento de la interfase (cambios en el campo de fase) y como uno de nuestros objetivos es

mantenerlo lo más constante posible para fines comparativos, se buscaron valores más adecuados para lograr ese punto.

El parámetro *ppSurfFd* sirve para asignar una condición inicial del surfactante al inicio de la simulación que no es necesariamente igual a $\psi_{m\acute{a}x}$. (concentración máxima en la superficie de la gota), que no necesariamente está sobre ella. La condición inicial de surfactante puede ser un spot¹¹ de surfactante con una concentración dada en una zona fuera de la interfase, en donde una concentración inicial alta favorece a que más surfactante se pueda adherir a la superficie de la gota, generando más deformación, como se nota en la figura 3.19.

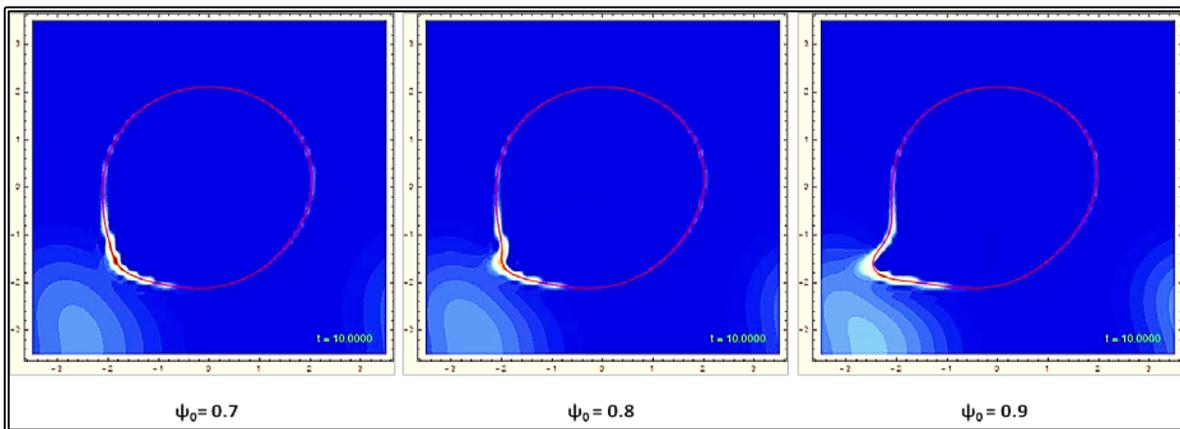


Figura 3.19. Deformación de la gota con diferentes concentraciones iniciales de surfactante y decaimiento λ constante.

3.9 DIFUSIVIDAD Y ADHERENCIA

Los parámetros ϵ y γ representan la difusividad y la adherencia a la interfase del surfactante. Algunos de los efectos de estos parámetros se muestran en la figura 3.20. La difusividad permite que el surfactante se distribuya por el dominio, y su

¹¹ Una región en la cual existe una concentración alta inicial de surfactante.

magnitud está relacionada con la rapidez con que lo hace, mientras que la adherencia es la capacidad de retención y acumulación de surfactante en la interfase.

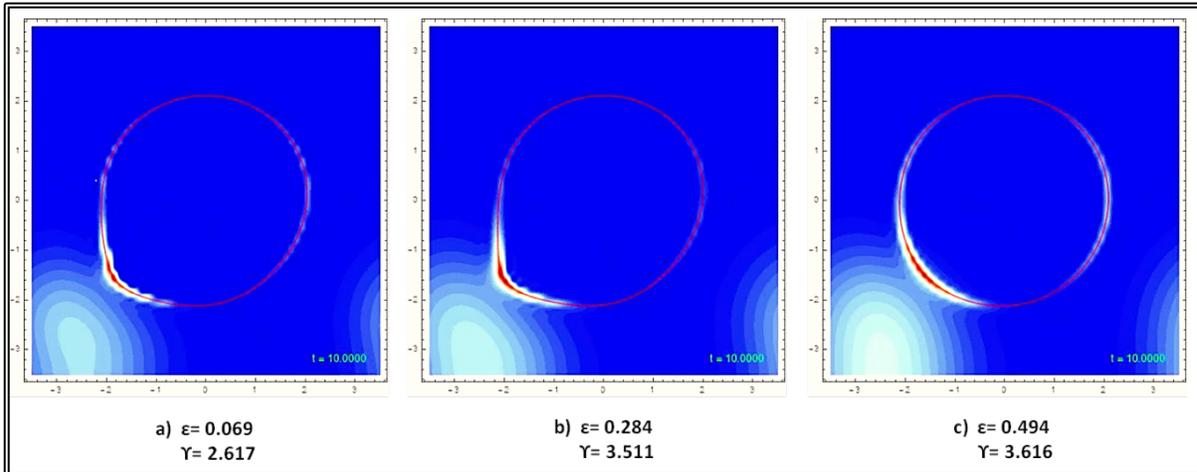


Figura 3.20. Deformaciones de gotas con diferentes combinaciones de difusividad y adherencia.

a) Difusividad pequeña y alta adherencia, b) Misma relación entre difusividad y adherencia, c) Difusividad alta.

La movilidad es un factor que afecta tanto a la difusividad y a la adherencia del surfactante, y tiene que ver con la rapidez temporal con que ocurren esos efectos y los pone en contexto. La deformación más suave de la gota con valores muy altos de la movilidad se debe al efecto temporal del parámetro, que entra en competencia con los efectos del surfactante. En el caso simple con campo de fase un valor alto de esa magnitud genera una separación más rápida de las fases, sin embargo, los efectos del surfactante favorecen a que su energía se mantenga en valores mínimos que conserven la forma esférica, haciendo más lenta su posible deformación y coalescencia, por ello la deformación disminuye.

Por último, tomamos en cuenta tres valores distintos de la movilidad del surfactante, obteniendo como resultado la secuencia mostrada en la figura 3.21.

Los valores de los parámetros que se utilizaron en las simulaciones para el campo de fase y el surfactante fueron los siguientes:

$k_0 = 0.005$, α y $\beta = 0.4$, $M_\phi = 0.1 \rightarrow 1.5$, $nthk = 6$, $phm = 0.3$, $tint = 10$, $\lambda = 0.9$,
 $\varepsilon = 0.069$, $\gamma = 2.617$, $ppSurfFd = 0.8$

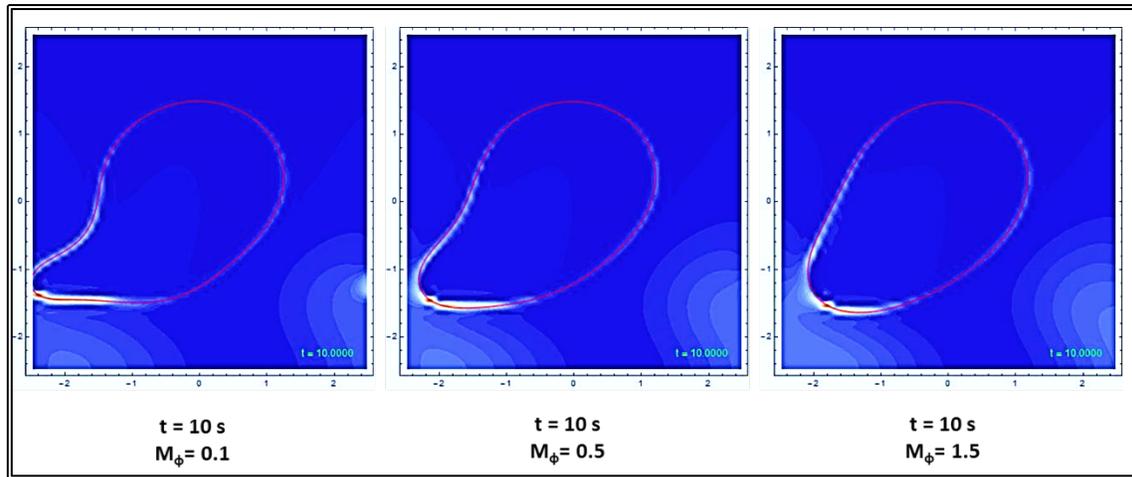


Figura 3.21. Deformación de la gota por efectos del surfactante a distintas movilidades.

CAPÍTULO 4.

DEFORMACIONES DE SUPERFICIE POR EFECTO DEL SURFACTANTE

4.1 VARIACIONES DE LA ENERGÍA

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos por medio de la simulación numérica de gotas con presencia de surfactante utilizando la técnica de campo de fase. Como ya hemos mencionado en el capítulo 2, el funcional $F[\phi, \psi]$ permite describir los estados del sistema en cualquier instante y define la energía cuando estos sistemas no están en equilibrio.

Las contribuciones que intervienen en la energía del sistema están dadas por cada término del funcional $F[\phi, \psi]$, descritas en capítulos anteriores. Ahora, es cuándo podremos revisar cuales son los efectos macroscópicos generados a consecuencia de la modificación de cada uno de estos términos.

En la figura 4.1 se muestra la evolución en el tiempo de dos condiciones de simulación en cada término del funcional de la energía libre, la energía de bulo representada por la línea azul, la energía superficial por la línea verde, la suma de estas dos es la línea roja y la línea cian es la suma de los términos energéticos asociados a la difusividad y adherencia del surfactante. Cuando se aplica un flujo a gotas sin surfactante, éstas tienen una tensión interfacial constante para una temperatura dada, y en comparación con el caso con surfactante, las gotas son más rígidas y para obtener una deformación apreciable es necesario aplicar una

rapidez de corte mayor. Con la presencia de surfactante, la tensión interfacial disminuye (hace que la gota sea más “suave”) y ésta se puede deformar con mayor facilidad.

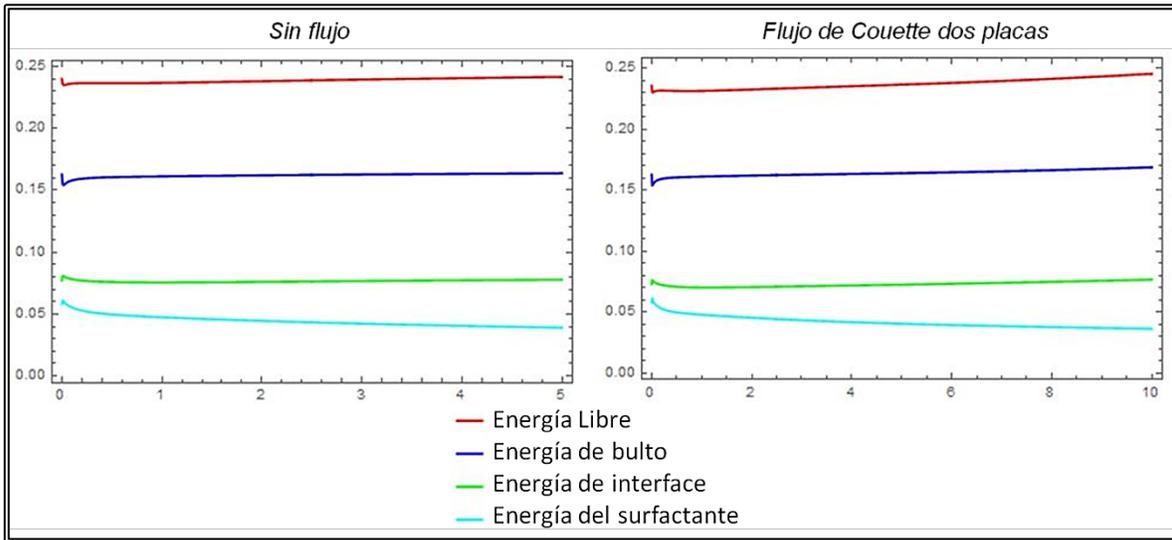


Figura 4.1. Gráfica de contribuciones de energías en sistemas con surfactante en condiciones estáticas y con flujo.

4.2 DEFORMACIONES DE SUPERFICIE FUERA DEL ESTADO DE EQUILIBRIO.

Como condición inicial generamos una gota sin surfactante donde dejamos correr un tiempo la simulación hasta llegar a la condición de equilibrio de la energía libre. A esa condición inicial se le añade la condición inicial para el surfactante, que sacará de equilibrio al sistema considerado.

Si consideramos el caso de un spot de surfactante con una concentración inicial fuera de la interfase, el gradiente de concentración de surfactante genera difusión y eventualmente entra en contacto con la interfase, lo que causa una disminución

de la tensión interfacial local, y en esa zona se genera un cambio en la presión interna de la gota. Ese gradiente de presión genera un flujo que deformará la interfase. En la figura 4.2 se muestra una secuencia de imágenes donde el valor del decaimiento $\lambda = 0.9$ constante para tres casos de concentración inicial en el spot. Entre más alta sea la concentración inicial, mayor cantidad de surfactante llegará a la posición de la interfase más cercana, provocando un mayor decaimiento de la tensión interfacial local dando como consecuencia final una mayor deformación.

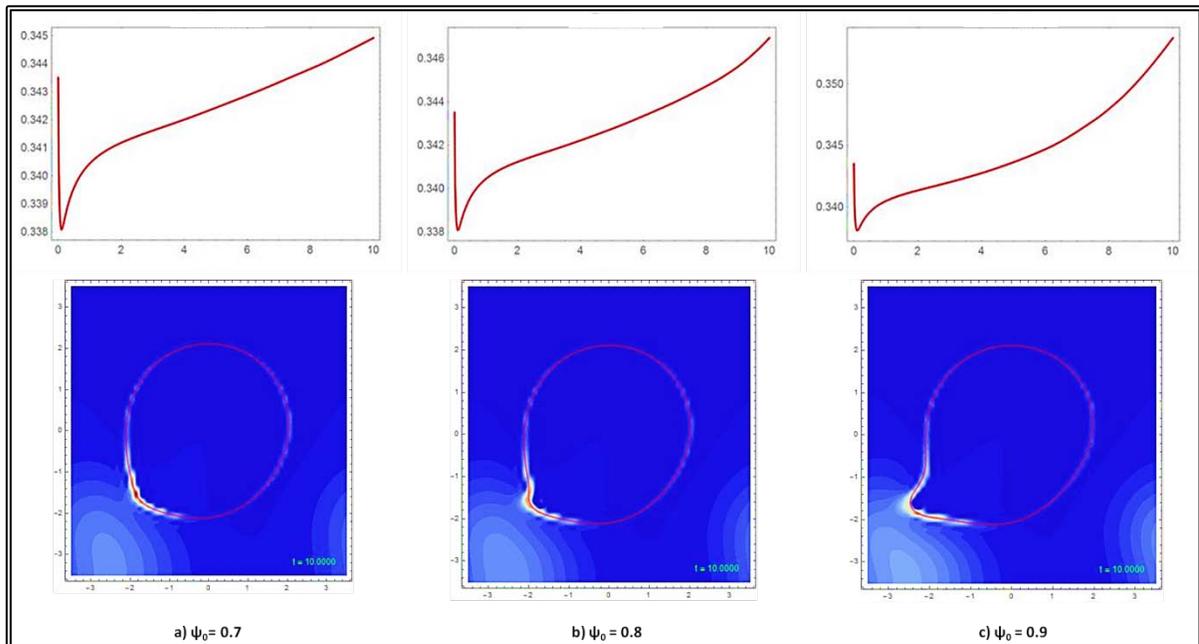


Figura 4.2. Deformación de la gota a diferentes concentraciones iniciales del spot de surfactante con decaimiento λ constante.

4.3 DEFORMACIONES DE SUPERFICIE EN UN ESTADO EN EQUILIBRIO.

Otro tipo de condición inicial es el caso en donde colocamos una distribución homogénea de surfactante en la interfase en equilibrio. Esta condición inicial no

genera gradientes de presión y por lo tanto no hay flujo (o deformación). La tensión interfacial con esta condición inicial se ha disminuido de forma homogénea, pero se requiere de cierto tiempo para que se llegue a una condición de equilibrio entre el decaimiento de la tensión interfacial, la difusividad y la adherencia. Este comportamiento inicial se puede observar por medio de la figura 4.3. Las gráficas de la parte superior muestran la cantidad de surfactante que hay disponible durante toda la simulación, también son un parámetro que nos indica cómo evoluciona la corrida numérica conforme avanza el tiempo. La cantidad de surfactante debe ser igual todo el tiempo (es una cantidad conservativa), sin embargo, la discretización del método hace que se tengan pequeñas variaciones de éste, y esas primeras gráficas muestran precisamente ese error debido a la discretización, que nos ayudan a checar qué tan bien se desarrolla una simulación, ya que lo que esperamos es que el valor no se dispare ni decaiga abruptamente, ya que quiere decir que el error es grande. Mientras esta gráfica no tenga una caída abrupta o llegue a valores negativos, podemos garantizar que la simulación tiene un sentido físico. A pesar de que la caída en la curva se ve exagerada en la conservación de surfactante, se debe mencionar que son un acercamiento y las variaciones sólo se hacen notar en millonésimas.

Sobre la misma figura en las gráficas inferiores se observa el efecto del factor de decaimiento de la tensión interfacial sobre la concentración del surfactante en la interfase. La línea azul representa la concentración de surfactante sobre la interfase y en la roja se observa que entre más alto sea el factor de decaimiento, más alta será la concentración final de surfactante sobre la interfase.

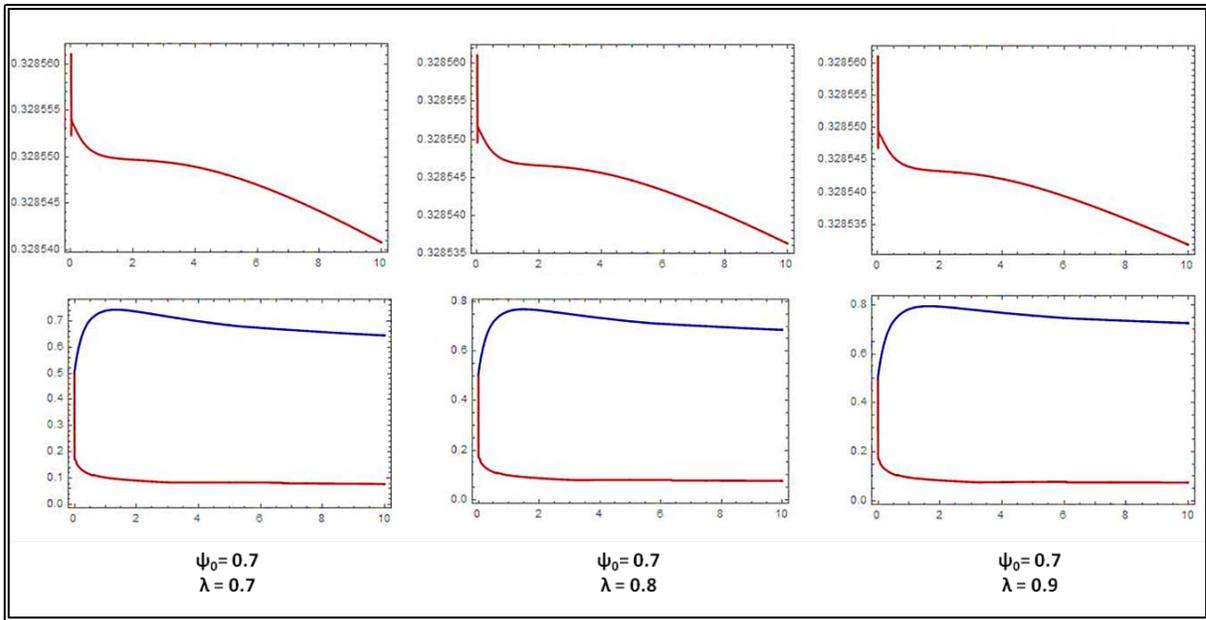


Figura 4.3. Graficas de conservación de surfactante y concentración en la interfase.

El origen común de estas dos curvas representa a la concentración inicial de surfactante en la simulación. La curva azul representa la máxima concentración de surfactante que se ha adherido a la superficie de la gota. Este valor nunca debe pasar de 1.0 de lo contrario la concentración estaría fuera de un valor físicamente admisible. Esta curva muestra que inicialmente la adherencia tiende a acumular el surfactante sobre la interfase y después la difusividad tiende a hacer más homogénea esa acumulación, cuando este tipo de comportamiento se somete a flujo, se genera una perturbación sobre la concentración del surfactante, como se puede apreciar en la figura 4.4.

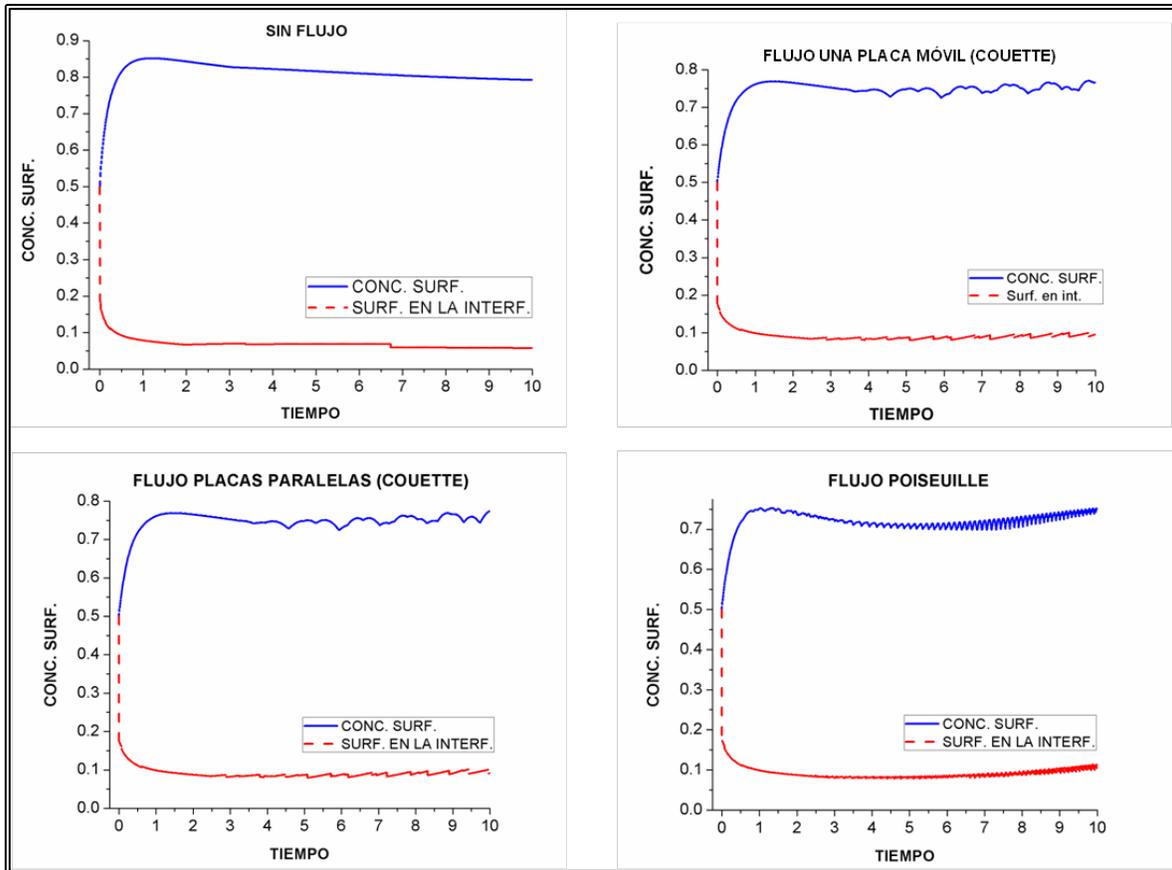


Figura 4.4. Perturbación en la concentración del surfactante debido al flujo.

La curva roja representa la concentración máxima de surfactante que hay alrededor de la interfase y que está disponible para adherirse. Esta concentración va decayendo conforme el surfactante se adhiere a la interfase.

4.4 PROCESAMIENTO DIGITAL PARA ANÁLISIS DE IMÁGENES.

Como un método para medir las deformaciones que sufre una gota, se generan secuencias de imágenes a intervalos regulares durante el tiempo que dura la simulación. Para calcular la deformación se usó un software de procesamiento de imágenes digitales de dominio público, "ImageJ", que ayudó al análisis, cuantificación y comparación de datos obtenidos de las secuencias de imágenes.

El análisis de imágenes consiste en la detección de los bordes de los objetos o “partículas”, en este caso de las gotas y medir varias cantidades. El análisis de partículas se programó para obtener datos del perímetro, área y de los radios de la gota ajustada a una forma elipsoidal. Los datos fueron registrados en tablas que posteriormente se analizaron a través Mathematica para cuantificar las variaciones de un estado inicial circular a un estado deformado elipsoidal. Los resultados del análisis de imágenes son interpretados a través del parámetro adimensional de deformación de Taylor, para un corte transversal (en 2D) de la gota.

4.5 CALCULO DE LA DEFORMACIÓN DE TAYLOR.

La historia del flujo y la forma inicial del tipo de gota caracterizan completamente la dinámica de una gota, determinando o no si los efectos transitorios la llevan eventualmente a ruptura [19]. Para caracterizar la deformación de la gota bajo un campo de flujo, una primera aproximación asume una forma elipsoidal para la gota y la deformación de Taylor D_T como una medida adimensional de la magnitud de la deformación [26]. La deformación de Taylor D_T está definida en términos del semieje mayor L y del semieje menor B de la sección transversal de una elipse.

$$D_T = \frac{L - B}{L + B} \quad (4.1)$$

En la figura 4.5 se muestran los semiejes que se toman como referencia para medir este parámetro de deformación, además del ángulo de orientación θ de la gota con respecto al flujo que la deforma.

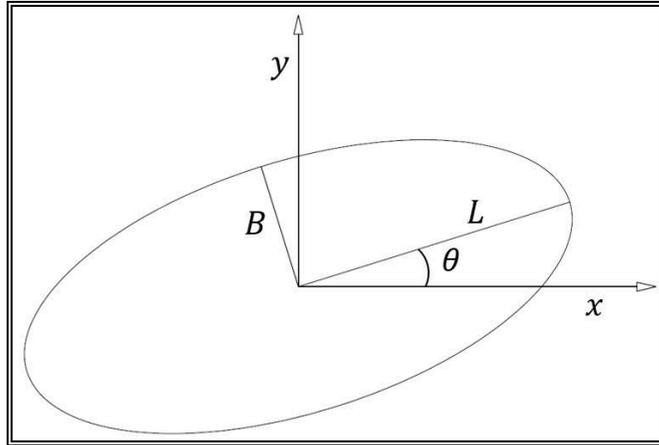


Figura 4.5. Semiejes de una gota elipsoidal deformada.

Las gráficas de la figura 4.6 expresan datos obtenidos y graficados en el análisis de imágenes y los cambios físicos que la forma de la gota sufre cuando es sometida a un flujo de Couette de placas paralelas externo.

En un caso bidimensional, el área de la gota se conserva (si no existe coalescencia con gotas vecinas) por el principio de conservación de la masa. Gráficamente se observa que esta condición se cumple, las perturbaciones que exhibe la gráfica se deben a la discretización del sistema, pero son despreciables, ya que las variaciones están alrededor de 60 píxeles que representa el 0.12% de la escala en píxeles, entre una imagen y otra.

Por otra parte, el perímetro de la gota aumenta por la deformación inducida por flujo, independiente de la existencia de una concentración de surfactante en su superficie.

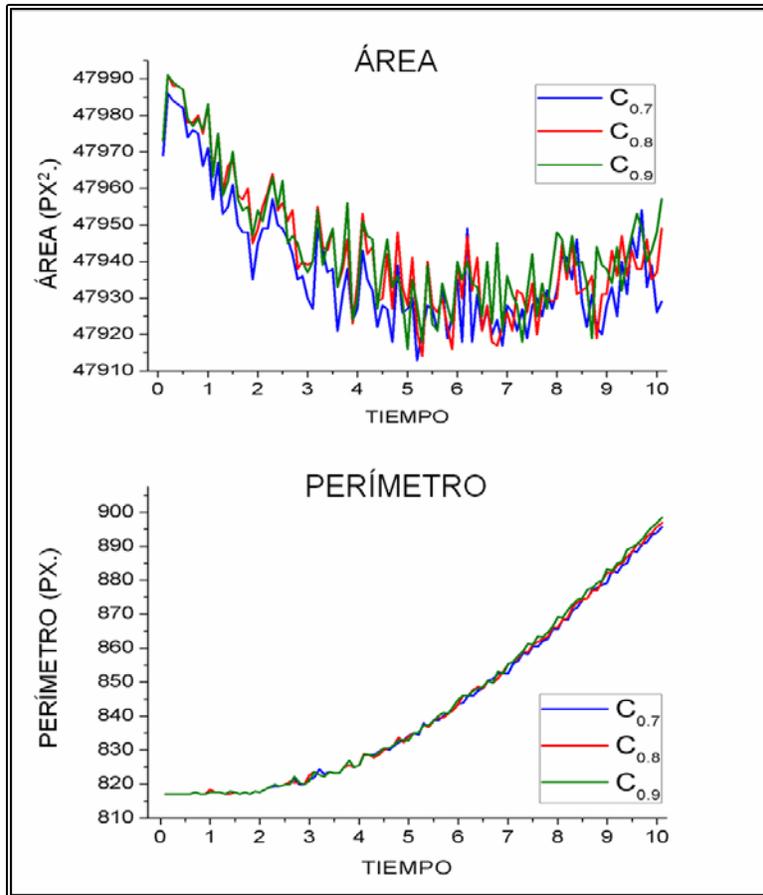


Figura 4.6. Graficas de variación de área, perímetro de una gota con surfactante en flujo de Couette de dos placas paralelas móviles.

El parámetro de deformación de Taylor mide la variación de los ejes L y B en cada imagen e indica el grado de deformación que alcanza la gota durante el proceso.

En la figura 4.7 se muestra una secuencia de la evolución en la deformación desde su estado inicial circular hasta su estado deformado. Debido a que el parámetro de Taylor es válido para gotas con forma elipsoidal, los flujos de *Couette* a una placa y de *Poiseuille* no se consideraron para el cálculo de deformación, debido a que los cambios que generan en la gota no se aproximan a la forma elipsoidal y que requiere otra metodología para cuantificar esa

deformación. Estos casos sólo se ilustran en el anexo digital CFSEFC1P01 → 02 y CFSEFP01.

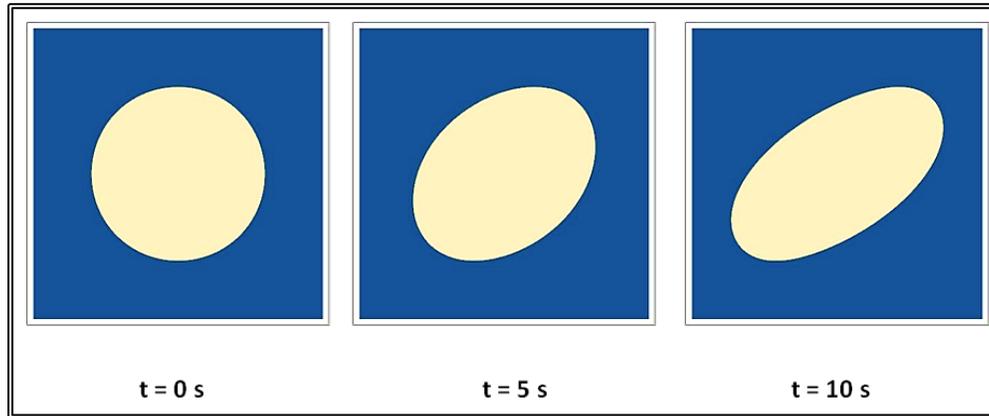


Figura 4.7. Secuencia de deformación de una gota sin surfactante a flujo Couette dos placas.

La figura 4.8 representa la tendencia de las curvas de deformación de la superficie cuando el factor de decaimiento de la tensión interfacial λ es constante e igual a 0.7 usando diferentes concentraciones iniciales de surfactante ψ . Se contrastó con la curva de deformación cuando la gota no tiene surfactante. La variación entre las

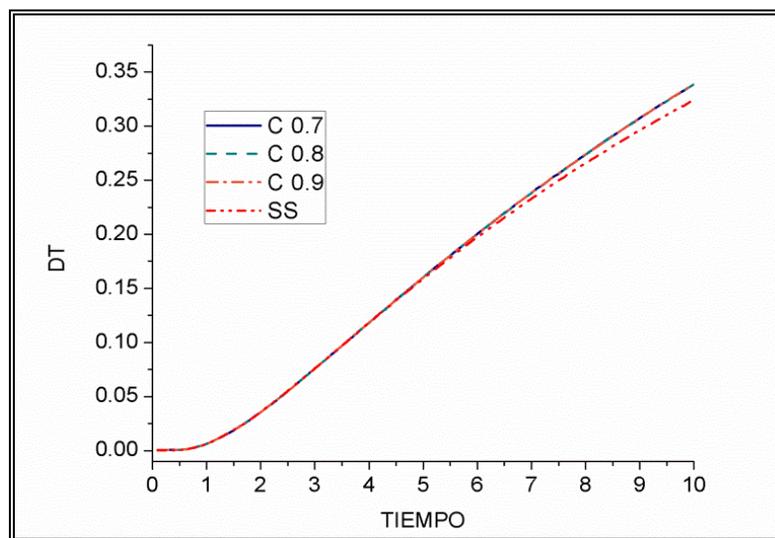


Figura 4.8. Curvas de deformación con concentración variable.

curvas para los casos en donde se tiene surfactante no es apreciable, ya que la acumulación de surfactante sobre la superficie en esos casos es similar, y se llega al mismo estado de saturación de surfactante sobre la superficie, por lo que la diferencia en la deformación es despreciable, aunque sí se nota la diferencia con respecto al caso que no tiene surfactante.

Las simulaciones mostraron que los valores de la concentración inicial de surfactante llegan al mismo valor de saturación sobre la superficie en el equilibrio (sin flujo), y cuando el sistema se somete a flujo, el valor de la concentración máxima sobre la superficie aumenta por arrastre de surfactante, dándose en los extremos de la gota.

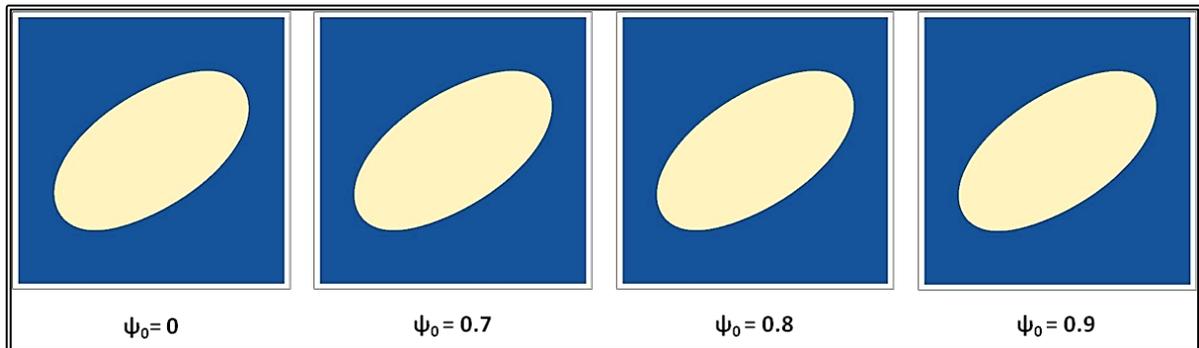


Figura 4.9. Estado deformado para gotas con diferentes concentraciones iniciales de surfactante en un tiempo de simulación de 10 s. Con una saturación de surfactante en la interfase en condición de equilibrio sin flujo de 0.6506 y dando un máximo de 0.7335 en los extremos de la gota debido al flujo.

Este comportamiento se observa en todas las simulaciones de esta clase, ilustrado en la figura 4.9, donde se muestran los estados deformados de las gotas a diferentes concentraciones. A simple vista el cambio no es apreciable, pero las variaciones se pueden determinar por medio del valor de la energía interfacial.

Esto se calcula y registra en la tabla 4.1, si sustituimos la ecuación (2.12) en la ecuación (2.13) asociada a los términos del surfactante y se obtiene:

$$\sigma = \frac{\sqrt{8 \beta [\kappa_0 (1 - \lambda \psi)] \phi_{eq}^2}}{3} \quad (4.2)$$

Concentración inicial		Saturación	Sin flujo	Con flujo	Tensión Interfacial		$\Delta\sigma(\%)$	$\Delta\sigma$
ψ_1	0	$\psi_{1m\acute{a}x}$	0	0	σ_1	0.059628	0	0
ψ_2	0.7	$\psi_{2m\acute{a}x}$	0.6506	0.738	σ_2	0.041458	30.47303	0.018171
ψ_3	0.8	$\psi_{3m\acute{a}x}$	0.6506	0.7384	σ_3	0.041446	30.49317	0.018183
ψ_4	0.9	$\psi_{4m\acute{a}x}$	0.6506	0.7383	σ_4	0.041449	30.48813	0.01818
Valores de numéricos de la interfase								
κ_0	0.01	β	0.4	λ	0.7	ϕ_{eq}^2	1.0	

Tabla 4.1. Valores numéricos de la interfase y energías de interfase con diferentes concentraciones iniciales de surfactante.

Cuando no hay surfactante, la energía interfacial tiene el valor más alto y es clara la disminución de energía que le provoca el surfactante, ya que en la concentración inicial más baja σ_2 cae alrededor de una 30.5%, y aunque crece la concentración inicial la disminución de σ no tiene cambios porque la saturación llega al mismo valor.

En la figura 4.10 se exhiben las curvas de deformación cuando se mantiene constante la concentración inicial a 0.8. Se modifica el valor de decaimiento y se toma en cuenta la saturación de surfactante en la interfase para cada caso. Al igual que en la figura 4.8, se contrasta estas curvas con una donde la gota no tiene surfactante.

Estos experimentos numéricos demuestran que el efecto del decaimiento es directo en la energía interfacial; aunque a primera vista los efectos son mínimos en

las figuras 4.10 y 4.11, es donde se puede apreciar un ligero aumento en el grado de la deformación a medida que el decaimiento aumenta.

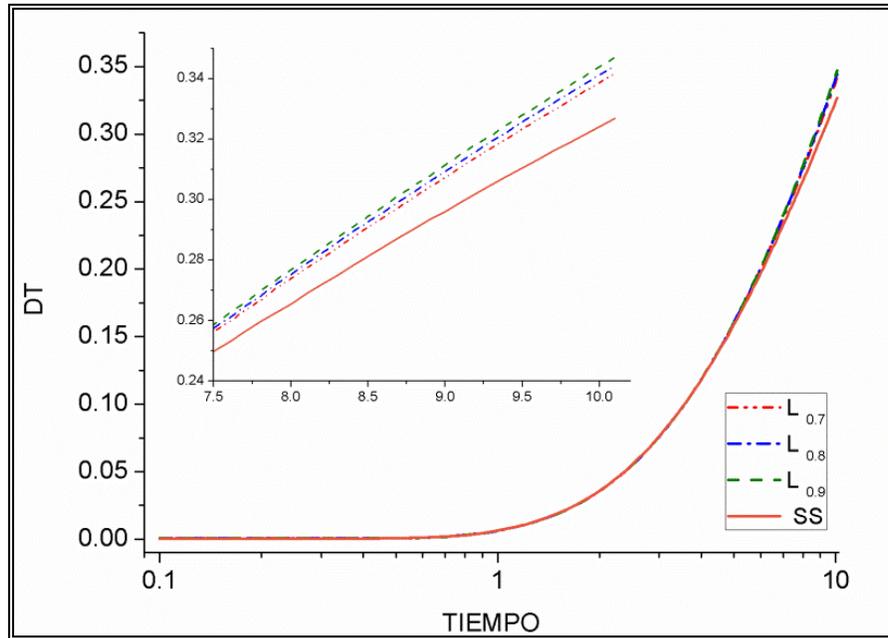


Figura 4.10. Curvas de deformación con coeficiente de decaimiento de tensión interfacial variable.

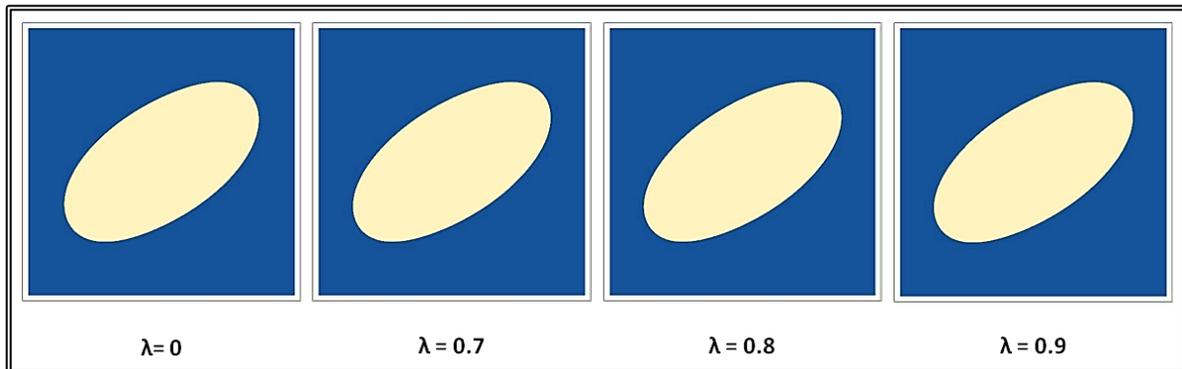


Figura 4.11. Estado deformado para gotas con diferente decaimiento de la energía interfacial en un tiempo de simulación de 10 s. Con una saturación de surfactante en la interfase en condición de equilibrio sin flujo de 0.6506.

En la secuencia de imágenes de la figura 4.11 se observan elipses con un parámetro de deformación de Taylor más alto por efecto del decaimiento. La energía interfacial de estas simulaciones se muestra en la tabla 4.2, en donde se

observa que hay un decaimiento significativo de la energía interfacial en los casos en donde ya existe una concentración inicial de surfactante con respecto al caso sin surfactante. Aunque el orden de los valores de σ_n es similar a los anteriores, existe un intervalo más amplio entre cada uno de ellos.

Concentración inicial	Saturación	Con flujo	Tensión Interfacial	$\Delta\sigma(\%)$	$\Delta\sigma$		
λ_1	0	$\psi_{1m\acute{a}x}$	0	σ_1	0.059628	0	0
λ_2	0.7	$\psi_{2m\acute{a}x}$	0.7413	σ_2	0.041359	30.63935	0.01827
λ_3	0.8	$\psi_{3m\acute{a}x}$	0.7742	σ_3	0.036788	38.30397	0.02284
λ_4	0.9	$\psi_{4m\acute{a}x}$	0.8256	σ_4	0.030226	49.30878	0.029402

Tabla 4.2. Energías de interfase con diferentes valores de decaimiento. Los valores de interfase son los mismos de la tabla 4.1.

Lo que debe quedar claro cuando las gotas dejan de ser sometidas a un esfuerzo, es que si su tensión interfacial es alta, tardará poco tiempo en regresar a un estado de equilibrio después de que su superficie fue deformada, debido a que las fuerzas que mantiene la forma de la gota son mayores. Si su tensión interfacial ha sido decaída, la curvatura de la gota será muy pronunciada y le tomará más tiempo regresar a un estado de equilibrio.

4.6 DEFORMACIÓN POR EFECTOS VISCOSOS

En las primeras simulaciones la viscosidad no fue un parámetro a variar y aquellos parámetros que pertenecen al funcional de energía se acotaron entre los valores que producían cambios significativos y más evidentes en la energía libre. Para este caso se asignaron diferentes valores de viscosidad con respecto a los valores usuales en las simulaciones anteriores. La razón es que esta propiedad material interviene directamente en la rapidez de la deformación de un medio continuo, así como la viscosidad de las fases y la relación entre ellas influye en el grado de

deformación. Para valores muy pequeños de la viscosidad del medio, la rapidez de transferencia del momentum lineal desde las fronteras al interior de la gota es baja, lo que comienza a generar deformación en las superficies más cercanas a intervalos de tiempo pequeños. En cuanto el valor de la viscosidad incrementa, el momentum se transfiere más rápidamente a todo el dominio y existe una deformación más notoria y cuantificable por el parámetro de Taylor.

El número capilar nos relaciona los cambios mencionados como la relación adimensional entre las fuerzas viscosas y las fuerzas de tensión interfacial:

$$Ca = \frac{r_0 \eta \dot{\gamma}}{\sigma} \quad (4.3)$$

Donde r_0 , es el radio inicial de la gota, η es la viscosidad de la fase continua, $\dot{\gamma}$, es la velocidad de corte a la que se somete la gota y σ , es la magnitud de tensión interfacial. De acuerdo con el valor del número capilar se expresa la tendencia de las fuerzas viscosas a deformar y las de la tensión superficial a mantener su forma esférica.

$Ca \rightarrow \infty$ Los efectos viscosos predominan

$Ca \rightarrow 0$ Las fuerzas de tensión interfacial predominan

Si consideramos que nuestro sistema ya tiene una concentración homogénea de surfactante y energía interfacial estable, serán las propiedades de la fase externa a la gota y la velocidad de corte a la que se someta las que causarán cambios a la forma de la gota y en la estructura del sistema que la contiene. Este comportamiento de deformación se presenta en la figura 4.12. Para estas simulaciones sólo se observaron los cambios en la deformación en un estado transitorio del sistema, es decir al arranque de la simulación.

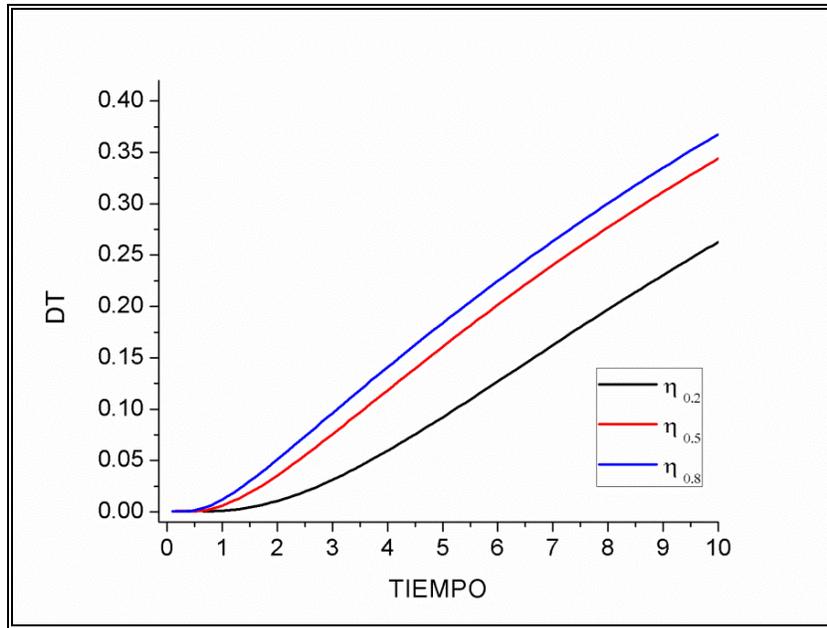


Figura 4.12. Curvas de deformación con viscosidad variable.

Los valores de viscosidad fueron asignados porque todas las simulaciones en equilibrio se realizaron a una relación de viscosidades numérica de 0.5 y se deseaba evaluar el efecto que tenía con valores por encima y debajo del primer valor. Como se puede observar en la figura 4.13, la viscosidad afecta la facilidad con que se puede deformar la gota. Los números de capilares se calcularon a partir de las ecuaciones (4.2) y (4.3) y se registraron en la tabla 4.3.

Concentración inicial		Saturación	Sin flujo	Tensión Interfacial		η	Ca				
ψ_1	0.8	$\psi_{1m\acute{a}x}$	0.78	σ_1	0.03255	0.2	0.18432				
ψ_2	0.8	$\psi_{2m\acute{a}x}$	0.78	σ_2	0.03255	0.5	0.46081				
ψ_3	0.8	$\psi_{3m\acute{a}x}$	0.78	σ_3	0.03255	0.8	0.73730				
Valores de numéricos de la interfase											
κ_0	0.01	β	0.4	λ	0.9	ϕ_{eq}^2	1.0	$\dot{\gamma}$	0.1	r_0	0.3

Tabla 4.3. Números capilares con diferentes valores de viscosidad global.

Este capilar sólo se calculó para confirmar en qué grado las fuerzas viscosas predominan frente a las de tensión superficial en el sistema. No obstante, los valores obtenidos son menores que 1.0, lo que físicamente indicaría que las

fuerzas de tensión interfacial dominan sobre la gota tratando de mantener su geometría esférica. Es necesario considerar que las simulaciones presentan efectos de frontera ya que la gota no se encuentra lo suficientemente alejada de las placas lo que influye directamente incrementando la deformación del medio, es decir, que el efecto de la rapidez de corte es mayor. En condiciones de flujo no acotado, cuando el número capilar es menor que uno, la gota presenta una deformación estacionaria después de cierto tiempo.¹²

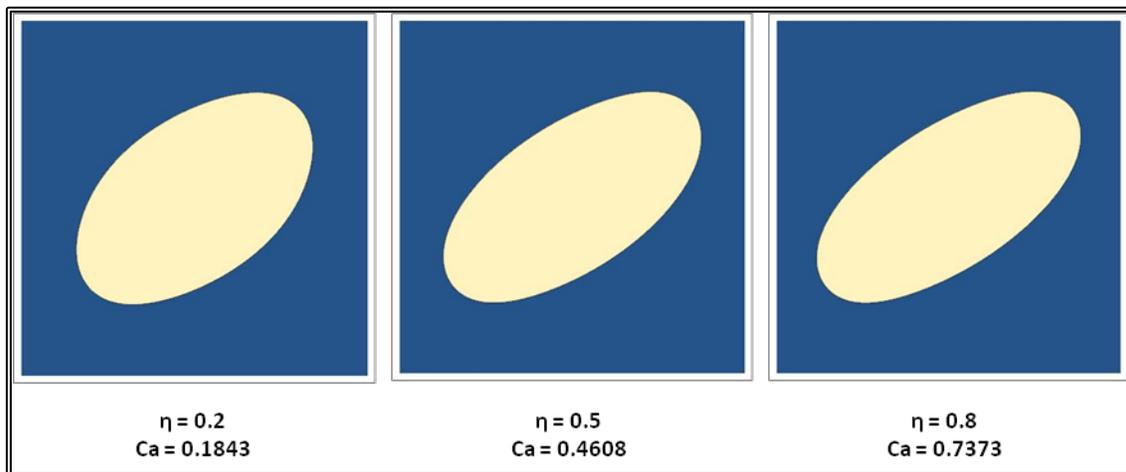


Figura 4.13. Secuencia de la deformación con diferentes valores de viscosidad.

¹² Más información referencia [26] Rosas Y., I. (2013). *Experimental study of a drop immersed in an elongational flow with vorticity*. Tesis de doctorado en ingeniería. México. UNAM. P.p. 9-12, 69-82.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES

5.1 CONCLUSIONES

Se logró desarrollar un trabajo conformado por acciones teóricas y de experimentación numérica donde a través del método de campo de fase se dio seguimiento. También se cuantificó el comportamiento de sistemas bifásicos y sus efectos macroscópicos en sistemas estáticos, con flujo, en ausencia y presencia de surfactante.

Durante el desarrollo de esta tesis se comenzó trabajando con un simulador donde el código no tenía surfactante, para entender cuáles eran los efectos de las variables al ser manipuladas y entonces poder fijar un campo de fase constante y estable que no afectara la energía de interfase y poder dar seguimiento al efecto del surfactante sobre la tensión interfacial.

Los resultados obtenidos durante la experimentación numérica nos permitieron apreciar los efectos que teóricamente los surfactantes pueden llegar a ejercer en los sistemas bifásicos que el código tiene la capacidad de generar, aunque en esta etapa de desarrollo no se han integrado al código valores a los parámetros que se ajusten a valores experimentales de sistemas reales, la cual es la siguiente etapa de desarrollo del programa.

Las emulsiones como parte de los fluidos complejos, al ser sometidos continuamente a diferentes rapidezces de deformación tienden a cambiar su microestructura, y esta a su vez modifica las condiciones locales de flujo, lo que se

ve reflejado con un cambio en las propiedades macroscópicas del sistema, como la viscosidad. El grado de modificación de la microestructura de estos sistemas depende de la rapidez de corte y en general es irreversible, por lo que la microestructura también es dependiente de la historia de deformación.

En una emulsión las fases son inmiscibles, y es en la interfase en donde se encuentra el exceso de energía interfacial (o tensión interfacial), debido al desbalance que hay entre las energías de cohesión de las fases entre sí y de las fuerzas de adhesión entre las fases. Al ser agregado un surfactante éste se situará en la interface al tener afinidad a cada una de las superficies de fase, favoreciendo una disminución en el desbalance entre las energías y disminuyendo la tensión interfacial.

Esta disminución en la tensión interfacial se modela con el coeficiente de decaimiento de la energía interfacial cuando hay presencia de surfactante en nuestro sistema.

Al estudiar el comportamiento del surfactante en la microestructura del sistema sin flujo, se comprobó que mientras no se llegue a una distribución homogénea en la superficie de la gota (condición de equilibrio), se generarán gradientes de presión provocados por disminuciones locales en la tensión interfacial.

Cuando en una simulación del sistema el surfactante llega a distribuirse de forma homogénea sobre la superficie se llega a la condición de equilibrio. En esta condición de equilibrio la concentración del surfactante es estable y máxima sobre la superficie de la gota, además de que el campo de fase también es estable.

Sometiendo a un flujo externo esa condición de equilibrio, la gota se puede deformar y ese grado de deformación es función de la tensión interfacial, las cuales se cuantificaron para el flujo de Couette generado por dos placas móviles. Para cuantificar el grado de deformación se tomaron en cuenta dos condiciones. La primera de estas condiciones fue con la variación de la concentración inicial del surfactante. Para los valores de los parámetros seleccionados no se apreció un cambio marcado de la deformación de la gota, ya que los valores son muy cercanos entre sí. Por esto, se determinó la caída de la tensión interfacial con respecto a las diferentes concentraciones de surfactante, logrando disminuirla un 30.5% con respecto a una gota deformada sin surfactante.

La segunda condición consistió en variar los valores del coeficiente de decaimiento de la tensión interfacial. En la gráfica de resultados (figura 4.10) el cambio de la deformación de las gotas es pequeño pero apreciable en los últimos segundos de simulación, al igual que en la condición anterior, se determinó la magnitud de la tensión interfacial en cada variante para precisar el porcentaje de cambio, logrando una deformación de superficie por flujo externo y disminución de tensión interfacial del 49.3% con respecto a una gota sin surfactante.

En contraste podemos mencionar que las condiciones de flujo externo y las fuerzas viscosas tienen mayor presencia cuando se trata de deformar el medio, pero en este trabajo fue una condición secundaria, ya que lo importante aquí era el efecto del surfactante. Es factible prestar mayor atención a los cambios que se generan en las superficies de las gotas, ya que la capacidad que estas tengan

para coalescer entre sí o para permanecer en su mínimo estado de energía determinarán los cambios macroscópicos en la estructura de la mezcla.

5.2 CONSIDERACIONES

En el capítulo dos definimos las ecuaciones que gobiernan el modelo fenomenológico del sistema bifásico, estas ecuaciones requieren de experiencia matemática sofisticada para su resolución y la simulación numérica nos proporcionó un método simple y práctico de resolución. Con la ventaja de que el simulador permitió el análisis de sistemas complejos para los cuales a veces no existen resultados analíticos y esta es la alternativa más práctica.

Cabe destacar que las simulaciones computacionales arrojan únicamente datos, y se pueden prestar a malas interpretaciones. Por eso es necesario tener un buen entendimiento de los fenómenos que se simulan, esto con el objetivo de asignar valores adecuados a las variables que el simulador permite manipular y obtener resultados congruentes a la física del fenómeno.

Conforme se fue desarrollando el trabajo y se corrían simulaciones, se hicieron diversos tipos de observaciones al asesor acerca del código, principalmente por algunas limitantes del simulador o de resultados incongruentes.

Ya que el fenómeno analizado es representado matemáticamente por el acoplamiento de tres ecuaciones diferenciales no lineales, los criterios de estabilidad ya no son simples, y la variación un tanto arbitraria de los parámetros fácilmente puede generar oscilaciones en la estabilidad del método e incluso que

la solución diverja. En especial el parámetro que más afectó en nuestro trabajo fue el paso temporal para las corridas numéricas.

Todas las observaciones hechas se tomaron en cuenta para las mejoras y correcciones del simulador, haciendo modificaciones en el código para requerimientos particulares durante el desarrollo de la experimentación. También durante el desarrollo de este trabajo, se implementaron algunos modelos fenomenológicos para el surfactante y se generaron programas en Mathematica para la interpretación de datos por medio de gráficas, tanto para el monitoreo de las simulaciones, el correcto funcionamiento del simulador y para los resultados finales. Respecto a lo anterior este trabajo también probó la capacidad que tiene el código para el modelado de este tipo de fenómenos.

ANEXO DIGITAL

El anexo digital se puede consulta en los siguientes links:

<https://drive.google.com/open?id=0B7u5nJeqB1icaVg0cVBobHUzYzQ>

<https://drive.google.com/open?id=0B-qJcizAO56mSnVtaDhXUUhYMEE>

BIBLIOGRAFÍA

1. Badalassi, V.E., Cenicerros, H.D., Banerjee, S. (2003). Computation of multiphase systems with phase field models. *ELSEVIER*, 190, 371-397.
2. Becher P. (1972). *Emulsiones. Teoría y Práctica*. Madrid España: Editorial BLUME.
3. Bird, R. B., Stewart, A. E., Lightfoot, E. N. (2004). *Fenómenos de Transporte*. México: Reverte, Ediciones, S.A. de C. V.
4. Castellán, G.W. (1987). *Fisicoquímica*. USA: Pearson Addison-Wesley.
5. Centro Internacional de Agricultura Tropical. *Los surfactantes: Clases, propiedades y usos de herbicidas*. Colombia, 1980. Pp. 7-17.
6. Cubero. N. Monteferrer J. (2007). *Aditivos Alimentarios: colección Tecnología de alimentos. Universidad Nacional Abierta a Distancia. Lección 19: Emulsiones*.
7. Davidovich, L. L., Lifshitz E. M. (1986). *Física Estadística Vol. 5*. España: Reverté, S. A. Edición original Academia de ciencias URSS.
8. Girón-Calle, J., Pedroche, J., Rodríguez, J. M., Millán, F. (2005). *Proteínas alimentarias y coloides de interés industrial*. Sevilla, España: Universidad de Sevilla.
9. Gompper, G., Zschocke, S. (1992). Ginzburg-Landau theory of oil-water-surfactant mixtures. *Physical Review A*, 46 (8), 4836-4851.
10. Hernández, H., G., Moreno, G. A., Zaragozá, G. F., Porras, C. A. (2011) *Tratado de medicina farmacéutica*. España: Editorial Médica Panamericana, S. A.

11. Hohenberg, P. C., Halperin, B. I. (1977). Theory of dynamic critical phenomena. *Rev. Mod. Phys.* 49 (3):435.
12. Lapidus, L., Pinder, G.F. (1982). Numerical solutions of partial differential equations in science and engineering. USA: A Wiley-Interscience publication.
13. Leal, G. L., (2007). *Advanced Transport Phenomena*. New York, USA: Cambridge University Press.
14. Levi, E. (1965) *Teorías y Métodos de las matemáticas aplicadas*. México: UNAM.
15. Moreno, B. R. (2005). *Reología de suspensiones cerámicas*. Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas.
16. Nahn Phan-Thien. (2013). *Understanding Viscoelasticity. Basic of Rheology*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
17. Partais, P., Guerrero, A., Bejarano, M. y Gallegos, C. (1997) Comportamiento reológico no estacionario de emulsiones aceite en agua estabilizadas con un palmitato de sacarosa. *Grasas y Aceites*. 48(6). 425-436.
18. Remington. (2003). *Farmacología*. Vol. 1. Buenos Aires, Argentina: Editorial Médica Panamericana, S. A.
19. Reyes H., M. A. (2005). Hydronamics of deformable objects in creeping flows. Tesis de posgrado en ciencia e ingeniería de materiales México. UNAM.
20. Reyes, H. M. A. (2016). *Mecánica del Medio Continuo*. Sin publicar.

21. Reyes, H. M. A. “¿Qué son los fluidos complejos y cómo se simulan con el método de campo de fase?”, en *Cien preguntas y cien respuestas sobre materiales*, Coordinadora Ana Martínez Vázquez, Terracota, 2011, ISBN 978-607-7616-75-7
22. Rodríguez, L. H., Falcón J. y Angulo H. J. (2015) Comportamiento reológico de las emulsiones empleando productos de la pirolisis. *Tecnología Química*. 35(6)
23. Rojas G., J. (2012). Los tiempos característicos bajo flujo cortante y el efecto del área y la tensión interfacial. Tesis de licenciatura. México. UNAM Facultad de Ingeniería.
24. Rojas G., J. (2016). Medición de la tensión superficial de una gota con deformaciones generadas en un molino de dos rodillos. Su relevancia para el estudio de la reología de emulsiones en flujos fuertes. Tesis de maestría en ciencia e ingeniería de materiales. México. UNAM
25. Rosas M., R. (2014). Diseño, desarrollo e implementación de un dispositivo para la aplicación de ultrasonido en pruebas reométricas. Tesis de licenciatura. México. UNAM FES Zaragoza.
26. Rosas Y., I. (2013). Experimental study of a drop immersed in an elongational flow with vorticity. Tesis de doctorado en ingeniería. México. UNAM.
27. Salager, J-L. (2002) Surfactantes. Tipos y usos. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Universidad de los Andes. Vol.2.
28. Villanueva N., D. N. (2013). Formulación de emulsiones aceite en agua (O/W) para reducir la viscosidad de crudos pesados empleando

biotensoactivos como agentes emulsificantes. Tesis de licenciatura.
México. UNAM FES Zaragoza.

29. Viniegra, F. H. (2011). *Mecánica de los cuerpos deformable*. México, las prensas de ciencias.
30. Zill, D. G, Michael, R.C. (2009). Ecuaciones diferenciales con problemas con valores en la frontera. México: Cengage Learning.