

## ESTUDIO DE UN FLUJO DE RECUBRIMIENTO CON PROPIEDADES INTERFACIALES VARIABLES

**María D. Glavedoni, Fernando A. Saita**  
*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química.  
Universidad Nacional del Litoral-CONICET  
Güemes 3450, 3000 Santa Fe, ARGENTINA.*

### RESUMEN

Este trabajo presenta una técnica para introducir propiedades interfaciales variables y el balance de masa de soluto en la interfase, en los códigos numéricos empleados comúnmente en el análisis de los flujos viscosos con superficies libres. También describe cualitativamente los efectos viscosos y elásticos debidos a la distribución de surfactante y su relación con el comportamiento dinámico de la superficie libre.

### ABSTRACT

This work presents a technique for introducing variable interfacial properties and the mass balance of solute at the interface into the numerical codes commonly employed in the analysis of viscous flows with free surfaces. Also, it qualitatively describes viscous and elastic effects produced by the surfactant distribution and its relation with the dynamic behavior of the free surface.

### INTRODUCCION

Los procesos de recubrimiento son uno de los numerosos ejemplos en los cuales la dinámica interfacial juega un papel preponderante en el comportamiento del sistema. Cuando la interfase contiene surfactantes, su descripción es compleja ya que la cantidad total de soluto adsorbido y su distribución interfacial modifican el estado de tensiones de la superficie libre.

El líquido que se separa del equipo de recubrimiento es acelerado hasta que alcanza la velocidad del sustrato, esto origina la elongación de la interfase y, como consecuencia, la disminución de la concentración local de surfactante. Esto pondrá en marcha los mecanismos que tienden a reestablecer el equilibrio por medio de la transferencia de soluto desde la fase. Un análisis riguroso de este problema requiere resolver las ecuaciones que describen la transferencia de masa de soluto en la fase y el problema fluidodinámico acoplado en un dominio desconocido a priori cuyos límites dependen de la forma y localización de la superficie libre.

Si bien el problema es muy complejo, en determinadas circunstancias es posible proponer soluciones aproximadas. Cuando el flujo es intenso, el transporte convectivo en el seno del líquido predomina sobre la difusión y la concentración de soluto en la fase será relativamente uniforme, existiendo un salto de concentración en la interfase.

En este trabajo analizamos el flujo que tiene lugar en la parte posterior del recubridor de rendija para determinar los cambios en el menisco y en sus alrededores debidos a la presencia de agentes tensioactivos. Nos limitamos a estudiar el caso en que la interfase está fija a la pared del aplicador y el ángulo de contacto dinámico con que el líquido intersecta al sustrato en movimiento es de  $180^\circ$ . Se trata de un flujo 2-D y estacionario. La técnica numérica empleada en la resolución de las ecuaciones con sus condiciones de contorno se basa en el método de elementos finitos combinado con una adecuada parametrización de la superficie libre [1]. Debido a la existencia de oscilaciones en la concentración interfacial del surfactante que disminuyen pero no desaparecen cuando se refina la malla, se emplea una forma integral de esta ecuación.

Recientemente Wassmuth y col. [2] publicaron un trabajo en el cual analizan la evolución de la interfase gas-líquido cuando una burbuja se mueve lentamente entre dos placas planas y hay surfactantes presentes. Estos autores suponen también que la concentración de soluto en la fase es constante y uniforme, pero sólo incluyen los efectos elásticos ignorando la viscosidad interfacial. La técnica numérica empleada también es diferente, ya que se utilizan diferencias finitas, dos sistemas coordenados (uno cartesiano, fijo y otro ortogonal que se mueve con la burbuja y que tiene coordenadas en la dirección normal y tangencial a la interfase) y una técnica iterativa en la cual la superficie libre y la concentración interfacial de surfactante se actualizan explícitamente.

## FORMULACION MATEMATICA

### Ecuaciones

Se trata del flujo estacionario e isotérmico de un fluido Newtoniano e incompresible en el dominio ilustrado en la Figura 1. Como ya mencionamos, la concentración de surfactante en la masa líquida es homogénea pero existe una discontinuidad de la concentración muy cerca de la interfase en la zona donde ocurre el proceso de adsorción.

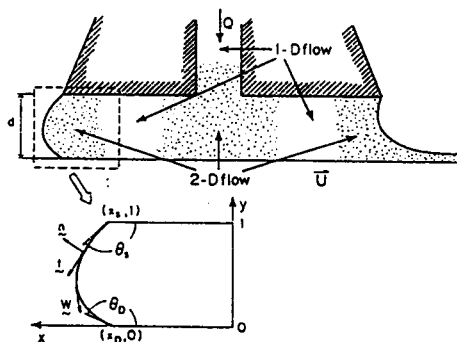


Figura 1: Representación esquemática del slot y sistema coordenado adoptado.

Las ecuaciones adimensionales que gobiernan el proceso son:

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

$$Re \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{T} = 0, \quad \mathbf{T} = -p\mathbf{I} + [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T] \quad (2)$$

La fuerza gravitatoria no se incluye en la ecuación de Navier-Stokes ya que la misma resulta despreciable frente a las fuerzas de inercia y viscosa debido al pequeño valor de la longitud característica ( $d$ ) que es la distancia entre el sustrato y la pared del aplicador. La velocidad característica es la velocidad del sustrato ( $U$ ). Las presiones y las tensiones se miden en unidades de  $(\mu U/d)$ .  $Re = \rho U d / \mu$  es el número de Reynolds,  $\rho$  y  $\mu$  son la densidad y la viscosidad del líquido, respectivamente.

### Condiciones de contorno

Para completar la descripción matemática del problema se necesitan condiciones de contorno adecuadas.

En las paredes sólidas el fluido se adhiere; en consecuencia, en la pared del aplicador:

$$u = 0, \quad v = 0, \quad y = 1, \quad 0 \leq x \leq x, \quad (3)$$

y en el sustrato:

$$u = -1, \quad v = 0, \quad y = 0, \quad 0 \leq x \leq x_D \quad (4)$$

Lejos de la interfase, el flujo es 1-D. El perfil de velocidades es parabolico satisface las conciciones (3) y (4) y, además, el caudal neto es cero; es decir:

$$u = -3y^2 + 4y - 1, \quad v = 0, \quad x = 0, \quad 0 \leq y \leq 1 \quad (5)$$

En la interfase aplicamos condiciones de contorno donde la superficie libre interseca las superficies sólidas. Suponemos que la interfase está fija en el extremo del aplicador  $(x, 1)$  y, además, el ángulo de contacto dinámico,  $\theta_D$ , se toma igual a  $180^\circ$  de modo que la velocidad de la superficie libre es continua en la línea de contacto dinámica y alcanza de manera continua la velocidad del sustrato.

Si bien el surfactante puede adsorberse en la interfase, ésta es estacionaria; en consecuencia, a lo largo de ella debe satisfacerse la condición cinemática:

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (6)$$

En la expresión anterior,  $\mathbf{n}$  es el versor normal a la superficie libre.

Las restantes condiciones que deben verificarse en la interfase se refieren al balance de masa del surfactante y a la condición de contorno dinámica que relaciona las propiedades interfaciales (tensión y viscosidad interfaciales) con la tracción.

#### Balance de masa del surfactante en la interfase

Suponemos:

- \* La difusión interfacial es despreciable frente al transporte convectivo.
- \* No hay reacción química interfacial.
- \* La interfase se encuentra en estado estacionario.
- \* La concentración de surfactante permanece constante en la fase, aún cerca de la interfase. Por lo tanto el proceso de adsorción/desorción puede escribirse

$$D \left( \frac{\partial \rho_b^{(s)}}{\partial n} \right)_{SL} = k_{-1} (\rho^{(s)} - \rho_o^{(s)}) \quad (7)$$

donde  $\rho^{(s)}$  y  $\rho_b^{(s)}$  son la concentración del surfactante en la interfase y la fase, respectivamente.  $D$  es el coeficiente de difusión del soluto en la fase y  $\rho_o^{(s)}$  es la concentración interfacial de equilibrio del soluto ([2]).

En consecuencia, partiendo de la ecuación (5-4) de Slattery [3] se obtiene, para este caso particular, la siguiente expresión adimensional:

$$\frac{d}{ds} (\rho^{(s)} W) = K (1 - \rho^{(s)}) \quad (8)$$

donde  $W$  es la velocidad superficial,  $\rho^{(s)}$  es la concentración de surfactante adimensionalizada con  $\rho_o^{(s)}$ ,  $K = \frac{k_1 d}{U}$  es una relación entre la adsorción y la convección interfaciales y  $s$  es la longitud de arco adimensional.

#### Condición de contorno dinámica en la interfase

Para determinar la expresión correspondiente al balance de tensiones en la interfase, se tienen en cuenta las siguiente hipótesis:

- \*La densidad de la interfase es lo suficientemente pequeña como para que los términos convectivos puedan despreciarse.
- \*Sobre la interfase no actúan fuerzas de volumen superficiales.
- \*La velocidad de la fase en la interfase es lo suficientemente pequeña como para que los términos convectivos puedan despreciarse.
- \*Sobre la interfase no actúan fuerzas de volumen superficiales.
- \*La velocidad de la fase en la interfase y la velocidad de la interfase son iguales aún cuando existe transferencia de materia.
- \*La interfase es Newtoniana. El tensor de tensiones de la interfase como mezcla (con surfactante) es equivalente al tensor de tensiones de la interfase pura, la única diferencia reside en los coeficientes (tensión y viscosidad superficial) que son función de la concentración local de surfactante.
- \*Teniendo en cuenta los resultados experimentales ([4],[5]), la viscosidad superficial de corte es despreciable frente a la viscosidad dilatacional.
- \*La tensión interfacial y la viscosidad elongacional de la interfase varían linealmente con la concentración de surfactante:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_M - (\sigma_M - \sigma_o) \\ \kappa &= \kappa_o \rho^{(s)} \end{aligned} \quad (9)$$

En la ecuación (9),  $\sigma_M$  y  $\sigma_o$  son los valores de la tensión interfacial cuando no hay surfactantes o cuando la concentración de los mismos es máxima, respectivamente;  $\kappa_o$  es el valor de la viscosidad elongacional cuando la concentración de surfactante adsorbida es máxima.

En estas condiciones y para el caso particular que estamos considerando, el balance de tensiones en su forma adimensional resulta ([3],[6]):

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{n} = \frac{d}{ds} \left\{ \left[ \frac{(1 - B\rho^{(s)})}{Ca} + \delta\rho^{(s)} \frac{dW}{ds} \right] \right\} \quad (10)$$

En la ecuación (10) el número capilar ( $Ca$ ) está definido para el valor máximo de tensión interfacial; así cuando la concentración de surfactante en la interfase es cero, la ecuación (10) recupera la forma frecuentemente empleada (tensión superficial constante y viscosidad superficial despreciable). Resulta fácil comprobar que  $B = (\sigma_M - \sigma_o) / \sigma_M$  y  $\delta = \kappa / \mu d$  es la viscosidad superficial adimensional.

## METODO NUMERICO

El sistema de ecuaciones se discretizó usando el método de elementos finitos. Las características fundamentales del mismo cuando la concentración de surfactante es uniforme se han explicado en un trabajo previo [7] de manera que aquí nos concentraremos en el análisis de la ecuación (8), es decir, en el balance de masa del surfactante en la interfase.

Si esta ecuación se pesa con las funciones base  $\Phi^k(\xi, \eta)$  empleadas para construir los residuos de la condición cinemática, y la expresión resultante se integra entre la línea de contacto dinámica,  $s = 0$ , y una posición  $s$  cualquiera en la superficie libre, se obtiene después de manipulaciones algebraicas muy simples:

$$(\Phi^k \rho^{(s)} W)_s + (\rho^{(s)})_{s=0} = \int_{s=0}^s \rho^{(s)} W \frac{d\Phi^k}{ds} ds + K \int_{s=0}^s (1 - \rho^{(s)}) \Phi^k ds \quad (11)$$

Además, teniendo en cuenta que  $\rho^{(s)}$  tiene un valor finito en la línea de contacto estática (no puede ser mayor que 1), es fácil ver que la concentración de surfactante en la línea de contacto dinámica debe estar dada por

$$(\rho^{(s)})_{s=0} = K \int_{s=0}^s (1 - \rho^{(s)}) \Phi^k ds \quad (12)$$

que es la condición de contorno que debe satisfacer la ecuación (11).

La concentración interfacial de surfactante se expande, en cada elemento, con las funciones  $\Phi^k(\xi = 0, \eta)$  empleadas en la ecuación (11):

$$\rho^{(s)} = \sum_{k=1}^3 \rho^{(s)k} \Phi^k(\xi = 0, \eta) \quad (13)$$

El conjunto de ecuaciones y condiciones de contorno que gobiernan el sistema se resolvió simultáneamente mediante el método de Newton. El criterio de convergencia adoptado fue que la norma de la diferencia entre dos vectores solución consecutivos sea igual o menor a  $10^{-6}$ . La discretización empleada tiene 116 elementos cuadriláteros, 503 nodos de velocidad, 136 nodos de presión y 17 nodos que determinan la localización de la superficie libre y la concentración interfacial de surfactante.

Los valores de concentración de soluto obtenidos una vez que el conjunto de ecuaciones ha convergido, presenta oscilaciones a lo largo de la superficie libre. Estas oscilaciones permanecen con una malla más refinada y por esta razón decidimos estudiar esta ecuación separada del resto.

Lo primero que verificamos es que las oscilaciones están presentes aún cuando se duplique el número de elementos. Un resultado desalentador si se tiene en cuenta que duplicar el número de elementos de la superficie libre aumenta considerablemente el tamaño de la matriz de coeficientes, cuando se trabaja con el sistema completo de ecuaciones, con lo cual el costo computacional se incrementa muchísimo.

Estos resultados, junto con la experiencia previa relacionada con el tratamiento numérico de ecuaciones convectivas, [8], nos indujo a trabajar con la forma integral de la ecuación (8); es decir,

$$(\rho^{(s)} W)_s + (\rho^{(s)})_{s=0} = K \int_{s=0}^s (1 - \rho^{(s)}) ds \quad (14)$$

y esta ecuación es la que se "pesa" con las funciones  $\Phi^k(\xi = 0, \eta)$  para obtener los residuos:

$$R_p^t = \int_{s=0}^s \Phi^t \left\{ \left[ (\rho^{(s)} W)_s - (\rho^{(s)})_{s=0} \right] - K \int_{s=0}^s (1 - \rho^{(s)}) ds \right\} ds \quad (15)$$

Si bien el tratamiento computacional de la ecuación (15) es más complicado que el de la versión diferencial (ecuación (11)), los resultados obtenidos justifican el mayor trabajo de programación requerido. En la Figura 2 se comparan las soluciones de las dos formas del balance de masa.

Teniendo en cuenta estos resultados, la ecuación (15) es la que se emplea en el simulador.

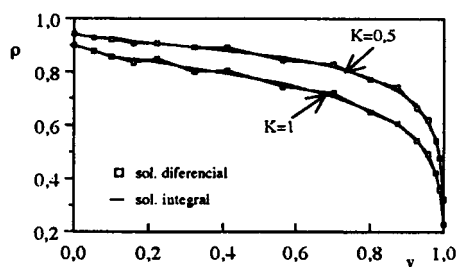


Figura 2 Soluciones diferencial e integral del balance interfacial de masa.

## RESULTADOS

La solución de las ecuaciones diferenciales con sus condiciones de contorno mediante la técnica numérica descrita en el punto anterior, permite obtener información detallada tanto en la fase como en la interfase. Como nosotros estamos interesados en el comportamiento dinámico de esta última en relación con la presencia de surfactantes, concentraremos nuestra atención en el análisis de las variables superficiales.

La concentración local de surfactante depende, de acuerdo con la ecuación (11) ó (15), de dos mecanismos: a) la convección interfacial y b) el proceso de adsorción/desorción. La convección interfacial es importante en las zonas donde los gradientes de concentración o de velocidad interfacial son importantes.

El proceso de adsorción/desorción se controla a través de la constante cinética,  $(k_{-1})$ , y es precisamente a través de este mecanismo que se suavizan los gradientes de concentración en la interfase.

La ecuación de balance integral de masa del surfactante está acoplada con el balance de cantidad de movimiento de la fase a través del balance de tensiones normales y tangenciales (ecuación (10)); es decir,

$$\frac{\partial v_t}{\partial n} = -\frac{B}{Ca} \frac{d\rho^{(s)}}{ds} + \delta \frac{dW}{ds} \frac{d\rho^{(s)}}{ds} + \delta \rho^{(s)} \frac{d^2 W}{ds^2} \quad (16)$$

$$-p + 2 \frac{\partial v_n}{\partial n} = H \left( \frac{1 - B\rho^{(s)}}{Ca} + \rho^{(s)} \delta \frac{dW}{ds} \right) \quad (17)$$

donde  $\frac{\partial v_n}{\partial n}$  es la derivada de la componente normal de la velocidad del líquido con respecto a la dirección normal a la superficie libre y  $\frac{\partial v_t}{\partial n}$  es la derivada de la componente tangencial con respecto a la misma dirección. Si consideramos que  $\frac{\partial v_n}{\partial n} \approx 0$  y que los efectos viscosos interfaciales son despreciables, entonces la ecuación (16) controla el acople entre la concentración de soluto y la velocidad interfacial, y

la ecuación (17) controla el acople entre la presión del líquido próximo a la interfase y la concentración interfacial de surfactante. Cuando los efectos viscosos no son despreciables el análisis es más complejo ya que las derivadas de la velocidad interfacial aparecen multiplicadas por la concentración del soluto o sus derivadas.

Primero analizaremos la influencia de la tensión interfacial (efectos viscosos nulos) y luego la influencia de la viscosidad interfacial (efectos elásticos nulos).

#### A) Efectos elásticos ( $B \neq 0$ , $\delta = 0$ )

El aumento de  $B$  produce una disminución de la concentración de surfactante y el gradiente de concentración interfacial, como puede verse en la Figura 3. Cuando  $B = 0.01$ , la interfase es prácticamente idéntica a la "libre" de soluto; si  $B$  aumenta, el producto de  $B \frac{d\rho^{(i)}}{ds}$  aumenta, esto origina un aumento de  $\frac{dW}{ds}$  (ecuación (16)) y esto se traduce en mayores velocidades superficiales como se muestra en la Figura 4. El incremento de  $W$  se traduce en mayor convección interfacial y, consecuentemente, en una reducción del valor de  $\frac{d\rho^{(i)}}{ds}$ .

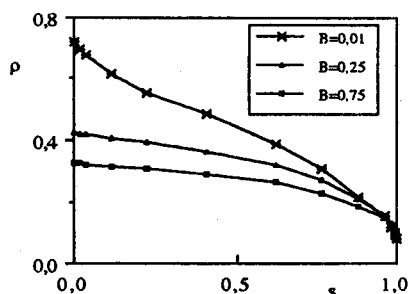


Figura 3: Concentración interfacial de surfactante para distintos valores de  $B$   $Ca=0.16$ ,  $Re=40$ ,  $K=0.1$

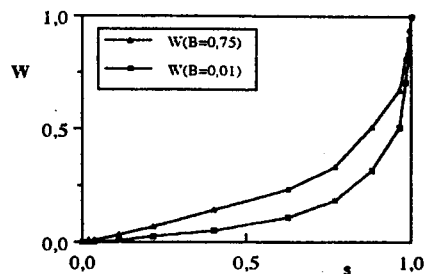


Figura 4: Influencia de  $B$  sobre la velocidad interfacial.  $Ca=0.16$ ,  $Re=40$ ,  $K=0.1$

Cuando la tensión interfacial disminuye, la interfase se desplaza hacia el exterior del slot y la curvatura local cerca de la línea de contacto dinámica disminuye (Figs. 5 y 6). Estos cambios son cualitativamente similares a los que ocurren en un sistema con concentración uniforme de tensioactivos cuando el número capilar aumenta. El cambio más importante relacionado con el acoplamiento del balance de masa (ecuación (8)) y el balance de tensiones interfaciales (ecuación (10)) es el aumento de la velocidad superficial que no ocurre cuando la concentración de soluto es uniforme; en efecto, los resultados numéricos indican que no hay prácticamente cambios en  $W$  cuando el  $Ca$  varía de 0.16 a 0.25.

La caída de presión en el slot ( $p_s$ ) se reduce cuando tensión superficial disminuye, esto ocurre independientemente de que la concentración de soluto sea variable o uniforme. Esta caída de presión puede expresarse como la suma de la caída de presión que existe en la zona donde el flujo es 1-D, proporcional a la extensión de la misma, y de la presión capilar [9]. Si la superficie libre se desplaza hacia el exterior del slot, la zona de flujo 1-D no debería disminuir de tamaño y, por lo tanto, el cambio de  $p_s$  se debe al cambio de presión capilar que, de acuerdo a la ecuación (17), disminuye al disminuir la tensión interfacial.

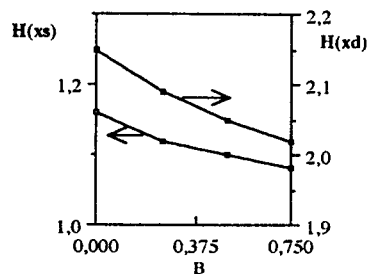


Figura 5: Curvatura local de la interfase cerca de las líneas de contacto estática y dinámica, para distintos valores de  $B$

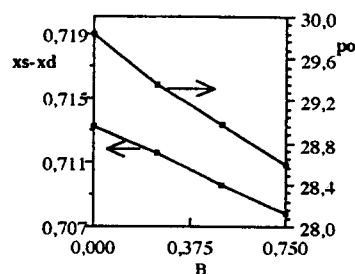


Figura 6: Influencia de  $B$  sobre la posición de la línea de contacto dinámica y valor de la caída de presión,.

### B) Efectos viscosos ( $B=0$ , $\delta \neq 0$ )

Si la viscosidad interfacial aumenta pero la concentración de surfactante es uniforme, la velocidad superficial se incrementa notablemente (Fig. 7), la superficie libre se desplaza hacia el interior del slot (Fig. 8) y la curvatura local cerca de la línea de contacto dinámica disminuye (Fig. 9). El análisis del comportamiento de la interfase en este caso así como una descripción de los posibles mecanismos involucrados fueron realizados en un trabajo anterior [7], aquí mostraremos las diferencias originadas por la distribución de soluto en la interfase.

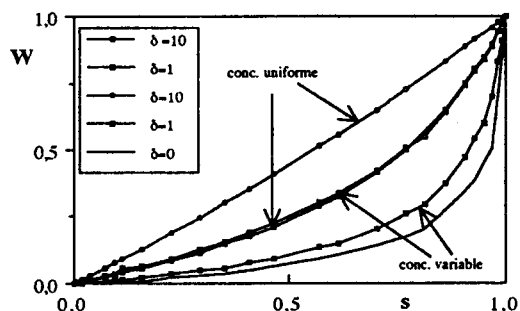


Figura 7: Influencia de la viscosidad interfacial sobre la velocidad interfacial cuando la concentración de surfactante es variable y cuando es homogénea.

Cuando la concentración de surfactante varía localmente, los efectos observados sobre la velocidad superficial, la posición de la línea de contacto dinámica y la caída de presión en el slot son cualitativamente similares al caso de concentración uniforme pero, como es lógico, notablemente menores. La Figura 10 muestra que el aumento de la viscosidad interfacial tiene un efecto semejante al aumento de  $B$  sobre la concentración local de soluto; en efecto,  $\rho^{(s)}$  disminuye con  $\delta$  y, en consecuencia, la viscosidad local también disminuye respecto del valor máximo que corresponde a  $\rho^{(s)} = \rho_o^{(s)}$ , produciendo menores diferencias con respecto a un sistema sin surfactantes  $\delta = 0$ .



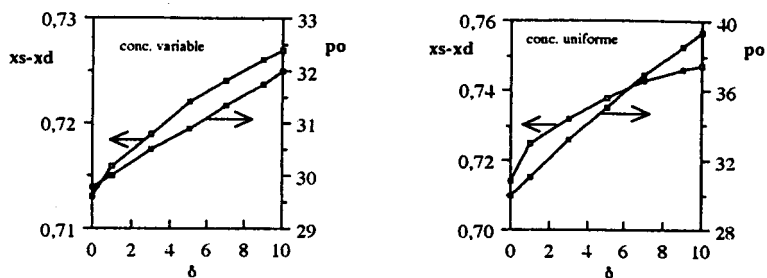


Figura 8: Efecto de la viscosidad interfacial sobre la caída de presión y la posición de la línea de contacto dinámica.

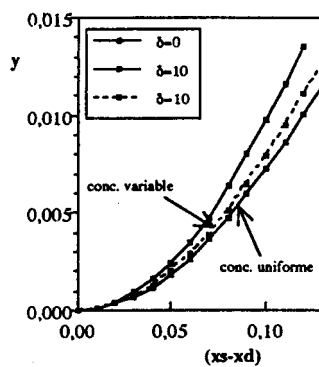


Figura 9: Efecto de la viscosidad interfacial sobre la curvatura de la superficie libre cerca de la línea de contacto dinámica.

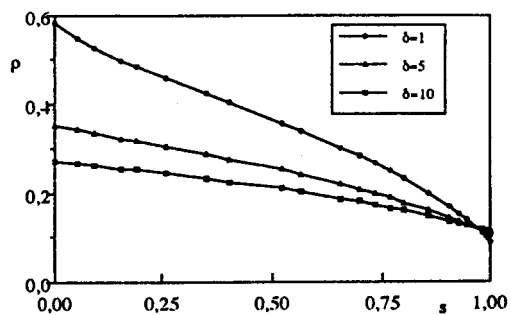


Figura 10: Efecto de la viscosidad interfacial sobre la concentración de surfactante.

### CONCLUSION

El análisis de las variables interfaciales, tales como la velocidad superficial y la posición de la línea de contacto dinámica, permite relacionar la dinámica de la interfase con los distintos mecanismos involucrados: convección y adsorción/desorción de surfactante. La técnica numérica empleada en este trabajo permite un tratamiento muy sencillo de las ecuaciones y variables interfaciales; la misma es más simple que la empleada en [2] en un problema similar pero donde los efectos viscosos son despreciables, basada en un método de diferencias finitas.

### REFERENCIAS

1. Kistler, S.F. y L.E. Scriven, "Coating Flows". En Computational Analysis of Polymer Processing; Eds. Pearson, J.R.A. y S.M. Richardson; Applied Science Publishers: London, New York, 1984; Cap. 8.
2. Wassmuth, F., W.G. Laidlaw y D.A. Coombe, "Calculation of interfacial flows and surfactant distribution as a gas/liquid interface moves between two parallel plates", *Phys. Fluids A* 5 (7), 1993, págs. 1533-1548.
3. Slattery, J.C. "Interfacial Transport Phenomena". Springer-Verlag. New York Inc., 1990.
4. Stoodt, T.J. y J.C. Slattery "Effect on the interfacial viscosities upon displacement", *AIChE J.*, 30, 1984, págs. 564-568.
5. Maru, H.C. y D.T. Wasan "Dilatational viscoelastic properties of fluid interfaces-II", *Chem. Engng. Sci.*, 34, 1979, pág. 1295-1307.
6. Scriven, L.E. "Dynamics of a fluid interface". *Chem. Eng. Sci.*, 12, 1960, pág. 98-101.
7. Giavedoni, M.D. y F.A. Saita, "Interfacial viscosity in viscous free surface flows. A sample case", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1992, pág. 2222-2231.
8. Di Paolo, J., C.M. Corvalán y F.A. Saita, "Solución de la ecuación de Reynolds. Formulación diferencial vs. formulación integral", enviado a la *Rev. Int. Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería*.
9. Giavedoni, M.D. y F.A. Saita, "Differential pressure in slot coating-viscocapillary limit values versus computed predictions", *Chem. Eng. Comm.*, 125, 1983, pág. 27-45.