

MEDICION DE TIEMPOS DE RELAJACION EN FUNCION DE LA PRESION EXTERNA APLICADA EN INTERFASES QUE SE DESPLAZAN EN CAPILARES

R.Aparicio, I.Paterson, R.Chertcoff, A.Calvo,

Grupo de Medios Porosos, Facultad de Ingenierfa, Universidad de Buenos Aires,
Paseo Colón 850, C.P. 1063. Buenos Aires.

J.P.Hulin

Ecole Supérieure de Physique Chimie de la Ville de Paris. Paris. Francia.

Se estudia el comportamiento de una interfase en el interior de un tubo capilar horizontal en las etapas iniciales de su desplazamiento y cuando se lo somete a un cambio brusco de presión. En ambos casos se observa que la velocidad disminuye con el tiempo hasta hacerse constante. Se obtienen las constantes de relajación (τ) correspondientes a estos transitorios.

El tipo de relación para τ en función de la diferencia de presión aplicada en los extremos del capilar, es una exponencial creciente.

Se sugiere una interpretación a partir del fenómeno de adsorción-desorción.

INTRODUCCION

El desplazamiento de un fluido por otro, no miscible con el primero, puede aparecer en medios porosos naturales o artificiales (rocas de reservorios, lechos catalíticos, suelos parcialmente saturados) o en sistemas de geometría más simple (superficies de metal o vidrio en procesos de revestimiento, tubos capilares) pero, a pesar de su relevancia práctica, su comprensión es muy limitada^{1,2} y un primer paso hacia su mejor entendimiento es la realización de experimentos con modelos de geometría simple y superficies de características reproducibles y uniformes.

En el caso de flujos bifásicos líquido-líquido desplazándose en tubos capilares, en una publicación previa³ estudiamos la variación de la presión capilar dinámica (p_c^d) con la velocidad de la interfase. El resultado más notable es el abrupto crecimiento de p_c^d observado a muy bajas velocidades. En el presente trabajo estudiamos este fenómeno analizando la dinámica del movimiento no estacionario de la interfase.

ANTECEDENTES

En un tubo capilar de diámetro D y longitud L , sometido a una diferencia de presión Δp , la velocidad estacionaria v de la interfase entre dos líquidos inmiscibles de igual viscosidad μ está dada por la ecuación de Washburn⁴:

$$v = dx/dt = D^2 (\Delta p + p_c^d) / 32 \mu L$$

Esta expresión permite evaluar p_c^d midiendo la velocidad resultante para cada Δp . En la Fig.1 se muestran los resultados para agua desplazando ciclohexano (ambos de igual viscosidad), trabajo presentado en AFA 90. Se representa la presión capilar en función del número capilar $C_a = \mu v / \gamma$, donde γ es la tensión interfacial, apreciándose el mencionado brusco crecimiento de p_c^d para $C_a < 5 \times 10^{-6}$. Para entender el fenómeno que produce este abrupto cambio en la presión capilar, es necesario un estudio detallado del proceso a bajas velocidades. Es en este rango donde se observa que, a pesar de que la diferencia de presión se mantiene constante, el movimiento de la interfase presenta inicialmente una etapa no estacionaria con velocidad decreciente hasta alcanzar el valor constante correspondiente a la ec. (1).

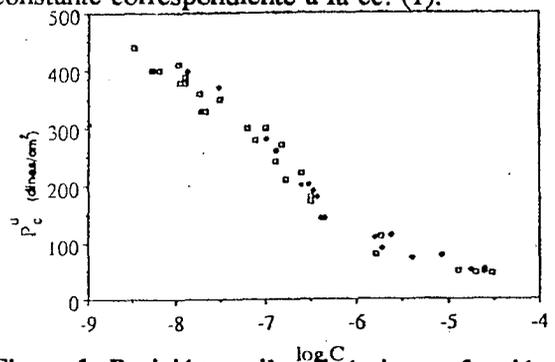


Figura 1: Posición capilar dinámica en función del número capilar. Se puede observar el brusco aumento de p_c^d para $C_a < 5 \times 10^{-6}$.

En este trabajo se presenta el estudio del movimiento de la interfase en su etapa no estacionaria, es decir, inmediatamente después de formado el menisco (primer método) y cuando éste sufre un cambio abrupto de presión (segundo método).

EQUIPO Y TECNICA EXPERIMENTAL

La Fig.2 muestra el equipo experimental empleado. El capilar, de 1mm. de diámetro interior y 40 cm. de longitud, se sitúa horizontalmente y se registran los tiempos para cada desplazamiento de la interfase de 1mm. Fijando las alturas h_1 y h_2 de los fluidos en las cubetas de entrada y salida se ajusta la diferencia de presión $\Delta p = p_1 - p_2$. En todas las experiencias se trabaja con presión de salida (p_2) mayor que la de entrada (p_1) por lo que el movimiento del menisco es debido únicamente a la presión capilar.

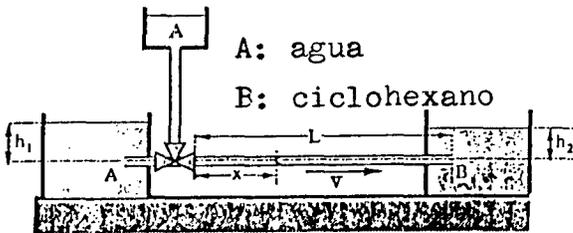


Figura 2: Diagrama del equipo experimental.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Primer método

Inicialmente el capilar se inunda con ciclohexano. Mediante la válvula de tres vías se lo pone en contacto con el reservorio de agua. Se mide el avance del menisco, observándose que su velocidad disminuye con el tiempo hasta alcanzar un valor constante. En la Fig.3 se muestra la variación de la posición x de la interfase con el tiempo t para $\Delta p = -140$ dinas/cm².

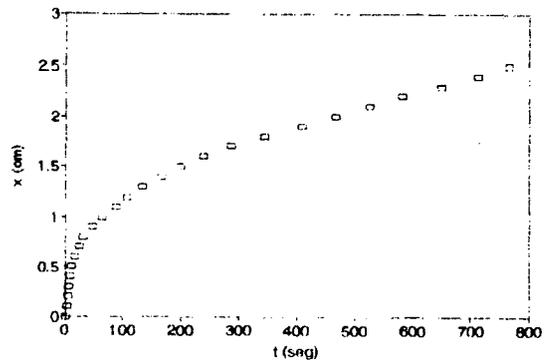


Figura 3: Variación de la posición de la interfase con el tiempo a partir de su formación. La velocidad dada por la ec. (1) se alcanza después de una etapa transitoria de relajación.

Segundo método

Se conecta la entrada del capilar a un segundo reservorio de agua, a mayor altura que el primero. La mayor presión de entrada hace que el menisco se acelere moviéndose mucho más rápido que en el caso anterior. A continuación se gira la válvula de entrada conectando el capilar a la cubeta original. Se observa en la Fig.4 que también en este caso la velocidad disminuye hasta alcanzar el mismo valor constante que se obtuvo con el procedimiento anterior, para la misma diferencia de presión aplicada.

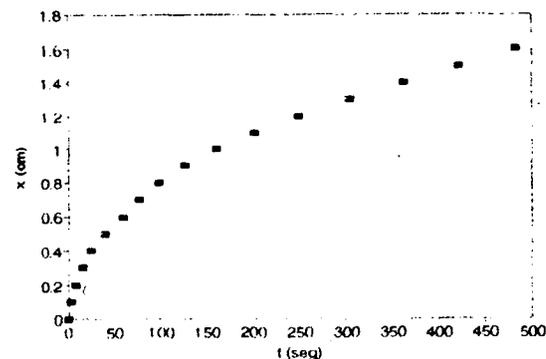


Figura 4: Posición en función del tiempo para la interfase luego de haber sido acelerada.

En la fig.5 se han superpuesto las curvas obtenidas por ambos métodos. Se observa que las mismas coinciden formando parte de una única curva que tiende asintóticamente a una recta, cuya pendiente es la velocidad estacionaria correspondiente al Δp aplicado. La curva obtenida por el primer método presenta un régimen transitorio de mayor duración.

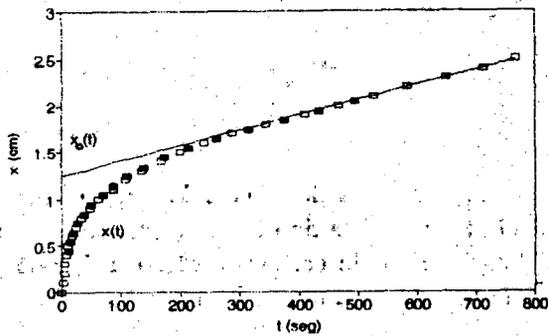


Figura 5: Superposición de los gráficos $x(t)$ de ambos métodos y regresión lineal $x_0(t)$ para tiempos largos.

Ajustando los valores (t,x) para tiempos largos con una recta $x_0(t)$ y calculando para todo t la diferencia $\Delta x = x(t) - x_0(t)$ se obtiene que ésta varía exponencialmente con el tiempo:

$$\Delta x \propto \exp(-t/\tau)$$

donde τ (tiempo característico) está determinado por la pendiente de la recta que ajusta los valores de $\ln(\Delta x)$ vs t (Fig. 6)

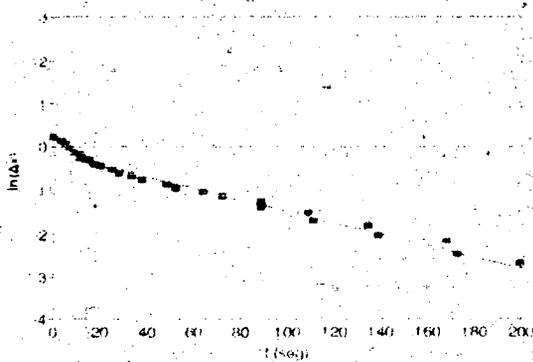


Figura 6: Gráfico de $\ln(\Delta x)$ vs. t La pendiente de la recta que ajusta sus valores es $-1/\tau$.

En las Figs. 7 y 8 se representan los valores de τ en función de Δp y C_a , respectivamente. Se observan variaciones muy grandes, con valores de τ que van desde 30 a 10.000 segundos.

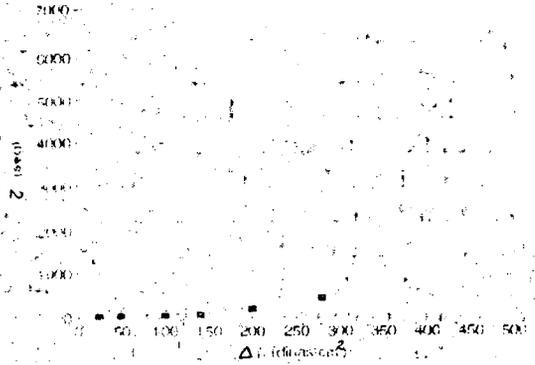


Figura 7: Variación del tiempo característico con la diferencia de presión.

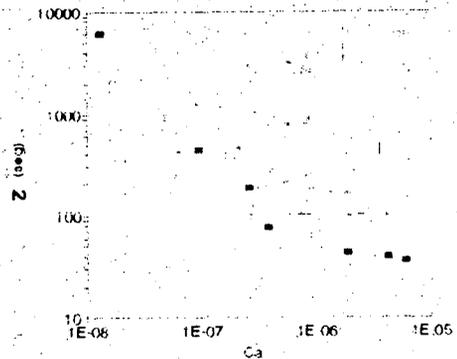


Figura 8: Tiempo característico en función del número capilar. La variación de τ es muy grande (tres órdenes de magnitud).

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

En nuestro trabajo previo sugerimos como una posible explicación del abrupto crecimiento de p_c^d a bajos números capilares (Fig.1), la presencia de procesos de adsorción de moléculas de agua sobre la superficie del vidrio. Esta interpretación fue sugerida inicialmente por Blake y Haynes⁵ quienes obtuvieron resultados similares en un sistema compuesto por una solución acuosa de glicerina, agua y un film de tereftalato de polietileno (PET). Esta

adsorción, con la consiguiente desorción de moléculas de ciclohexano, produce un aumento de la presión capilar, vía la modificación del ángulo de contacto. Este mecanismo permite explicar también los resultados presentados en este trabajo.

En primer lugar debe destacarse que el fenómeno de relajación observado no se debe a efectos inerciales. De hecho, el tiempo característico correspondiente a un efecto inercial calculado para las condiciones de estas experiencias es inferior a 1 seg., muy por debajo del menor valor medio de τ (30 seg.).

Inicialmente la velocidad de la interfase disminuye rápidamente debido a la gran diferencia que existe entre la presión capilar (impulsora del movimiento) y la contrapresión aplicada. Esta reducción de la velocidad permite que comience a producirse desorción y adsorción en los sitios menos ligados (con tiempos característicos más cortos) y como consecuencia, aumenta la presión capilar y la disminución de la velocidad continúa más lentamente.

A medida que la velocidad decrece, un mayor número de sitios de adsorción más ligados se tornan activos lo que aumenta más la presión capilar y así la velocidad decrece cada vez más lentamente hasta que se alcanza un movimiento estacionario. Este movimiento está gobernado por la ec.(1) y controlado por los tiempos característicos correspondientes a los sitios de adsorción efectivos más profundos para esta velocidad límite.

Desde este punto de vista, cada punto de la Fig. 1 representa el tiempo característico de adsorción más largo involucrado en cada velocidad. Estos tiempos deben tener un límite inferior y uno superior correspondientes a las constantes de tiempos asociadas a los sitios de adsorción menos y más profundos, respectivamente.

Para nuestro sistema, el límite inferior corresponde a un valor $\tau = 30$ seg. y el superior a $\tau > 10.000$ seg.

CONCLUSIONES

Se ha determinado experimentalmente que el desplazamiento inicial de un menisco sigue una ley universal para una dada contrapresión. La relación de la velocidad es aproximadamente exponencial y su constante de tiempo es independiente de la forma en la cual la interfase se ha acelerado. También se ha encontrado que la velocidad final alcanzada es la misma que la obtenida con un proceso de lento incremento de la contrapresión. Los grandes valores de τ encontrados implican la presencia de procesos muy lentos. Una explicación posible para este hecho es la existencia de sitios de adsorción con una distribución muy amplia de tiempos característicos, de tal forma que a medida que la velocidad de la interfase decrece, el número de sitios de adsorción activos aumenta y de este modo, el mojado de la superficie se ve favorecido.

REFERENCIAS

1. Mungan, N.: World Oil, 192, 77 (1981).
2. Anderson, W.G.: J.Pet.Tech., 1125 (1987).
3. Calvo, A. et al.: J.Colloid Interface Sci., 141, 385 (1991).
4. Washburn, E.W.: Physical Review, 17, vol VII, 3, 273-383 (1921).
5. Blake T.D. and Haynes, J.M.: J.Colloids Interface Sci., 30, 421 (1969).