

## DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

---

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).  
*Resolución N° 1178/11. Calificación "B".*

---

*CO<sub>2</sub> e inestabilidades hidrodinámicas*

---

Trabajo de tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología de la Universidad  
Nacional de General Sarmiento

Autor: **Leonardo Binda**

Director: Anita Zalts  
Co-Director: Alejandro D'Onofrio

Fecha: 15 de marzo de 2018

## DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).  
*Resolución N° 1178/11. Calificación "B".*

### FORMULARIO "E" TESIS DE POSGRADO

#### Niveles de acceso al documento autorizados por el autor

**El autor de la tesis puede elegir entre las siguientes posibilidades para autorizar a la UNGS a difundir el contenido de la tesis:   a**

- a) Liberar el contenido de la tesis para acceso público.*
- b) Liberar el contenido de la tesis solamente a la comunidad universitaria de la UNGS:*
- c) Retener el contenido de la tesis por motivos de patentes, publicación y/o derechos de autor por un lapso de cinco años.*

- a. Título completo del trabajo de Tesis: CO<sub>2</sub> e inestabilidades hidrodinámicas.
- b. Presentado por (Apellido/s y Nombres completos del autor): Binda, Leonardo David
- c. E-mail del autor: lbinda@ungs.edu.ar
- d. Estudiante del Posgrado (consignar el nombre completo del Posgrado): Doctorado en Ciencia y Tecnología
- e. Institución o Instituciones que dictaron el Posgrado (consignar los nombres desarrollados y completos): Universidad Nacional de General Sarmiento (UNGS)
- f. Para recibir el título de (consignar completo):
  - a) Grado académico que se obtiene: Doctor
  - b) Nombre del grado académico: Doctor en Ciencia y Tecnología.
- g. Fecha de la defensa: 15 / 03 / 2018
- h. Director de la Tesis (Apellidos y Nombres): Zalts, Anita  
Co-Director de la Tesis (Apellidos y Nombres): D'Onofrio, Alejandro
- i. Tutor de la Tesis (Apellidos y Nombres): González, Rafael
- j. Colaboradores con el trabajo de Tesis: -
- k. Descripción física del trabajo de Tesis (cantidad total de páginas, imágenes, planos, videos, archivos digitales, etc.): 184 páginas (sin contar portada ni formulario "E")

## DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).  
*Resolución N° 1178/11. Calificación "B".*

l. Alcance geográfico y/o temporal de la Tesis: El alcance es internacional ya que se realizaron publicaciones en revistas internacionales. Trabajo de investigación realizado entre Junio de 2013 hasta Marzo de 2018.

m. Temas tratados en la Tesis (palabras claves): Difusión, Inestabilidades hidrodinámicas, Medios porosos, CO<sub>2</sub>

n. Resumen en español (hasta 1000 caracteres):

Se estudian experimentalmente los fenómenos vinculados a la difusión del gas dióxido de carbono en soluciones acuosas. Se estudia la difusión de este gas en diferentes soluciones acuosas y la inestabilidad hidrodinámica que esto genera. Se realiza un análisis exhaustivo para sistemas acuosos con diferentes sales disueltas y para sistemas en los cuales la disolución de este gas produce precipitado en la solución. A partir de las experiencias citadas en cuanto a la disolución de CO<sub>2</sub> en sistemas acuosos, se estudia un fenómeno particular vinculado a la inestabilidad hidrodinámica que genera y que no había sido descrito en la bibliografía: aparición de un movimiento transversal al desarrollo de la inestabilidad. También se propone un método basado en técnicas de microfluídica para medir el coeficiente de difusión de dicho gas. Se presentan los primeros resultados obtenidos con este dispositivo, los cuales son muy alentadores para trabajos futuros.

o. Resumen en portugués (hasta 1000 caracteres):

Os fenômenos ligados à difusão de gás dióxido de carbono em soluções aquosas são estudados experimentalmente. Estuda-se a difusão deste gás em diferentes soluções aquosas e a instabilidade hidrodinâmica que isso gera. Realiza-se uma análise minuciosa para sistemas aquosos com diferentes sais dissolvidos e para sistemas em que a dissolução deste gás produz um precipitado na solução. A partir das experiências citadas em relação à dissolução de CO<sub>2</sub> em sistemas aquosos, estuda-se um fenômeno particular ligado à instabilidade hidrodinâmica que gera e que não foi descrito na literatura: o surgimento de um movimento transversal ao desenvolvimento da instabilidade. Também propõe-se um método baseado em técnicas microfluídicas para medir o coeficiente de difusão do referido gás. Presentan-se os primeiros resultados obtidos com este dispositivo, os quais são muito encorajadores para futuros trabalhos.

p. Resumen en inglés (hasta 1000 caracteres):

The phenomena linked to the diffusion of carbon dioxide gas in aqueous solutions are studied experimentally. An exhaustive study off the diffusion of this gas in different aqueous solutions was performed as well on the hydrodynamic instability that this generates. A thorough analysis is carried out for aqueous systems with different dissolved salts and for

## DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

---

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).  
*Resolución N° 1178/11. Calificación "B".*

systems in which the dissolution of this gas produces a precipitate in the solution. From the mentioned experiences in relation to the dissolution of CO<sub>2</sub> in aqueous systems, a particular phenomenon linked to the hydrodynamic instability that it generates and that had not been described in the bibliography was studied: appearance of a movement transverse to the development of Instability. Also a method based on microfluidic techniques is proposed to measure the diffusion coefficient of this gas. The first results obtained with this device are presented, which are very encouraging for future work.

q. Aprobado por (Apellidos y Nombres del Jurado):

Firma y aclaración de la firma del Presidente del Jurado:

Firma del autor de la tesis:

## DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

---

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).  
*Resolución N° 1178/11. Calificación "B".*

---

### *CO<sub>2</sub> e inestabilidades hidrodinámicas*

---

#### Publicaciones:

- “Lateral movements in Rayleigh – Taylor instabilities due to frontiers. Numerical simulation” D. Fernandez, L. Binda, C. El Hasi, A. Zalts, y A. D’Onofrio. Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science (2018). Volumen: 28, 013108. doi: 10.1063/1.4995396.
- “Lateral movements in Rayleigh – Taylor instabilities due to frontiers. Experimental study” L. Binda, D. Fernandez, C. El Hasi, A. Zalts, y A. D’Onofrio. Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science (2018). Volumen: 28, 013107. doi: 10.1063/1.4995395.
- “Experimental analysis of density fingering instability modified by precipitation” L. Binda, C. El Hasi, A. Zalts, y A. D’Onofrio. Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science (2017). Volumen: 27, 053111. doi: 10.1063/1.4983670.

## DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).  
*Resolución N° 1178/11. Calificación "B".*

### Aportes Originales:

*(Especificar cuales son los aportes originales o innovadores conseguidos en la realización de esta tesis. Indicar donde se encuentran. Máximo una carilla)*

Esta tesis presenta estudios que han sido publicados en tres artículos de revistas con alcance internacional.

Por un lado, se realizan estudios de la inestabilidad hidrodinámica de Rayleigh Taylor en soluciones donde la disolución de dióxido de carbono forma precipitado. En base a los resultados obtenidos se determinó la influencia de formación de precipitado en estas inestabilidades. Las partículas que se forman a partir de la disolución del gas generan corrientes convectivas extras al desarrollo de la inestabilidad. Estas corrientes no incrementan la zona de mezcla, si no que sorprendentemente se observó lo contrario: la zona de mezcla de la inestabilidad es menor en este tipo de inestabilidad con formación de precipitado. Se explica esta disminución como el consumo de CO<sub>2</sub> necesario para la formación de las partículas. Más allá de los resultados novedosos para la literatura, el diseño experimental fue íntegramente compuesto por el autor de esta tesis.

El otro aporte original es respecto a la explicación de un fenómeno que había sido observado con anterioridad en la bibliografía y que hasta el momento no había tenido su explicación: un movimiento lateral de la digitación, perpendicular al desarrollo de las inestabilidades hidrodinámicas. Se determinó que la responsable de que ocurran o no estos movimientos es la existencia de una frontera física entre los fluidos, que impiden el paso de una de ellas a través de la otra. Las características de estos movimientos, tales como su amplitud de oscilación o velocidad, se explicaron en base al número adimensional de Rayleigh. Este trabajo también trajo aparejado el diseño y la puesta a punto por el autor de un equipo de interferometría Schlieren tipo Z, montado en la laboratorio de Medios Porosos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires.

También se ha medido constante de difusión de soluto en solvente utilizando herramientas microfluídicas. A partir de un método basado en el análisis y tratamiento de imágenes se ha podido medir el coeficiente de difusión de un indicador de pH que se utiliza en todo este trabajo presentado.

A lo largo del tiempo en el que desarrolló el doctorado, el autor también diseñó al menos tres interfaces gráficas para el estudio de los fenómenos estudiados. Estos programas, además de realizar los análisis aquí presentados, fueron utilizados por diversos integrantes del grupo de investigación y tesis de grado de las carreras de ingeniería de la Universidad de Buenos Aires.



## *Agradecimientos*

*A Ana, que le dio sentido a todo lo que hago en mi vida;*

*A Sandra, por responder sí el 25 de Julio de 2014 y por la paciencia eterna y apoyar todo este proceso;*

*A Mamá y Papá, por brindarme su infinito amor que hace que hoy sea quién soy;*

*A Ger y Pablo, por estar siempre y hacer parte de la familia a Adriana y Daniela;*

*A los abuelos, que a pesar de que se fueron bajando del camino, siempre están como guías y ejemplos a seguir;*

*A Anita y Alejandro, por darme las herramientas necesarias para formarme tanto personal como profesionalmente en este ámbito;*

*A Rafa, por siempre estar atento a mi formación y escuchar atento mis experiencias;*

*A Claudio, por haberme invitado el café que desencadenó toda esta hermosa experiencia;*

*A Oscar, Nelly y Lau, por hacer el esfuerzo subhumano de estar con la pequeña en épocas de escritura;*

*A Diego, cuyas horas de charlas, debates y viajes han enriquecido los conocimientos que hoy puedo brindar;*



*A Roberto y Natalia, por siempre tener un termo y mate cada vez que lo necesitaba;*

*Al grupo de Medios Porosos, por abrirme las puertas desde un principio y brindarme todo su apoyo técnico y humano;*

*A Lucrecia e Irene, por abrirme las puertas para continuar con estas locuras;*

*A los amigos que siempre están, que a través de juntas o mediante medios tecnológicos, también han sido parte fundamental de este proceso;*

*A Erika y Yamila, que hicieron todo lo posible para poder llegar con los plazos y siempre estar dispuestas a responder mis consultas;*

*A la UNGS, por formarme y enseñarme a luchar por una educación gratuita y de calidad;*

*A la ANCyT y CONICET por financiar mis becas en estos últimos cinco años, pues sin ello no hubiese sido posible realizar esto;*

*A Ana, nuevamente, para que cuando sepá leer sepá que le agradezco por sus sonrisas y que la amo profundamente.*

*A todos, gracias;*

*Atentamente,*

*Leo  
15/03/2018*

## Índice

<b>RESUMEN .....</b>	<b>4</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>12</b>
<b>I_1: TRANSPORTE DE MATERIA: DIFUSIÓN Y CONVECCIÓN .....</b>	<b>12</b>
I_1_1: Difusión .....	12
I_1_2: Convección .....	14
I_1_3: Transporte total .....	15
I_1_4: Difusión en el tiempo .....	16
<b>I_2: INESTABILIDADES HIDRODINÁMICAS: FENÓMENO DE DIGITACIÓN .....</b>	<b>19</b>
I_2_1: Inestabilidades estudiadas en esta tesis .....	20
I_2_1_1: Digitación por diferencia de densidad (Rayleigh–Taylor) .....	20
I_2_1_2: Digitación por diferencia de difusión (Doble Difusión).....	23
I_2_2: Régimen lineal y no lineal .....	25
<b>I_3: DIGITACION EN MEDIOS POROSOS .....</b>	<b>27</b>
I_3_1: Números adimensionales: número de Rayleigh ( $Ra$ ) .....	29
I_3_2: Celdas de Hele-Shaw .....	31
I_3_3: Ecuaciones del sistema en celda de Hele-Shaw .....	32
<b>I_4: SISTEMA ESPECÍFICO DE ESTUDIO .....</b>	<b>37</b>
I_4_1: CO <sub>2</sub> : problemática y alternativas.....	37
I_4_1_1: Captura y almacenamiento de CO <sub>2</sub> .....	38
I_4_1_2: Aplicaciones del CO <sub>2</sub> capturado .....	40
I_4_2: Disolución de gases en líquidos: ley de Henry .....	40
I_4_3: Disolución de CO <sub>2</sub> gaseoso en agua .....	41
I_4_4: Indicadores de pH .....	43
<b>CAPÍTULO 1: DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN .....</b>	<b>46</b>
<b>1_1: IMPORTANCIA DEL VALOR DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN .....</b>	<b>47</b>
<b>1_2: MICROFLUÍDICA COMO NUEVA HERRAMIENTA .....</b>	<b>47</b>
1_2_1: Características del flujo en microcanales: flujo laminar .....	48
1_2_2: Microfluídica y estudios de dióxido de carbono.....	49
<b>1_3: EQUIPO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>51</b>
<b>1_4: ANÁLISIS DE IMÁGENES .....</b>	<b>53</b>
<b>1_5: RESULTADOS .....</b>	<b>59</b>
<b>1_6: DISCUSIÓN.....</b>	<b>65</b>

<b>1_7: CONCLUSIONES .....</b>	<b>66</b>
--------------------------------	-----------

**CAPÍTULO 2: ESTUDIO DE LA INESTABILIDAD DE  $R-T$  PRODUCIDA POR LA DISOLUCIÓN DE  $CO_2$  EN DIFERENTES SISTEMAS ACUOSOS..... 68**

<b>2_1: EQUIPO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>69</b>
---------------------------------------	-----------

<b>2_2: ANÁLISIS DE IMÁGENES.....</b>	<b>73</b>
---------------------------------------	-----------

2_2_1: Zona de mezcla.....	74
----------------------------	----

2_2_2: Número de onda.....	76
----------------------------	----

<b>2_3: RESULTADOS .....</b>	<b>77</b>
------------------------------	-----------

2_3_1: Zona de mezcla para ensayos de igual densidad a diferentes presiones .....	77
---	----

2_3_2: Zona de mezcla para ensayos de distinta densidad a una misma presión .....	80
---	----

2_3_3: Número de onda ( $k$ ) para ensayos de igual densidad a diferentes presiones.....	81
--	----

2_3_4: Número de onda ( $k$ ) para ensayos de distinta densidad a una misma presión.....	84
--	----

<b>2_4: DISCUSIÓN.....</b>	<b>85</b>
----------------------------	-----------

2_4_1: Zona de mezcla para ensayos de igual densidad a diferentes presiones .....	85
---	----

2_4_2: Zona de mezcla para ensayos de distinta densidad a una misma presión .....	86
---	----

2_4_3: Número de onda ( $k$ ) para ensayos de igual densidad a diferentes presiones.....	87
--	----

2_4_4: Número de onda ( $k$ ) para ensayos de distinta densidad a una misma presión.....	88
--	----

<b>2_4: CONCLUSIONES .....</b>	<b>89</b>
--------------------------------	-----------

**CAPÍTULO 3: ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA INESTABILIDAD DE  $R-T$  MODIFICADA POR LA FORMACIÓN DE PRECIPITADO..... 92**

<b>3_1: FORMACIÓN DE PRECIPITADO EN INESTABILIDAD DE <math>R-T</math>.....</b>	<b>93</b>
--	-----------

<b>3_2: EQUIPO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>95</b>
---------------------------------------	-----------

<b>3_3: ANÁLISIS DE IMÁGENES.....</b>	<b>99</b>
---------------------------------------	-----------

3_3_1: Análisis con PIV.....	102
------------------------------	-----

<b>3_4: RESULTADOS .....</b>	<b>104</b>
------------------------------	------------

<b>3_5: DISCUSIÓN.....</b>	<b>108</b>
----------------------------	------------

<b>3_6: CONCLUSIONES .....</b>	<b>111</b>
--------------------------------	------------

<b>3_7: MATERIAL EXTRA.....</b>	<b>112</b>
---------------------------------	------------

**CAPÍTULO 4: ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LOS MOVIMIENTOS LATERALES EN INESTABILIDAD DE  $R-T$  DEBIDO A UNA FRONTERA FÍSICA ..... 114**

<b>4_1: MOVIMIENTOS TRANSVERSALES AL DESARROLLO DE LA INESTABILIDAD.....</b>	<b>115</b>
--	------------

<b>4_2: EQUIPO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>116</b>
---------------------------------------	------------

4_2_1: Experiencias con frontera física .....	116
---	-----

4_2_1_1: Sistema $L-L$ .....	116
------------------------------	-----

4_2_1_2: Sistema $G-L$ .....	118
------------------------------	-----

4_2_2: Experiencias sin frontera física .....	119
---	-----

4_2_2_1: Técnica de Schlieren .....	120
-------------------------------------	-----

4_2_3: Soluciones de estudio .....	124
------------------------------------	-----

<b>4_3: Análisis de imágenes .....</b>	<b>126</b>
4_3_1: Obtención de mapas espacio-temporales .....	126
4_3_2: Medición de la velocidad lateral.....	127
<b>4_4: RESULTADOS .....</b>	<b>128</b>
4_4_1: Ensayos con frontera física .....	129
4_4_2: Ensayos sin frontera física .....	133
4_4_3: El número de Rayleigh (Ra).....	135
<b>4_5: DISCUSIÓN.....</b>	<b>137</b>
<b>4_6: CONCLUSIONES .....</b>	<b>143</b>
<b>4_7: MATERIAL EXTRA.....</b>	<b>143</b>
<b>CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>146</b>
<b>ANEXO 1: REACCIONES ÁCIDO-BASE.....</b>	<b>148</b>
<b>ANEXO 2: EXPERIMENTAL ANALYSIS OF DENSITY FINGERING INSTABILITY MODIFIED BY PRECIPITATION.....</b>	<b>152</b>
<b>ANEXO 3: LATERAL MOVEMENTS IN RAYLEIGH-TEYLOR INSTABILITIES DUE TO FRONTIERS. EXPERIMENTAL STUDY .....</b>	<b>160</b>
<b>ANEXO 4: LATERAL MOVEMENTS IN RAYLEIGH-TEYLOR INSTABILITIES DUE TO FRONTIERS. NUMERICAL ANALYSIS.....</b>	<b>168</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>176</b>

## RESUMEN

Esta tesis presenta los resultados del trabajo de investigación realizado en los últimos cinco años para obtener el título de doctor.

El tema principal de investigación es acerca de las inestabilidades hidrodinámicas originadas por la disolución del gas dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en soluciones acuosas. Este gas es soluble en agua y, al hacerlo, aumenta la densidad local de la solución. Al haber un fluido de mayor densidad por sobre otro de menor densidad y estar el sistema inmerso en un campo gravitatorio como el terrestre, hace que las zonas de mayor densidad tiendan a ocupar las zonas de menor densidad, formando un patrón característico llamado comúnmente como *dedos*, debido a la particular forma que adquieren. A esta inestabilidad hidrodinámica producida por la diferencia de densidad se la conoce como inestabilidad de Rayleigh Taylor ( $R-T$ ). A lo largo de la presente tesis, se desarrollan las diferentes etapas del trabajo desprendido del estudio de dicho fenómeno. Todos estos se basan en un fuerte trabajo experimental.

En la *Introducción*, se presentan los conceptos teóricos necesarios para contextualizar la tesis. Se presentan las bases teóricas que sustentan este trabajo y las motivaciones y desafíos que se asumen.

En el *Capítulo 1* se desarrolla un método basado en técnicas de la microfluídica para determinar el valor del coeficiente de difusión de una sustancia en medio acuoso. En particular, se determina el coeficiente de difusión de un indicador de pH (sal sódica de verde de bromocresol). La importancia de este valor radica en que este indicador de pH se utiliza a lo largo de todo el trabajo de estudio de inestabilidades. La metodología se aplicará a otras sustancias, entre ellas el  $\text{CO}_2$ . Si bien para los tiempos en los cuales se presenta esta tesis aún no se ha medido el valor de este coeficiente del  $\text{CO}_2$ , los resultados preliminares son esperanzadores. En este capítulo se hace principal énfasis en lo que respecta al análisis de imágenes, de las cuales al final del procesamiento de las mismas se obtiene un valor del coeficiente de difusión de un soluto en un solvente. Se realiza el estudio sobre la difusión de un indicador de pH en un ácido fuerte. Los resultados obtenidos han arrojado un valor similar respecto a los valores hallados en la bibliografía. A futuro, se espera obtener resultados respecto al valor del coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$  en agua. La importancia de obtener un valor confiable de este parámetro radica en que el mismo se utiliza tanto para análisis de resultados experimentales como para simulaciones numéricas, vinculados a desarrollos tecnológicos o de índole científico.

En el *Capítulo 2* se expone lo que se considera la base experimental del estudio de las inestabilidades que se hace en esta tesis. Se presenta el desarrollo de la inestabilidad producida por la disolución del  $\text{CO}_2$  en solución acuosa. Se estudia cómo se desarrolla la inestabilidad a lo largo del tiempo visualizando el fenómeno mediante el uso de un indicador de pH (el mismo cuyo coeficiente de difusión se determinó en el capítulo anterior). Al ser el  $\text{CO}_2$  un ácido débil, cuando disuelve en agua no solo cambia la densidad local sino que además modifica el pH del medio, por lo cual la utilización de un indicador es una buena herramienta para observar esta inestabilidad. Se estudia a diferentes concentraciones del gas, para determinar la influencia de esta variable en la evolución de la inestabilidad. Se compara el desarrollo en diferentes soluciones acuosas, con diferentes sales disueltas en solución.

En el *Capítulo 3* se propone estudiar un sistema en el cual la disolución del  $\text{CO}_2$  produce precipitado. Se diseña íntegramente el dispositivo experimental que permite observar de manera simultánea la difusión de este gas en solución y la formación y seguimiento de las partículas de precipitado de carbonato de bario. Se estudia la influencia que trae la formación de estas partículas en cuanto al desarrollo de la inestabilidad. Este fenómeno no había sido estudiado previamente en la bibliografía y los resultados obtenidos han podido ser publicados en una revista con alcance internacional (Binda et al., (2017), Experimental analysis of density fingering instability modified by precipitation. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, **27**: 053111).

Por último, en el *Capítulo 4* se estudia un fenómeno que puede apreciarse tanto en los trabajos realizados en los dos capítulos anteriores como en otros trabajos previos, ya sea del grupo de investigación como de otros grupos de investigadores, pero que no había sido explicado: un movimiento lateral de los dedos, transversal al desarrollo de la inestabilidad. Se propone que esto sucede debido a la existencia de una frontera física entre los fluidos involucrados. Para corroborar esta hipótesis, se analizan tanto experiencias previas a la realización de esta tesis como nuevas, las cuales se desarrollaron específicamente para tal fin. Parte del grupo de investigación, en simultáneo con este trabajo experimental, desarrolla las simulaciones numéricas de este fenómeno. Finalmente, la hipótesis fue confirmada tanto experimental como numéricamente, y los resultados fueron publicados en una revista de alcance internacional (Binda et al., (2018), Lateral movements in Rayleigh – Taylor instabilities due to frontiers. Experimental study. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, **28**: 013107; Fernández et al., (2018), Lateral movements in Rayleigh – Taylor instabilities due to frontiers. Numerical simulation. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, **28**: 013108).

## NOMENCLATURA

Símbolo	Definición
$x, y, z$	Direcciones de los ejes cartesianos
$t$	Tiempo
$A$	Especie A
$B$	Especie B
$J$	Densidad de flujo de materia
$J_A, J_B$	Densidad de flujo de materia de especie A / B
$D$	Coefficiente de difusión
$D_{AB}, D_{BA}$	Coefficiente de difusión de especie A en B / B en A
$C$	Concentración molar
$\nabla C$	Gradiente de concentración molar
$C_A$	Concentración molar de especie A
$\nabla^2 C_A$	Laplaciano de concentración molar de especie A
$C_0$	Concentración molar inicial
$x$	Fracción molar
$\nabla x_A, \nabla x_B$	Gradiente de fracción molar de especie A / B
$\delta$	Vector unitario
$\delta_x, \delta_y, \delta_z$	Vector unitario dirección x / y / z
$\bar{v}_m$	Velocidad media molar promedio
$v_{mx}, v_{my}, v_{mz}$	Velocidad media molar en dirección x / y / z
$N_A$	Densidad de flujo molar total de especie A
$N_{Ax}, N_{Ay}, N_{Az}$	Densidad de flujo molar total de especie A en dirección x / y / z
$\Delta V$	Elemento de volumen
$dS$	Elemento de superficie
$\Delta l$	Largo de elemento de volumen $\Delta V$
$R_A$	Velocidad de reacción con que se produce especie A
$\zeta$	Término constante de la ecuación de la 2° ley de Fick
$n_0$	Cantidad inicial de soluto

$S$	Área transversal a cierta dirección
$R-T$	Rayleigh–Taylor
$p$	Presión
$\nabla p$	Gradiente de presión
$g$	Aceleración de la gravedad terrestre
$\rho$	Densidad de fluido
$\rho(y)$	Densidad de fluido en función de la posición vertical $y$
$\rho_1, \rho_2$	Densidad de fluido 1 / 2
$Z_1, Z_2$	Zona ocupada por fluido 1 / 2
$EOR$	Enhanced Oil Recovery (Recuperación mejorada de petróleo)
$SAGD$	Segregación gravitacional asistida por vapor
$DD$	Doble difusión
$D_T$	Difusión térmica
$D_S$	Difusión solutal
$D_1, D_2$	Difusión de fluido 1 / 2
$T_1, T_2$	Temperatura fluido 1 / 2
$u$	Perturbación
$u_0$	Perturbación inicial
$k$	Número de onda de la inestabilidad
$\sigma$	Tasa de crecimiento
$AI$	Potencia (amplitud de inestabilidad)
$AI_n$	Coficiente enésimo de la ecuación de potencia
$AI_n^0$	Coficiente de potencia inicial
$\lambda$	Longitud de onda
$\bar{v}$	Velocidad media de fluido
$K$	Permeabilidad de medio poroso
$\mu$	Viscosidad dinámica
$\mu_1, \mu_2$	Viscosidad dinámica de fluido 1 / 2
$\Delta p$	Diferencia de presión
$M$	Movilidad de fluido
$v_c$	Velocidad crítica
$Ra$	Número de Rayleigh



$p^*$	Presión adimensional
$p_0$	Presión característica
$v^*$	Velocidad de fluido adimensional
$v_0$	Velocidad característica del fluido
$\alpha_i$	Coefficiente de expansión molar de la especie i-ésima
$E_i$	Especie genérica i
$\rho(C)^*$	Densidad de fluido en función de la concentración molar adimensional
$\Delta\rho$	Diferencia de densidad entre fluidos
$L_x, L_y$	Dimensiones de celda de Hele-Shaw rectangular
$e$	Espacio entre celdas de Hele-Shaw
$g$	Diámetro de celda de Hele-Shaw cilíndrica
$v$	Velocidad de fluido
$v_y$	Velocidad de fluido en el eje vertical
$a, b$	Constantes
$\phi$	Porosidad de medio poroso
$\rho(C)$	Densidad de fluido en función de la concentración de soluto
$\rho_0$	Densidad de fluido a concentración $C_0$
$U_x, U_y, U_z$	Velocidad constante de fluido en dirección $x/y/z$
$erfc$	Función error complementaria
$\alpha$	Coefficiente de expansión molar
NOAA	Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (EE.UU)
$C_{gl}$	Concentración de gas en líquido
$H$	Constante de Henry
$P_p$	Presión parcial
(g)	Fluido en estado gaseoso
(ac)	Solución acuosa
$K_r$	Constantes de reacción
$K_{r1}$	Constante de equilibrio ácido - base del indicador de pH
NaBCG	Indicador de pH sal sódica de verde de bromocresol
HBCG	Forma ácida del indicador de pH sal sódica de verde de bromocresol
$BCG^-$	Forma básica del indicador de pH sal sódica de verde de bromocresol
$Re$	Número de Reynolds
$l_0$	Longitud característica del sistema

$R_H$	Radio hidráulico
$A_{FT}$	Área de flujo transversal
$p_m$	Perímetro mojado
$PDMS$	Polidimetilsiloxano
$RGB$	Red-Green-Blue (Rojo, verde y azul)
$I$	Intensidad de grises
$\chi_i$	Parámetro i-ésimo de ajuste
$erf$	Función error
$w$	Ancho de rectángulo de zona de análisis
$h$	Alto de rectángulo de zona de análisis
$N$	Número de digitaciones
$PIV$	Particle Image Velocimetry (Velocimetría de imagen de partículas)
$G-L$	Sistema Gas – Líquido
$G-L_{CP}$	Sistema Gas – Líquido con formación de precipitado
$G-L_{SP}$	Sistema Gas – Líquido sin formación de precipitado
$L-L$	Sistema Líquido – Líquido
$\Delta x$	Desplazamiento espacial en el eje horizontal
$\Delta y$	Desplazamiento espacial en el eje vertical
$\Delta t$	Desplazamiento temporal
$D_{HCl}$	Coefficiente de difusión molecular de HCl en agua
$D_{CO_2}$	Coefficiente de difusión molecular de CO <sub>2</sub> en agua
$\Delta\rho_{HCl}$	Densidad inicial de la solución ácida en celda superior en caso $L-L$
$\Delta\rho_{min}$	Densidad mínima en la celda superior en caso $L-L$
$k_0$	Número de onda inicial
$k_f$	Número de onda después de colapsos
$V_{EXP}$	Velocidad transversal experimental
$V_{NUM}$	Velocidad transversal numérica
$m_{EXP}$	Pendiente de ajuste lineal experimental
$m_{NUM}$	Pendiente de ajuste lineal numérico
$A_{EXP}$	Amplitud de oscilación experimental
$A_{NUM}$	Amplitud de oscilación numérica
$HA$	Especie ácida
$Ac^-$	Ácido conjugado

$K_a$	Constante de disociación ácida o de acidez
$K_b$	Constante de disociación básica o de basicidad
$K_w$	Constante de equilibrio iónico o de autoprotólisis del agua



# INTRODUCCIÓN

## ***I\_1: TRANSPORTE DE MATERIA: DIFUSIÓN Y CONVECCIÓN***

Siempre que existe una situación de no equilibrio de un componente en un medio, la naturaleza tiende a redistribuirlo hasta llegar a una situación de equilibrio. El transporte de materia refiere a esta tendencia natural de un componente de una mezcla a desplazarse desde una región de mayor concentración hacia otra de baja menor concentración. Es decir, dado un sistema unifásico que contiene dos o más componentes cuyas concentraciones varían de una región a otra, existe una tendencia natural a transferir materia para lograr que las diferencias de concentración dentro del sistema sean nulas.

Como cada molécula lleva asociada una cierta cantidad de masa, existe una migración de masa de una especie desde una región del espacio hacia otra.

Así como para el transporte de cantidad de movimiento es necesario un gradiente de velocidades, o para el transporte de energía calorífica que exista un gradiente térmico, la fuerza impulsora del transporte de materia es la diferencia de concentraciones entre regiones del espacio.

Los mecanismos de transferencia de materia dependen de la dinámica del sistema en que se lleva a cabo. Estos mecanismos pueden ser por Difusión y/o Convección.

### **I\_1\_1: Difusión**

La difusión molecular es un proceso en el cual partículas de materia se desplazan en forma desordenada a través de un medio, como consecuencia de la inexistencia de equilibrio químico.

La diferencia de concentración actúa como fuerza impulsora de este fenómeno y sin ella la difusión no tiene lugar. La difusión puede ser descrita a través de la primera ley de Fick (Ashrae, 2013), la cual expresa que la densidad de flujo de partículas es proporcional al gradiente de concentración:

$$\bar{J} = -D\bar{\nabla}C \quad (\text{Ec. I.1})$$

donde  $\bar{J}$  es la densidad de flujo de materia y  $\bar{\nabla}C$  el gradiente de concentración molar total de la mezcla. La constante de proporcionalidad  $D$  se denomina coeficiente de difusión o difusividad, y depende tanto del soluto como del medio en que difunde.

El signo negativo indica que el flujo de materia se da en la dirección opuesta al gradiente de concentración, es decir, que las partículas de materia se mueven de regiones de mayor concentración a regiones de menor concentración (figura I.1).

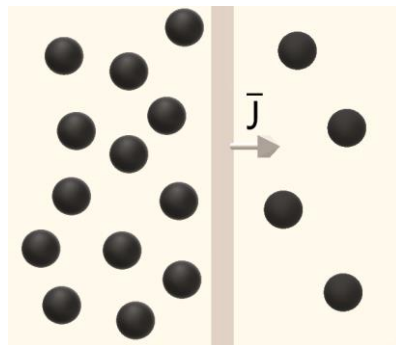


Fig. I.1. Transporte de materia por difusión. El sentido del vector densidad de flujo es desde las zonas de mayor concentración hacia las zonas de menor concentración.

Para el caso en el que una especie  $A$  difunde en una especie  $B$ , la ley de Fick en términos de concentración molar resulta:

$$\bar{J}_A = -CD_{AB}\bar{\nabla}x_A \quad (\text{Ec. I.2})$$

donde  $\bar{J}_A$  es la cantidad de moles de  $A$  que atraviesan un área unitaria perpendicular a la dirección en la que tiene lugar la difusión por unidad de tiempo,  $C$  es la concentración molar total de mezcla,  $D_{AB}$  es el coeficiente de difusión de  $A$  en  $B$  y  $\bar{\nabla}x_A$  es el gradiente de fracción molar de  $A$ . Análogamente para la especie  $B$  que difunde en la especie  $A$ , puede escribirse:

$$\bar{J}_B = -CD_{BA}\bar{\nabla}x_B \quad (\text{Ec. I.3})$$

donde para este caso  $D_{BA}$  es el coeficiente de difusión de la especie  $B$  en  $A$  y  $\bar{\nabla}x_B$  el gradiente de fracción molar de la especie  $B$  en solución.

Puede demostrarse que para el caso de estas dos únicas especies disueltas en solución (Bird et al., 2006), el coeficiente  $D_{AB}$  es igual al coeficiente  $D_{BA}$ . Así, para el sistema binario  $A-B$  solo existe un coeficiente de difusión  $D$ , que en general es función de la temperatura, la presión y la composición.

## I\_1\_2: Convección

Además de la difusión como mecanismo de transporte de masa, ésta también puede transportarse por el movimiento global del fluido, conocido como transporte convectivo (figura I.2).

Sea  $v_{mx}dS$  la velocidad volumétrica de flujo a través del plano perpendicular al elemento de superficie  $dS$ , perpendicular al eje  $x$ , la velocidad a la que la masa de la especie  $A$  es arrastrada en su paso a través del mismo elemento de superficie es  $C_A v_{mx}dS$ . Es posible escribir expresiones semejantes para los flujos molares de la especie  $A$  a través de los elementos de superficie perpendiculares a los ejes  $z$  e  $y$  como  $C_A v_{mz}dS$  y  $C_A v_{my}dS$ , respectivamente.

Si cada una de las expresiones se multiplica por el vector unitario  $\delta$  correspondiente, se suman y se dividen por la superficie  $dS$  correspondiente se obtiene el vector de densidad de flujo molar convectivo ( $C_A \bar{v}_m$ , donde  $\bar{v}_m$  es la velocidad molar promedio).

$$C_A \delta_x v_{mx} + C_A \delta_y v_{my} + C_A \delta_z v_{mz} = C_A \bar{v}_m \quad (\text{Ec. I.4})$$

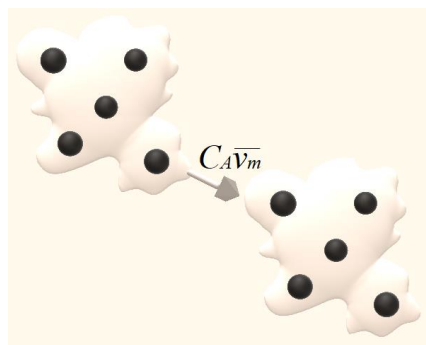


Fig. I.2. Transporte convectivo de masa, vinculado con el flujo de materia que se desplaza.

### I\_1\_3: Transporte total

Combinando las ecuaciones I.3 e I.4 se obtiene la *densidad de flujo molar total* ( $\overline{N}_A$ ), que tiene en cuenta los aportes difusivos y convectivos:

$$\overline{N}_A = \overline{J}_A + C_A \overline{v}_m \quad (\text{Ec. I.5})$$

Sea un elemento de volumen  $\Delta V$  como se observa en la figura I.3, a través del cual fluye una mezcla de fluidos, que contiene a la especie A. En el interior de esta mezcla además pueden ocurrir reacciones entre las diversas especies químicas, representadas por  $\overline{R}_A$ , la velocidad de reacción con que se produce la especie A.

El balance de materia se resuelve mediante una ecuación diferencial que determina la variación de materia dentro del elemento de volumen en función de todas las entradas y salidas de materia. Cada uno de los términos del balance de materia están dados por:

- La velocidad de variación de moles de A en el elemento de volumen:  $(\partial C_A / \partial t) \Delta V$
- La velocidad de adición de moles de A, a través de la sección  $dS$  del elemento:  $N_A|_{dS} dS$
- La velocidad de eliminación de moles de A, a través de la sección  $dS + \Delta l$ :  $N_A|_{dS+\Delta l} dS$
- La velocidad de producción o consumo de moles de A por reacciones químicas:  $R_A \Delta V$

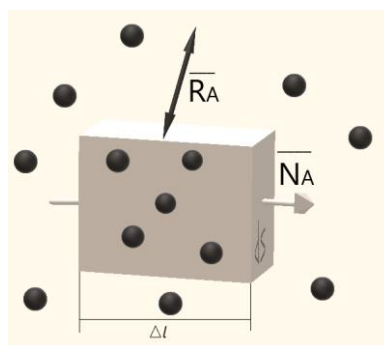


Fig. 1.3. Elemento de volumen  $\Delta V$  a través del cual circula una mezcla de fluidos que contiene a la especie A. Se indican la densidad de flujo molar  $\overline{N}_A$  que atraviesa el volumen de estudio y el vector que indica la producción o consumo de moles A dentro del mismo  $\overline{R}_A$ .



La densidad de flujo molar combinada  $NA_x$ , incluye tanto la densidad de flujo molecular como la de flujo convectivo. También existen términos de adición y eliminación en las direcciones  $y$  y  $z$ . Una vez planteado el balance de materia global, dividido por el volumen total y haciendo tender el elemento de volumen a cero, el transporte de materia queda:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \left( \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) + \overline{R_A} \quad (\text{Ec. I.6})$$

Que combinada con la ecuación I.5 resulta:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \underbrace{(\nabla C_A \overline{v_m})}_{\{I\}} - \underbrace{(\nabla \overline{J_A})}_{\{II\}} + \underbrace{\overline{R_A}}_{\{III\}} \quad (\text{Ec. I.7})$$

donde el primer miembro es la velocidad de incremento en moles de  $A$  por unidad de volumen. El término  $\{I\}$  del segundo miembro es la velocidad neta de adición de moles de  $A$  por convección,  $\{II\}$  la velocidad neta de adición de moles de  $A$  por difusión y  $\{III\}$  la velocidad de producción de moles de  $A$  por reacción, todas por unidad de volumen.

## I\_1\_4: Difusión en el tiempo

La mayoría de las situaciones de difusión son en estado no estacionario. El flujo y el gradiente de concentración varían con el tiempo por lo que se genera acumulación o agotamiento de las sustancias que difunden. La ecuación que se utiliza para describir esta situación es la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \nabla^2 C_A \quad (\text{Ec. I.8})$$

Para el caso especial de difusión unidimensional, por ejemplo a lo largo del eje  $x$ , puede expresarse matemáticamente como:

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = D \left( \frac{\partial^2 C}{dx^2} \right)_t \quad (\text{Ec. I.9})$$

La ecuación anterior es una ecuación homogénea, lineal, de segundo orden. Su solución depende de la naturaleza del dominio en el cual se lleve a cabo la difusión y de las

condiciones iniciales (o sea, de las concentraciones en los diversos puntos en determinado momento, que puede considerarse como  $t = 0$ ).

Si se tiene una fuente plana que está difundiendo en determinado plano de un líquido, una manera simple de obtener las ecuaciones aplicables a este caso es observar que la solución general para la segunda ley de Fick (Bird et al., 2006), ecuación 1.9, es:

$$C = \zeta t^{-1/2} e^{-x^2/4Dt} \quad (\text{Ec. I.10})$$

donde  $\zeta$  es una constante. La función del lado derecho de la ecuación se conoce como función delta. Cuando  $t \rightarrow 0$ , esta función corresponde a  $C = 0$  en todos los puntos, excepto en  $x = 0$ , en donde  $C \rightarrow \infty$ . La constante  $\zeta$  se relaciona con la fuerza de la fuente (o sea con la cantidad  $n_0$  de soluto presente inicialmente en  $x = 0$ ). Si la cantidad de soluto  $n_0$  permanece constante, ésta es igual a la integral de la concentración de soluto a lo largo del eje por el área transversal ( $S$ ) en cualquier tiempo  $t$ . Así se obtiene:

$$n_0 = \zeta S \int_{-\infty}^{+\infty} t^{-1/2} e^{-x^2/4Dt} dx = 2\zeta(\pi D)^{1/2} S \quad (\text{Ec. I.11})$$

Por consiguiente la ecuación I.10 se transforma en:

$$C = \frac{n_0}{2(\pi Dt)^{1/2} S} e^{-x^2/4Dt} \quad (\text{Ec. I.12})$$

La concentración  $C$  de esta expresión es la cantidad de soluto por distancia unitaria. En la figura I.4 se muestran gráficas de  $C/n_0$  en función de  $x$  para tres valores distintos de  $Dt$ . Esta gráfica muestra de qué manera las moléculas de soluto se diseminan a partir de la fuente plana instantánea ubicada en  $x = 0$ .

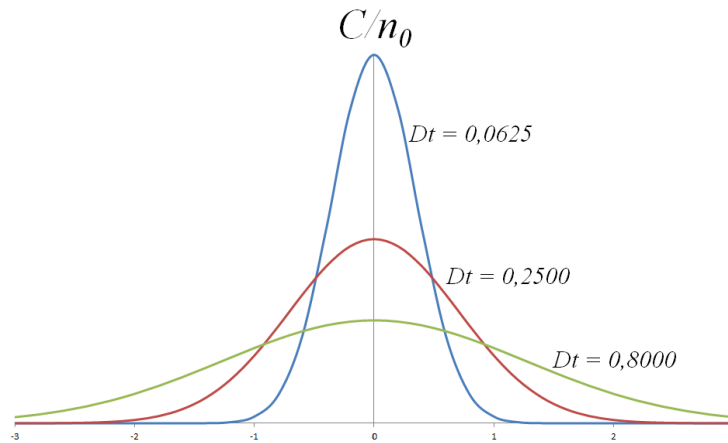


Fig. I.4. Gráfica del perfil de concentraciones  $C/n_0$  en función de la distancia a una fuente plana que difunde y se encuentra en  $x = 0$ . En dicha fuente hay inicialmente  $n_0$  moléculas de soluto. Las curvas muestran la evolución temporal de la difusión del soluto para tres valores distintos de  $Dt$ .

## ***I\_2: INESTABILIDADES HIDRODINÁMICAS: FENÓMENO DE DIGITACIÓN***

Existe gran variedad de inestabilidades hidrodinámicas que pueden aparecer en la interfase entre dos fluidos. Este fenómeno puede desarrollarse tanto en sistemas en los cuales los fluidos son miscibles como en sistemas inmiscibles.

En algunas situaciones la interfase es un límite definido como, por ejemplo entre un sólido insoluble y un líquido, un líquido y un gas o dos líquidos inmiscibles. Para desplazamientos miscibles también se utiliza el término de interfase, aunque hay que tener ciertos recaudos, ya que cuando dos fluidos o soluciones miscibles diferentes se ponen en contacto, comienzan a mezclarse a través de los diferentes mecanismos de transporte de materia. Esta área de contacto entre los dos fluidos o soluciones se conoce como la zona de mezcla.

Los diferentes tipos de inestabilidades varían sustancialmente según el sistema en que se desarrollen (García Casado et al., 2007; Libes, 1992; Horváth et al., 1993; Homsy, 1987; Fernández et al., 2002; Müller et al., 2008; Szivoczka et al., 1989; Plante et al., 1994; Carey et al., 1996; Boissonade et al., 2002; Fuentes et al., 2001; Bird et al., 2006; Macias et al., 2009).

La digitación es una inestabilidad hidrodinámica que surge en la interfase entre dos fluidos cuando un fluido de mayor movilidad desplaza a otro de menor movilidad. En tal situación, la interfase pierde su estabilidad deformándose en forma de *dedos*, de ahí el nombre de la inestabilidad.

La diferencia de movilidad entre los fluidos puede resultar de una diferencia de viscosidad (digitación viscosa), de densidad (digitación por densidad), de tensión superficial (en presencia de tensoactivos) o, también, debido a las diferencias en los coeficientes de difusión de los fluidos involucrados (inestabilidades difusivas). Las diferencias más notorias que se pueden apreciar son la geometría de la inestabilidad, la longitud de onda característica, el tiempo de aparición de las digitaciones y el tamaño de las mismas.

Como la digitación afecta tanto a sistemas inmiscibles como miscibles, otra característica de gran importancia que diferencia a estos sistemas es el mecanismo que tiende a restablecer la estabilidad de la interfase. Para fluidos inmiscibles, la tensión superficial tiende a favorecer la presencia de una interfase plana por lo que es un proceso estabilizante. Para fluidos miscibles, la mezcla difusiva de las dos soluciones tiende a disminuir el gradiente de movilidad, por lo tanto el proceso de difusión es el mecanismo estabilizante.

Esta tesis se centra en dos tipos de inestabilidades: digitación por diferencia de densidad y por diferencia de difusividad.

## **I\_2\_1: Inestabilidades estudiadas en esta tesis**

### **I\_2\_1\_1: Digitación por diferencia de densidad (Rayleigh–Taylor)**

La digitación por diferencia de densidad es una inestabilidad hidrodinámica que se estudia desde hace más de un siglo (Rayleigh, 1883). Se presenta cuando un fluido de mayor densidad se encuentra sobre uno de menor densidad (miscible o inmisible), bajo la acción del campo gravitatorio. La interfase horizontal o línea de contacto inicial entre los fluidos se deforma, sufre digitación, por lo que los dedos del fluido más denso se hunden entre los dedos ascendentes del menos denso. El fenómeno producido en este caso se llama inestabilidad de Rayleigh–Taylor (*R–T*) (Taylor, 1950; Hill, 1952; Fernández et al., 2002; Guyón et al., 2001; Chandrasekhar, 1961; Authelin, 1993).

La densidad de un fluido es una propiedad que depende de parámetros tales como la temperatura, la composición química y las concentraciones de eventuales solutos disueltos. Para el caso en que alguno de estos parámetros varíe dentro del seno del fluido, la densidad es función de la posición. En el caso más general, se puede expresar la condición de equilibrio como:

$$\nabla p = \rho g \quad (\text{Ec. I.13})$$

siendo  $p$  la presión,  $\rho$  la densidad y  $g$  la gravedad.

Considerando que la gravedad ( $g$ ) tiene dirección perpendicular al plano terrestre, el gradiente de presión ( $p$ ) debe también tener en todo punto esta dirección (en el equilibrio la variación de  $p$  con los ejes perpendiculares debe ser nula). Esto se debe a que si no lo fuera, existirían componentes del gradiente de presión que no podrían ser equilibrados por la gravedad. Si atribuimos el eje  $y$  al eje en dirección de  $g$  y  $x$  y  $z$  a las direcciones perpendiculares a esta, podemos expresar esto como:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (\text{Ec. I.14})$$

De esta forma la condición de equilibrio resulta:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\rho g \quad (\text{Ec. I.15})$$

la cual puede satisfacerse si además la variación de la densidad se da únicamente en la dirección  $y$  ( $\rho = \rho(y)$ ).

Supongamos la situación general en que dos fluidos,  $1$  y  $2$  respectivamente, se ponen en contacto en un plano bidimensional. Entonces, si el fluido  $1$  de densidad  $\rho_1$  descansa sobre el  $2$  de densidad  $\rho_2$  la superficie de contacto entre ambos (interfase) es horizontal y por ende se cumple la condición de equilibrio (figura I.5).

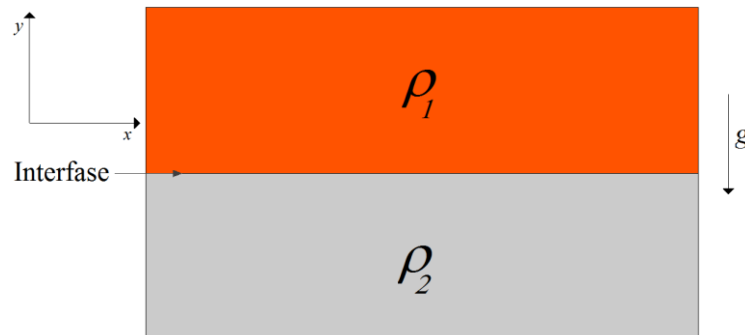


Fig. I.5: Fluido  $1$  de densidad  $\rho_1$  se encuentra por sobre un fluido  $2$  de densidad  $\rho_2$ . La interfase de separación es plana y el sistema se encuentra inmerso en el campo gravitatorio terrestre  $g$ .

En el caso de que el fluido que se encuentra por encima del otro tenga mayor densidad ( $\rho_1 > \rho_2$ ), ante una perturbación el fluido  $1$  pasa a ocupar la zona  $Z_2$ , anteriormente ocupada por el fluido  $2$ ; y el fluido  $2$  pasa a ocupar la zona  $Z_1$ , anteriormente ocupada por el fluido  $1$  (figura I.6). En este caso, la zona  $Z_1$  se encuentra rodeada por un fluido de mayor densidad y por lo tanto experimenta una fuerza neta hacia arriba. En cambio, la zona  $Z_2$ , se encuentra inmersa en un fluido de menor densidad por lo cual experimenta una fuerza hacia abajo. Estas variaciones forman los dedos característicos de este tipo de inestabilidad ( $R-T$ ).

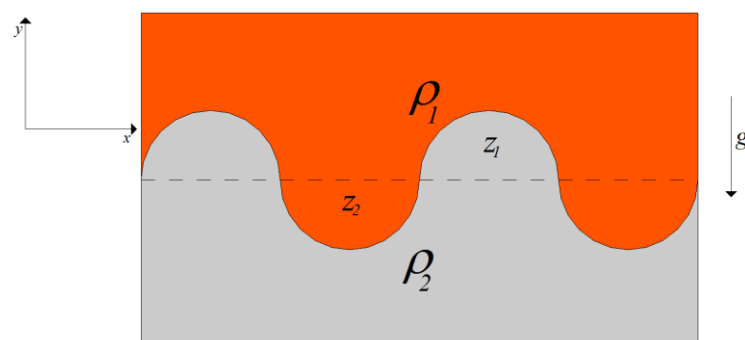


Fig. I.6: Situación presentada en la figura I.5 en el caso de que  $\rho_1 > \rho_2$ . Se genera digitación por diferencia de densidad ( $R-T$ ), ya que el fluido  $1$  comienza a ocupar el lugar que ocupaba previamente el fluido  $2$  ( $Z_2$ ), y viceversa ( $Z_1$ ).

En cambio, para el caso en que el fluido inferior es más denso que el otro ( $\rho_1 < \rho_2$ ), ninguna perturbación afecta la estabilidad del sistema. Si suponemos que de alguna manera se generó una situación como la presentada en la figura I.6, en este caso la zona  $Z_1$  estaría rodeada por un fluido menos denso y  $Z_2$  por uno de mayor densidad. Por lo tanto las fuerzas que experimentan ambas zonas serían tales que tenderían a disminuir la perturbación. El sistema, finalmente, será igual al de la figura I.5.

Las inestabilidades hidrodinámicas impulsadas por flotación se estudian experimentalmente de forma típica mediante el uso de soluciones diluidas. Los estudios teóricos que modelan las inestabilidades de digitación en sistemas diluidos generalmente consideran la difusión constante para las diferentes especies en el sistema (Tan et al., 1986; Manickam et al., 1993; Mishra et al., 2010; Hejazi et al., 2010; Hejazi et al., 2010; Neufeld et al., 2010; Andres et al., 2011; Hidalgo et al., 2012) y, particularmente en problemas de digitación de densidad, suponen que la concentración de cada especie en solución contribuye linealmente a la densidad (Almarcha et al., 2010a, b; Andres et al., 2011; Almarcha et al., 2011; Trevelyan et al., 2011; Kuster et al., 2011; Ghesmat et al., 2011). El uso de la difusión constante es generalmente una buena aproximación para estos problemas y una dependencia lineal de la densidad en las concentraciones del soluto es generalmente cierta para soluciones diluidas (Weast, 1974).

En cuanto a las aplicaciones, las inestabilidades hidrodinámicas con formación de digitaciones en interfases aparecen en diferentes campos de aplicación. Estas desempeñan un papel crucial en muchos procesos industriales y problemas científicos.

La inestabilidad de  $R-T$  ha sido estudiada ampliamente desde mediados del siglo XX (Wooding, 1969; Sharp, 1984). Las primeras investigaciones de tipo teórico se centraron en el crecimiento de una perturbación en el régimen lineal (Taylor, 1950). En los últimos años se ha extendido su estudio al desarrollo de las mismas cuando ocurren reacciones químicas que desencadenan esta inestabilidad (Bánsági et al., 2004; Rica et al., 2005; Horváth et al., 2006; Horváth et al., 2002; Yang et al., 2002; Lima et al., 2006; García Casado et al., 2007; Macias et al., 2009). Se ha comprobado que para el caso de reacciones autocatalíticas, donde existe un frente de avance, si éste se desplaza en la dirección de un campo gravitatorio y en una configuración hidrodinámicamente inestable, produce una inestabilidad de  $R-T$  con un patrón característico (Yang et al., 2002; Lima et al., 2006; García Casado et al., 2007; Macias et al., 2009). También se ha observado que con una configuración inicialmente estable, las reacciones químicas pueden producir inestabilidad (Zalts et al., 2008; Kuster et al., 2011; Almarcha et al., 2010). En los últimos tiempos se ha extendido el estudio de la inestabilidad

de  $R-T$  al secuestro geológico de  $\text{CO}_2$  en acuíferos salobres o pozos petrolíferos (Okhotsimskii et al., 1998; Arendt et al., 2004; Song et al., 2005; Kneafsey et al., 2010; Kneafsey et al., 2011; Kilpatrick et al., 2011; Wylock et al., 2011; Wylock et al., 2013; Wylock et al., 2014; Faisal et al., 2013; Mojtaba et al., 2014; Outeda et al., 2014; Kirk et al., 2014) y en sistemas donde la disolución de  $\text{CO}_2$  puede producir la formación de carbonatos insolubles (Binda et al., 2017; Cardoso et al., 2014).

Los procesos de digitación por diferencia de densidad se dan en situaciones muy diversas. Afecta, por ejemplo, a la separación de muestras concentradas de proteínas por cromatografía de exclusión en ensayos de laboratorio (Plante et al., 1994), e induce la formación de inestabilidad hidrodinámica. Además, en la astrofísica la dinámica de  $R-T$  aumenta la mezcla de materia en niveles estelares, por ejemplo durante la evolución de supernovas jóvenes (Jun y Jones, 1996) o bajo el evento especial de ignición descentrada en la región central de estrellas (Mocák et al., 2011). También tiene implicaciones en varios problemas geológicos (Hofmann et al., 1982; Houseman et al., 1997; Tamura et al., 2002; Gerya et al., 2003) y oceanográficas (Wooding et al., 1997) por nombrar algunos.

Por otra parte, la inestabilidad de  $R-T$  juega un papel importante en varios procesos industriales (Sharp, 1984; Fernández et al., 2002). En la deposición electroquímica de capa delgada de metales sobre electrodos, los modos convectivos inducidos por gradientes de densidad en el depósito de solución inducen cambios morfológicos en la agregación de metal sobre el cátodo (de Bruyn, 1995). En el caso de *EOR* (recuperación mejorada de petróleo), el desarrollo de la dinámica de  $R-T$  acelera la extracción de aceites pesados y betún al recurrir a la técnica de drenaje *SAGD* (segregación gravitacional asistida por vapor) (Shah et al., 2010). Por otro lado, como Flowers y Hunt (2007) y Zoia et al. (2009) explican, esta inestabilidad puede ser un problema para el manejo de desechos bajo tierra, ya que aumenta la dispersión de contaminantes en la dirección de gravedad dentro de los suelos y acuíferos (salobres).

### **I\_2\_1\_2: Digitación por diferencia de difusión (Doble Difusión)**

Por lo visto en el apartado I\_1, el transporte de materia se produce por una fuerza impulsora, la cual puede ser un gradiente de concentración, un gradiente de temperatura o una fuerza externa al sistema.

Los sistemas de fluidos de dos capas en una estratificación inicialmente estable (un líquido menos denso sobre uno más denso, por ejemplo) con al menos dos especies difusivas



diferentes en solución también pueden sufrir digitación debido a fenómenos de Doble Difusión (*DD*). Éstas también afectan tanto a sistemas con fluidos inmiscibles como miscibles. En ambos casos la diferencia de movilidad de los fluidos a lo largo de la interfase es el mecanismo que lleva a la formación de inestabilidades.

La denominada inestabilidad *DD* (Kundu, 2008), se genera cuando el flujo está determinado por dos gradientes con efectos opuestos (clásicamente calor y masa, pero también puede ser el de dos solutos diferentes (Trevelyan et al., 2011; Cooper et al., 1997; Pringle et al., 2002)). La *DD* ocurre cuando el perfil de densidad total es estable (es decir, la densidad aumenta hacia abajo a lo largo del campo gravitatorio) pero el componente desestabilizador (calor, por ejemplo) difunde más rápido que el estabilizador (masa). Esto conduce a movimientos convectivos que han sido bien estudiados en oceanografía (Huppert et al., 1981; Schmitt, 1994), en geología (Singh et al., 2011), en el estudio de los flujos de magma (Huppert et al., 1984) o en el análisis de convección en capas de estrellas o planetas (Huppert et al., 1981), por ejemplo.

Un ejemplo de sistema natural donde se producen deformaciones en la interfase entre dos fluidos debido a la diferencia de difusividad de las especies es el caso de la traslación de corrientes diferentes de agua en océanos y lagos.

La densidad del agua puede modificarse tanto por la concentración de sal como por la temperatura. Mientras que la salinidad aumenta la densidad del agua, la temperatura la disminuye. Por esto, el agua salada y fría es más densa que el agua caliente y poco salina.

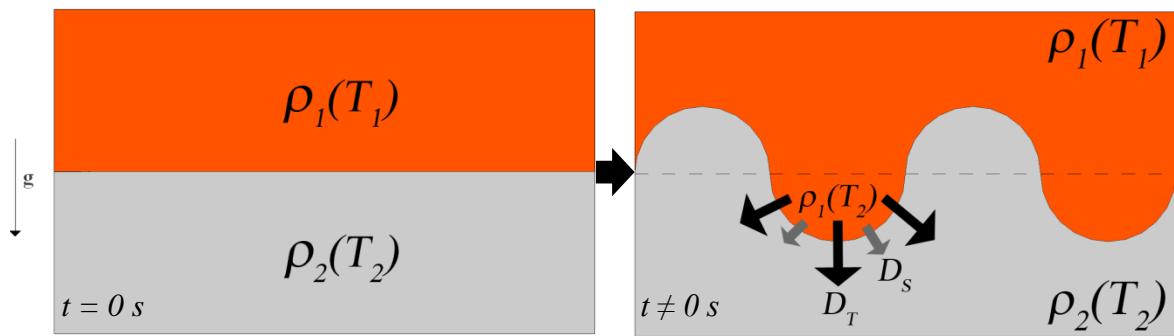
Si agua más densa es ubicada sobre agua menos densa, la columna será inestable y tenderá a mezclarse rápidamente. Si el agua más densa se encuentra por debajo del agua menos densa, a menos que algún movimiento produzca mezcla, la columna tenderá a permanecer estable.

La inestabilidad ocurre porque la difusión térmica ( $D_T$ ) es unas 100 veces más rápida que la difusión solutal ( $D_S$ ). Esta inestabilidad fue estudiada en las últimas décadas (Stern, 1960; Libes, 1992; Horváth et al., 1993; Kunze, 2003).

Se considera una capa de agua de mayor densidad por arriba de otra de menor densidad. Si la capa superior se encuentra a una mayor temperatura que la inferior, disminuye su densidad alcanzando un valor menor que el de la capa inferior. Ante una pequeña perturbación de la interfase esta adquiere rápidamente la temperatura de la capa inferior (menor) recuperando su densidad (aumento de densidad) y la interfase se torna inestable.

Como el calor difunde a través de la interfase más rápido que el soluto (sal), el fluido de la capa superior se hunde en forma de dedos (figura I.7). A esta inestabilidad se la conoce comúnmente como dedos de sal o inestabilidad de **Turner**.

Los dedos sal se observan en muchas regiones del océano, como por ejemplo la región de la Confluencia entre las corrientes de Brasil y Malvinas frente a la Plataforma Continental Argentina o en zonas del Mar Caribe, donde es responsable de producir una "escalera" de capas bien mezcladas de unos pocos metros de espesor que se extienden por cientos de kilómetros.



Como  $T_1 > T_2 \Rightarrow \rho_1(T_2) > \rho_2(T_2) > \rho_1(T_1)$

Fig. I.7: Inestabilidad hidrodinámica por  $DD$ . Sean dos capas de agua con diferentes temperatura y densidad (debido a la concentración de sal). Se produce la inestabilidad hidrodinámica conocida como dedos de sal debido a que el calor difunde más rápido que la sal ( $D_T > D_S$ ).

## I\_2\_2: Régimen lineal y no lineal

Existen numerosos factores que influyen en el desarrollo de las inestabilidades hidrodinámicas como la tensión superficial, la viscosidad, la compresibilidad, los efectos de la geometría, la variación temporal de la aceleración a la que está sometida la interfase de densidad o todo tipo de heterogeneidades existentes en el sistema. Estos efectos modifican el desarrollo de las estructuras asociadas a la inestabilidad (Sharp, 1984).

En cuanto a la inestabilidad de RT, toda esta compleja evolución dinámica puede describirse a través de una serie de regímenes (Sharp, 1984).

El primer régimen se caracteriza por la presencia de perturbaciones iniciales en la interfase de densidad, plana y horizontal, que separa a los dos fluidos constituyentes del sistema fluido.

Las mismas se pueden representar de la siguiente forma:

$$\tilde{u} = u_o \cdot e^{ikx} \cdot e^{\sigma t} \quad (\text{Ec. I.16})$$

donde  $k$  es el número de onda de la perturbación y  $\sigma$  es la tasa de crecimiento del  $k$  respectivo.

La tasa de crecimiento ( $\sigma$ ) es un número complejo. Si la parte real es negativa, las perturbaciones decrecen con el tiempo y el sistema eventualmente se estabiliza. Por otro lado, si la parte real es positiva, las perturbaciones crecen exponencialmente y el sistema es inestable.

Dado el pequeño tamaño de dichas perturbaciones, el crecimiento inicial de este tipo de inestabilidad se analiza haciendo uso de la forma lineal de las ecuaciones que gobiernan el comportamiento del fluido, donde la tasa de crecimiento no depende del tiempo y la perturbación crece proporcionalmente con el tiempo transcurrido.

Para el análisis de la tasa de crecimiento se usa la transformada de Fourier de las inestabilidades, la cual tiene la siguiente forma:

$$f(x) = \sum AI_n \sin(nx) \quad (\text{Ec. I.17})$$

La amplitud de las inestabilidades está dada por los coeficientes  $AI_n$ , los cuales se denominan potencia ( $AI$ ). Comparando con la ecuación I.16, en estos coeficientes que son función del tiempo es donde se incluye a la tasa de crecimiento de la siguiente manera:

$$AI_n = AI_n^0 e^{t\sigma_n} \quad (\text{Ec. I.18})$$

Aplicando logaritmo a ambos lados de la ecuación I.18, se puede transformar eventualmente en una ecuación de forma lineal en función del tiempo:

$$\ln(AI_n) = \ln(AI_n^0) + t\sigma_n \quad (\text{Ec. I.19})$$

En tal caso, el resultado es un crecimiento exponencial con el tiempo de la amplitud de esas perturbaciones. Mediante esta transformación, se puede analizar el régimen lineal de las inestabilidades graficando a la potencia  $AI$  en escala logarítmica en función del tiempo.

El segundo régimen se caracteriza porque en él tiene lugar un crecimiento no lineal de la amplitud de la perturbación hasta un tamaño del orden de la longitud de onda  $\lambda$  asociada a esa perturbación, donde la tasa de crecimiento comienza a depender del tiempo y comienza a tener más efecto el proceso de difusión y los vórtices creados por las inestabilidades.

## ***I\_3: DIGITACION EN MEDIOS POROSOS***

La mayoría de las aplicaciones en las que se observa el fenómeno de digitación (recuperación de petróleo, derrames en acuíferos, cromatografía, etc.), involucran flujos de fluidos en medios porosos.

Se define medio poroso a aquella región del espacio ocupada por un material sólido con una red de poros o huecos en su interior, los cuales se encuentran rellenos de algún fluido, que puede ser gas o líquido. Sin embargo, la presencia de estos huecos no alcanza para definir a un medio como poroso, por lo que es necesario además que dichos huecos se encuentren interconectados de forma de permitir el flujo a través del mismo. Existen muchos materiales que pueden ser considerados porosos, tanto naturales (suelos, rocas, etc.) como artificiales (cementos, cerámicas, filtros, etc.).

A la hora de caracterizar macroscópicamente a un medio poroso, suelen ser dos las propiedades del mismo que se toman como parámetros: la porosidad y la permeabilidad.

La porosidad ( $\phi$ ) de un sólido se define como la relación entre el volumen poroso y el volumen total del sólido. Por otro lado, la permeabilidad ( $K$ ) de un medio poroso es una medida de la capacidad del medio para conducir fluidos, sin alterar su estructura.

La expresión a partir de la cual se define la permeabilidad es la denominada la ley de Darcy (ecuación I.20). Esta ley es un modelo matemático que indica el flujo de fluidos a través de un medio poroso y puede escribirse de la siguiente forma:

$$\bar{v} = -\frac{K}{\mu} \Delta p \quad (\text{Ec. I.20})$$

donde  $\bar{v}$  representa la velocidad media del fluido dentro del medio poroso,  $K$  la permeabilidad del medio,  $\mu$  la viscosidad del fluido y  $\Delta p$  es la diferencia de presión que existe entre los extremos del medio poroso.

De la ecuación I.8 se ve que la velocidad del flujo en medios porosos  $\bar{v}$  varía linealmente con el gradiente de presión aplicado en las fronteras del sistema. Esto fue demostrado experimentalmente por Darcy alrededor del año 1856, estudiando el transporte de fluidos a través de columnas de arena. A partir de estos estudios, se puede establecer la siguiente ecuación, que incluye la ley de Darcy y al efecto gravitatorio (ecuación I.1):

$$\nabla p = -M \bar{v} + \rho \bar{g} \quad (\text{Ec. I.21})$$

donde el coeficiente  $M$  se conoce como movilidad del fluido y se puede ver que satisface  $M = \mu/K$ .

Esta expresión demuestra que en medios porosos, la velocidad del fluido  $\bar{v}$  está linealmente relacionada con el gradiente de presión para una cierta presión hidrostática generada por un fluido de densidad  $\rho$ . El coeficiente  $M$  se define como la relación entre la permeabilidad del medio poroso  $K$  y la viscosidad del fluido  $\mu$ . Por lo tanto, para un gradiente fijo de presión, los fluidos menos viscosos se mueven más rápidamente que los más viscosos, mientras que un fluido de viscosidad fija viaja más rápidamente en sistemas con mayor permeabilidad.

El primer antecedente en conducir experiencias sobre inestabilidades hidrodinámicas en medios porosos (Hill, 1952), se dio en el contexto del desplazamiento de licores de azúcar por agua a través de columnas de medios granulares donde el autor explica cualitativa el fenómeno de digitación.

Si se considera que el desplazamiento es paralelo y en el sentido de la gravedad, y el campo del flujo, inyectado con una velocidad  $\bar{v}$  a lo largo de la dirección  $y$ , entonces la ley de Darcy en una dimensión puede escribirse:

$$\frac{dp}{dy} = -M\bar{v} + \rho g \quad (\text{Ec. I.22})$$

Si se aplica esta ecuación a la interfase del sistema, para un desplazamiento  $\Delta y$  muy pequeño de los fluidos (figura I.8), resulta:

$$p_1 - p_2 = -\left(\frac{\mu_1 - \mu_2}{K}\right)v\Delta y + g(\rho_1 - \rho_2)\Delta y > 0 \quad (\text{Ec. I.23})$$

Los subíndices  $1$  y  $2$  se refieren a los fluidos desplazante y desplazado, respectivamente.

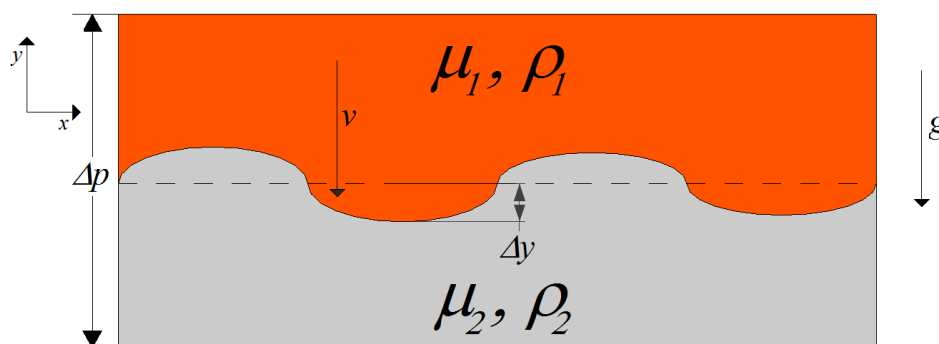


Fig. I.8: Fluido 1 ubicado sobre un fluido 2 dentro de un medio poroso, inmerso en un campo gravitatorio. Cada fluido está caracterizado por una viscosidad  $\mu$  y una densidad  $\rho$  el sistema se encuentra sometido a una diferencia de presión  $p$ .

Si la densidad de los dos fluidos es la misma a ambos lados de la interfase, la inestabilidad ocurre si  $\mu_1 < \mu_2$  (digitación viscosa). Pero, para fluidos de igual viscosidad como los que se

estudian aquí, la inestabilidad ocurre si  $\rho_1 > \rho_2$ , lo que corresponde a una solución más densa sobre una más liviana en el campo de gravedad ( $R-T$ ). Si las dos viscosidades y densidades son diferentes a ambos lados de la interfase, existe una velocidad crítica para la inestabilidad que resulta de la competencia de los dos efectos.

$$v_c = \frac{(\rho_2 - \rho_1)gK}{(\mu_1 - \mu_2)} \quad (\text{Ec. I.24})$$

Con esto, se extiende el estudio realizado en la figura I.1 de las inestabilidades para fluidos reales, viscosos, dentro de un medio poroso.

Muchas técnicas se han utilizado para estudiar inestabilidades en medios porosos reales, como por ejemplo rocas de reservorios de hidrocarburos o columnas de cromatografía, entre las que podrían mencionarse técnicas con rayos X (Slobod et al., 1963), resonancia magnética nuclear (Dabvies et al., 1992), técnicas acústicas (Bacri et al., 1991), etc. Sin embargo intentar caracterizar las inestabilidades en medios porosos reales y con este tipo de técnicas suele resultar una tarea muy laboriosa, y hasta en algunos casos imposible.

La técnica más simple que permite enfocar el estudio sobre las inestabilidades propiamente dichas, y no acotado a un tipo de medio en particular, es el ensayo de experiencias utilizando la llamada celda de Hele-Shaw. Este dispositivo experimental suele ser muy útil para realizar estudios cuantitativos y cualitativos de las inestabilidades.

### **I\_3\_1: Números adimensionales: número de Rayleigh ( $Ra$ )**

En la mecánica de fluidos es muy común la utilización de números adimensionales. Estos números tienen un significado físico que caracteriza determinadas propiedades de los sistemas de estudio.

El número de Rayleigh ( $Ra$ ) es un número adimensional que tiene en cuenta las fuerzas inerciales sobre las viscosas y permite caracterizar experiencias de  $R-T$  teniendo en cuenta la diferencia de densidad existente entre los fluidos.

El  $Ra$  tiene su origen a partir de la adimensionalización de la ecuación de Darcy (Ec. I.21).

La adimensionalización incluye las variables  $p^* = p/p_0$  y  $v^* = v/v_0$ , donde los términos con superíndice de asterisco representan la variable adimensional, la cual es igualada a un término dimensional dividido por una variable característica del sistema de estudio. Con estas, la ecuación I.21 queda

$$p_0 \nabla p^* = -M v_0 v^* + \rho(C) \bar{g} \quad (\text{Ec. I.25})$$

Que reordenando los términos se llega a

$$\nabla p^* = -\frac{Mv_0}{p_0} v^* + \frac{\rho(C)}{p_0} \frac{-g}{g} \quad (\text{Ec. I.26})$$

Si se toma el término  $Mv_0/p_0=1$ , entonces

$$p_0 = Mv_0 v = M \frac{l_0}{t_0} \quad (\text{Ec. I.27})$$

Por otro lado, puede escribirse la densidad en función de la concentración como

$$\rho(C)^* = \rho_0 \alpha_i E_i \quad (\text{Ec. I.28})$$

donde  $\alpha_i$  es el coeficiente de expansión volumétrica de la especie  $E_i$ .

Teniendo en cuenta los resultados de las ecuación I.27 e I.28 y que la longitud característica del sistema está dada por  $l_0 = \sqrt{Dt_0}$ , el segundo miembro de la ecuación I.26 resulta

$$\rho(C)^* = \frac{l_0 g \Delta \rho}{DM} \quad (\text{Ec. I.29})$$

Sabiendo que la movilidad está dada por  $M=\mu/K$ , se llega a la versión más conocida de este término, denominado número de Rayleigh

$$Ra = \frac{K l_0 g \Delta \rho}{D \mu} \quad (\text{Ec. I.30})$$

Con este resultado, la ecuación de Darcy puede reescribirse como

$$\nabla p^* = -v^* + Ra \hat{i} \quad (\text{Ec. I.31})$$

## I\_3\_2: Celdas de Hele-Shaw

Las celdas de Hele-Shaw consisten en dos placas transparentes paralelas separadas por un pequeño espacio, de ancho  $e$ , considerablemente menor que sus otras dimensiones. Por ejemplo, en el caso de placas rectangulares, se debe cumplir que la separación entre ambas sea mucho más pequeña que las dimensiones de las mismas ( $e \ll L_x, L_y$ ) (figura I.9.a). En el caso de placas cilíndricas, la separación entre ellas debe ser mucho menor al diámetro ( $\vartheta$ ) de estas ( $e \ll \vartheta$ ) (figura I.9.b).

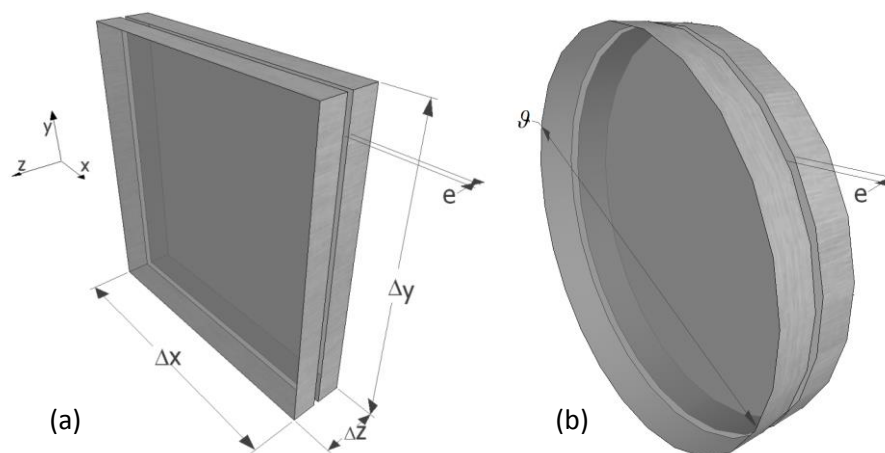


Fig. I.9: Esquemas de celdas de Hele-Shaw rectangulares (a) y cilíndricas (b). En el caso de las celdas rectangulares, el ancho  $e \ll L_x, L_y$ , mientras que en las celdas cilíndricas,  $e \ll \vartheta$ .

A la hora de pensar en la forma en la que se va a realizar la inyección de los fluidos dentro de la celda se debe tener en cuenta el experimento a realizar; ya que existen diversas maneras de hacerlo, según el tipo de ensayo que se pretenda analizar.

Para el estudio de digitación por diferencia de densidad ( $R-T$ ), generalmente se utiliza la celda en posición vertical, para de esta forma observar la influencia del campo gravitatorio sobre el sistema. Esta disposición puede utilizarse tanto para el seguimiento de frentes de reacción química, o simplemente para observar la interfase entre dos fluidos de diferente densidad (figura I.10).



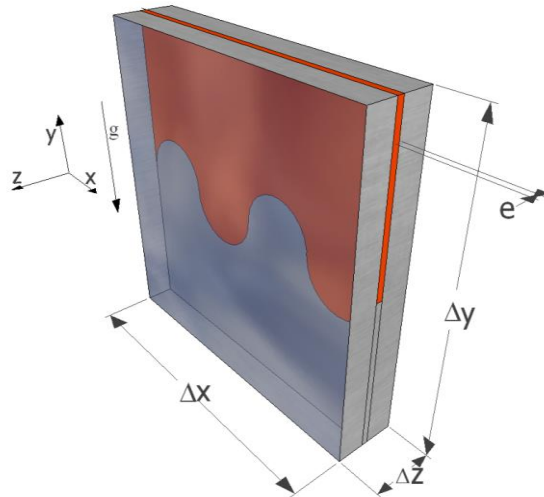


Fig. I.10: Celda de Hele-Shaw orientada verticalmente para observar el fenómeno de digitación por diferencia de densidad ( $R-T$ ).

Esta celda presenta la gran ventaja que permite visualizar mediante la obtención de imágenes el avance del frente de reacción química o la evolución de la interfase entre los fluidos en movimiento. Por estas razones es que la mayoría de los ensayos realizados experimentalmente para el estudio de inestabilidades hidrodinámicas son llevados a cabo en distintos tipos de celdas de Hele-Shaw, como puede verse en la figura I.11.

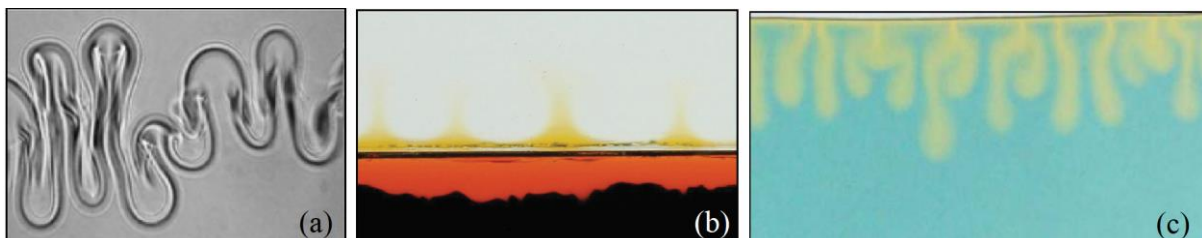


Fig. I.11: Ejemplo de ensayos de  $R-T$  en celdas de Hele-Shaw. (a) Carballido-Landeira et al., 2013. . Inestabilidad de  $R-T$  producida por colocar una solución más densa de glicerina sobre otra menos densa de sacarosa. (b) Kuster et al., 2011. Inestabilidad de  $R-T$  producida por la reacción de neutralización entre un ácido fuerte inorgánico y un indicador de pH. (c) Outeda et al., 2014. Inestabilidad de  $R-T$  producida por la disolución de  $\text{CO}_2$  en agua. La digitación se observa gracias a la utilización de un indicador de pH.

### I\_3\_3: Ecuaciones del sistema en celda de Hele-Shaw

Se estudian las ecuaciones que gobiernan el sistema presentado esquemáticamente en la figura I.10. La velocidad media de flujo, dentro del espacio entre placas, puede ser representada por

la ley de Darcy inmerso en un campo gravitatorio (ecuación I.22). Si se considera el flujo estacionario entre dos planos paralelos fijos en presencia de un gradiente de presión paralelo a los planos y suponiendo que el fluido se desplaza en la dirección del eje  $y$ , las ecuaciones de Navier-Stokes, aquellas que describen el movimiento de los fluidos, resultan:

$$\frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial y} \quad (\text{Ec. I.32})$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (\text{Ec. I.33})$$

donde  $v_y$  es la componente en  $y$  del vector velocidad  $\bar{v}$ .

La ecuación I.33 muestra que la presión es independiente de  $z$ , es decir, que es constante a través de la profundidad del fluido situado entre los planos. El segundo miembro de la ecuación I.32 es una función exclusiva de  $y$ , mientras que el primer miembro es solo una función de  $z$ . Esto solo puede ser cierto si ambos son constantes, por lo que:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = cte \quad (\text{Ec. I.34})$$

Es decir, la presión debe ser una función lineal de la coordenada  $y$  a lo largo de la dirección de flujo. Entonces, la velocidad resulta:

$$v = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial p}{\partial y} \left( z^2 + az + b \right) \quad (\text{Ec. I.35})$$

con  $v = v_y$ , para simplificar notación.

Se determinan las constantes  $a$  y  $b$  a partir de las condiciones límites  $v=0$ , para  $z=0$  y  $z=e$ , con  $e$  la separación entre placas. El resultado es:

$$v = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial p}{\partial y} \left[ \left( \frac{1}{2} e \right)^2 - \left( z - \frac{1}{2} e \right)^2 \right] \quad (\text{Ec. I.36})$$

Así pues, la velocidad varía parabólicamente a través del fluido, alcanzado su valor máximo en la mitad de la distancia entre las placas. La velocidad media del fluido (promediada en toda la profundidad del mismo) es:

$$\bar{v} = \frac{1}{e} \int_0^e v \cdot dz \quad (\text{Ec. I.37})$$

Y al calcular esta expresión se encuentra que:

$$\bar{v} = \frac{e^2}{12} \frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial y} \quad (\text{Ec. I.38})$$

Entonces, si se compara este resultado con la ecuación de Darcy (ecuación I.20), resulta que la permeabilidad de la celda de Hele-Shaw es:

$$K = \frac{e^2}{12} \quad (\text{Ec. I.39})$$

Por otro lado, dado que el volumen de poros coincide con el volumen total, la porosidad es igual a la unidad.

Con estos dos parámetros definidos se puede afirmar que la celda de Hele-Shaw puede considerarse como un medio poroso de permeabilidad  $K = \frac{e^2}{12}$  y porosidad  $\phi=1$ .

Si se suponen dos soluciones a la misma temperatura, con el mismo solvente y soluto en diferente concentración, dentro de una celda de Hele-Shaw, la inestabilidad ( $R-T$ ) es provocada por las variaciones espaciales de la concentración  $C$  del soluto, que determina la densidad de la solución, por lo que  $\rho = \rho(C)$ .

Si se asume que la ley de Darcy caracteriza correctamente al flujo dentro de la celda Hele-Shaw (ecuación I.21), las ecuaciones que describen al problema pueden escribirse como:

$$\nabla \bar{v} = 0 \quad (\text{Ec. I.40})$$

$$\nabla p = -M \bar{v} + \rho(C)g \quad (\text{Ec. I.41})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \bar{v}\nabla C = D\nabla^2 C \quad (\text{Ec. I.42})$$

Donde  $M$  es la movilidad del fluido ( $K/\mu$ ),  $\bar{v}$  la velocidad del fluido,  $p$  la presión,  $C$  la concentración molar y  $D$  el coeficiente de difusión molecular. Las ecuaciones anteriores representan la conservación de la masa (ecuación I.40), la cantidad de movimiento (ecuación I.41) y la concentración del fluido (ecuación I.42).

En el caso de desplazamientos unidireccionales en inestabilidad de  $R-T$  a velocidad constante ( $U_y$ ), se puede obtener una expresión analítica de la concentración de los solutos en función del espacio y el tiempo, para una condición inicial tipo escalón. Esta expresión (Bear, 1972) es:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{z - U_y t}{2\sqrt{Dt}}\right) = (\sqrt{2\pi})^{-1} \int_{\frac{z - U_y t}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} \exp\left(-\frac{\eta^2}{2}\right) d\eta \quad (\text{Ec. I.43})$$

Con este último resultado y si se asume que la variación de la densidad, a ambos lados de la interfase, es lo suficientemente pequeña y se puede utilizar la aproximación de Boussinesq:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 + \alpha(C - C_0) \quad (\text{Ec. I.44})$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de expansión molar y  $\rho_0$  es la densidad de la solución a concentración  $C_0$ . Esta relación permite determinar la densidad de la solución para cualquier punto de la celda en cualquier instante de tiempo.

Si se aplica al sistema la ecuación I.44 y se supone que la viscosidad de ambas soluciones son iguales ( $\mu_1 = \mu_2$ ) y que la diferencia de concentración es tal que  $\rho_1 > \rho_2$ , resulta que cualquier perturbación inicial en el frente se amplificaría. Esto se debe a que ante una perturbación en la interfase de volumen  $dV$ , las fuerzas de empuje asociadas a este elemento son menores que el peso del mismo y estas fuerzas tienden a incrementar la amplitud de la perturbación. Por consiguiente, podemos decir que el equilibrio es inestable cuando  $\rho_1 > \rho_2$ . En cambio, si se invirtiese la relación de densidades,  $\rho_1 < \rho_2$ , la perturbación desaparecería puesto que las fuerzas de empuje que afectan al elemento  $dV$  son mayores que la fuerza del peso asociada a

dicho elemento de volumen. Estas fuerzas tienden a disminuir la perturbación y por ende el equilibrio es estable. Todo esto se esquematiza en la figura I.12.

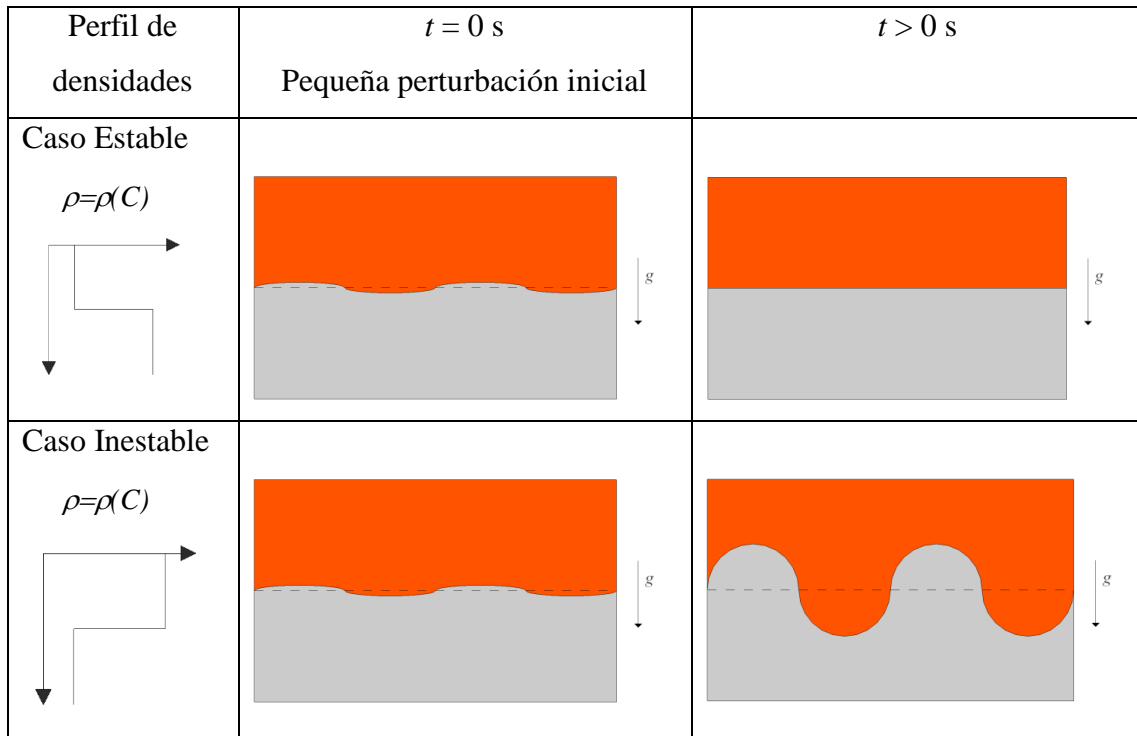


Fig. I.12: Comparación entre sistemas estables e inestables. Evolución de una perturbación en la interfase para ambos casos.

## ***I\_4: SISTEMA ESPECÍFICO DE ESTUDIO***

En la presente tesis se estudia el fenómeno físico de la digitación por diferencia de densidad ( $R-T$ ) para fluidos miscibles inmersos en el campo gravitatorio terrestre en una celda de Hele-Shaw, la cual simula un medio poroso. Los fluidos y las reacciones que se lleva a cabo en los ensayos, se detallan a continuación.

### **I\_4\_1: CO<sub>2</sub>: problemática y alternativas**

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), inevitablemente producido durante la combustión de cualquier combustible a base de carbono, es uno de los gases de efecto invernadero y entre éstos el que produce el mayor impacto en el clima a nivel mundial. A partir de la revolución industrial del siglo XIX la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha aumentado desde 280 ppm hasta alcanzar por primera vez en 2013 el umbral de 400 ppm. Este incremento en el CO<sub>2</sub> atmosférico es de origen antropogénico proviene fundamentalmente de la quema de combustibles fósiles, cambios en el uso de la tierra como la deforestación, y la fabricación de cemento y se ha ido acelerando en los últimos años. En la figura I.13 se muestra la curva de Keeling, la cual es una gráfica que muestra los cambios en la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera desde 1958. Estas mediciones continuas son tomadas por la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA) de los Estados Unidos en Mauna Loa (Hawái) y fueron la primera evidencia de los rápidos incrementos en los niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Por otro lado, la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida por los océanos ha aumentado a razón de 2 giga toneladas por año, produciendo cambios en la acidez de los mismos y alterando los ecosistemas marinos. El continuo aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> junto con su largo tiempo de residencia en la atmósfera lo convierten en el gas de efecto invernadero de mayor riesgo (Abolhasani, 2014).

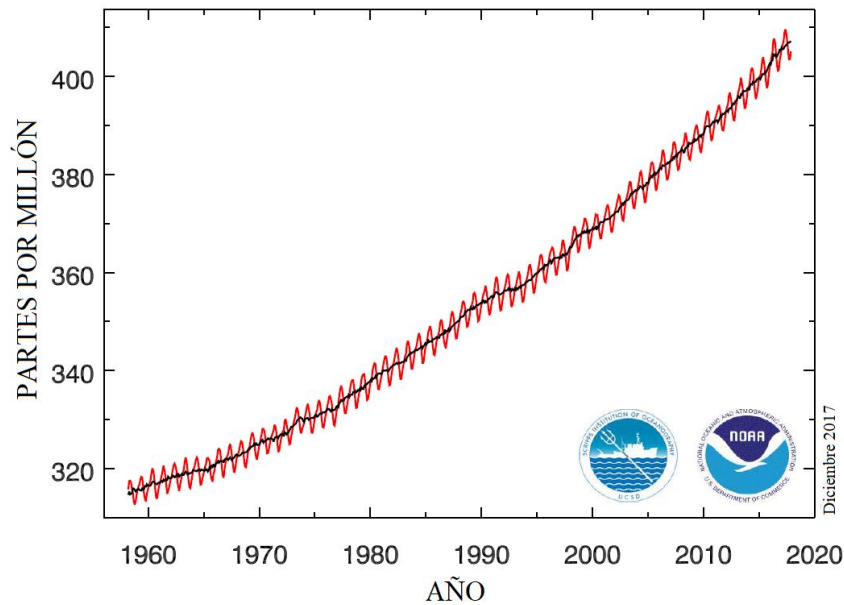


Fig. I.13: Curva de Keeling. Concentraciones de CO<sub>2</sub> atmosférico medidas en Mauna Loa (Hawái) desde 1958 a 2017. Gráfico obtenido de la página oficial de la NOAA.

Por esto, existen en el mundo diferentes proyectos de investigación y estrategias tecnológicas dirigidas a reducir las consecuencias de las emisiones de CO<sub>2</sub>.

Estas pueden ser divididas en dos grupos: Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> y Aplicaciones del CO<sub>2</sub> capturado.

### **I\_4\_1\_1: Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>**

El primer grupo abarca la absorción física y química por solventes de CO<sub>2</sub> a partir de gases de combustión seguida de su presurización e inyección en condiciones supercríticas en reservorios subterráneos. Actualmente, la absorción post-combustión de CO<sub>2</sub> por solventes es la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> más ampliamente utilizada.

Una forma de reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera a pesar de continuar con el uso de los combustibles fósiles es retener parte de dichas emisiones en otro dominio del planeta, por ejemplo, en la geósfera. Esta técnica se conoce como secuestro geológico y se ha estudiado en distintas partes del mundo. Como su nombre lo indica, consiste en la acumulación y almacenamiento del dióxido de carbono en formaciones subterráneas. Existe una gran variedad de formaciones compatibles con dicho almacenamiento. Algunos reservorios petroleros vacíos son apropiados para el almacenamiento y hay reservorios en

producción en donde se puede aprovechar el dióxido de carbono inyectado para que el pozo produzca más.

Una técnica prometedora es el secuestro de este gas en condiciones supercríticas en medios porosos saturados tales como los acuíferos salinos profundos, que no son aptos como fuente de agua potable. Cuando se inyecta en tales acuíferos el CO<sub>2</sub> supercrítico, típicamente menos denso que las salmueras saturadas, se eleva a la parte superior del acuífero donde queda contenido por las formaciones de roca madre.

Luego, el CO<sub>2</sub> se acomoda como una capa entre la capa de roca y la salmuera. Con el tiempo, el CO<sub>2</sub> disuelve y difunde en la salmuera subyacente generando una mezcla más densa. En este escenario, se activa la convección que posiblemente podría mejorar el proceso de disolución, haciendo que el almacenamiento a largo plazo del CO<sub>2</sub> sea más seguro al evitar posibles fugas futuras a través de las formaciones rocosas. Los estudios teóricos han abordado el problema analizando diferentes factores, como la mejora de la disolución debida a la digitación (Neufeld et al., 2010; Hidalgo et al., 2012) o incluso la influencia de salmueras reactivas en el inicio de los movimientos convectivos (Andres y Cardoso, 2011). Sin embargo, los experimentos a escala de laboratorio que prueban este escenario son difíciles debido a las altas presiones (alrededor de 100 atm) requeridas en experimentos directos con CO<sub>2</sub> supercrítico.

A lo largo de los últimos años, ha habido y existen diversos proyectos tecnológicos de ejecución de secuestro de CO<sub>2</sub> (Korbul, 1995; Hsu, 1995; Stevens et al., 2001; Wilson, 2004; Riddinford et al., 2003; Maldal, 2003).

Alrededor del mundo existen muchos campos naturales de dióxido de carbono o de dióxido de carbono mezclado con hidrocarburos (Studlick et al., 1990). Muchos de estos campos han existido por miles a millones de años y es prueba que bajo circunstancias favorables el dióxido de carbono se puede almacenar durante épocas geológicas.

Una consecuencia del contacto con el cuerpo de agua es que el dióxido de carbono disuelto reacciona con el agua formando ácido, el cual a su vez reacciona con la roca (Lin et al., 2008), cambiando su composición química y dando la posibilidad de fracturas en las paredes de la roca que eventualmente generarían la fractura de la formación subterránea e imposibilitarían el secuestro geológico en la misma.

Es por esto que es necesario un análisis de la interacción entre el dióxido de carbono gaseoso y los cuerpos de agua.



## **I\_4\_1\_2: Aplicaciones del CO<sub>2</sub> capturado**

El segundo grupo incluye la conversión de CO<sub>2</sub> en plásticos y minerales; el uso en ciencia de materiales, el uso como solvente (en estado supercrítico) y el uso en recuperación asistida de petróleo.

Un solvente eficiente para la captura de CO<sub>2</sub> debe cumplir con los siguientes requisitos: baja presión de vapor y viscosidad, alta selectividad para el CO<sub>2</sub>, no ser corrosivo y tener impacto ambiental desestimable. Desafortunadamente, muchos de los solventes usados actualmente son corrosivos, de baja selectividad y además requieren grandes cantidades de energía para liberar posteriormente el CO<sub>2</sub>. Estos inconvenientes hacen necesario el desarrollo de nuevos solventes o la mejora de los existentes, junto con su caracterización (Fainman et al., 2010).

## **I\_4\_2: Disolución de gases en líquidos: ley de Henry**

La solubilidad de un gas en un líquido se define como la concentración de gas máxima que puede haber disuelta en un líquido cuando el gas se encuentra en equilibrio con dicho líquido. Esta solubilidad depende principalmente de la presión del gas, de la temperatura, de la presencia de sales disueltas y de reacciones químicas entre el gas y el disolvente que aumentarían la cantidad de gas que se disuelve, por lo tanto, aumentando la solubilidad.

La influencia de la presión sobre la solubilidad de un gas en un líquido se expresa mediante la ley de Henry (Prausnitz et al., 2000), la cual establece que en una solución diluida, a temperatura constante, la concentración del gas disuelto es proporcional a la presión parcial de dicho gas una vez alcanzado el equilibrio:

$$C = HPp \quad (\text{Ec. I.45})$$

siendo  $C$  la concentración del gas en el líquido,  $H$  la constante de Henry específica para cada gas y  $Pp$  la presión parcial del gas correspondiente a la sustancia involucrada.

La temperatura ejerce también una influencia notable sobre la solubilidad de un gas en un líquido, pues a medida que aumenta la temperatura disminuye la solubilidad de los gases.

### I\_4\_3: Disolución de CO<sub>2</sub> gaseoso en agua

A continuación se describe la reacción que se lleva a cabo en los ensayos. Se analiza el sistema en el que sus fases gas-líquido constan únicamente de CO<sub>2</sub> y agua respectivamente. De esta forma, se produce inicialmente la transferencia del gas al líquido expresada a través de la ley de Henry:

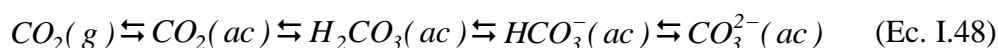


$$H = \frac{[CO_2(ac)]}{Pp(CO_2(g))} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.atm} \quad (\text{Ec. I.47})$$

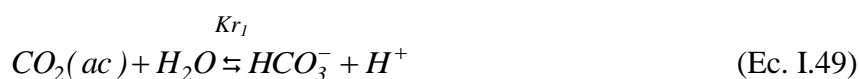
donde  $H$  representa la constante de Henry. El valor indicado corresponde a la temperatura ambiente de trabajo de 21 °C. Por su parte  $[CO_2(ac)]$  representa la concentración molar del CO<sub>2</sub> disuelto en agua y  $Pp(CO_2(g))$  la presión parcial del CO<sub>2</sub> en fase gaseosa.

Entonces, cuanto mayor sea la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa mayor será la cantidad disuelta en solución.

Por lo dicho en el apartado anterior, el CO<sub>2</sub> es un gas relativamente soluble en agua. Cuando el dióxido de carbono gaseoso se disuelve en agua, pasa a estar en forma acuosa y reacciona con el agua generando ácido carbónico. Esto provoca que la acidez aumente y por ende el pH se reduzca. Para más detalles de las reacciones ácido – base, consulte el anexo 1. Este ácido es un ácido débil que contiene más de un protón, permitiendo que haya un equilibrio vinculado con la pérdida de cada protón. Entonces, las diferentes especies involucradas son:



A pesar de que el camino de reacción incluye a las cinco especies, la concentración de ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) es despreciable en relación a la concentración del dióxido de carbono acuoso (CO<sub>2</sub>(ac)) (<0,3%), por lo que se simplifica el planteo de los equilibrios usando al dióxido de carbono acuoso (Zeebe, 2003). Los equilibrios son:





Las constantes de reacción respectivas son:

$$K_{r1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2(ac)]} = 4,4 \cdot 10^{-7} \quad (\text{Ec. I.51})$$

$$K_{r2} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11} \quad (\text{Ec. I.52})$$

De esta forma, las formas químicas predominantes en el sistema dependen del valor del pH de la solución según las distintas constantes de equilibrio:

$$pK_{r1} = -\log(K_{r1}) = -\log(4,4 \cdot 10^{-7}) = 6,3$$

$$pK_{r2} = -\log(K_{r2}) = -\log(4,7 \cdot 10^{-11}) = 10,3$$

Se puede observar en el diagrama de la figura I.14, la distribución de las especies químicas del  $CO_2$  a 21 °C presentes en solución según el pH. Se ve que el dióxido de carbono acuoso ( $CO_2(ac)$ ) predomina a pH bajos, el ión carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) predomina a pH altos y el ión carbonato ácido ( $HCO_3^-$ ) predomina a pH intermedios cercanos a 8,3.

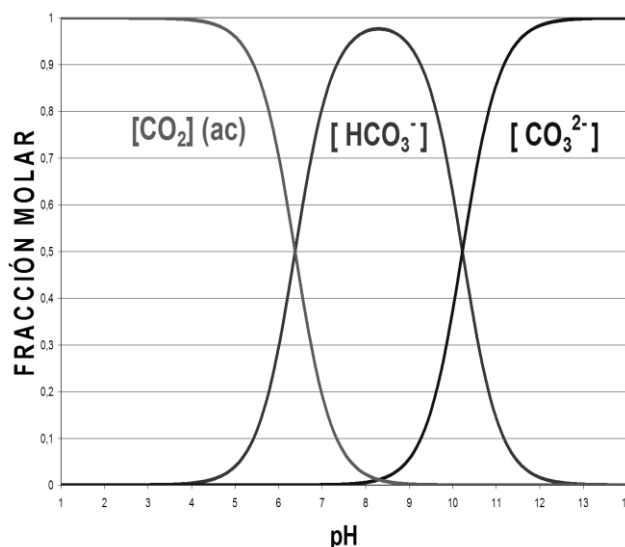


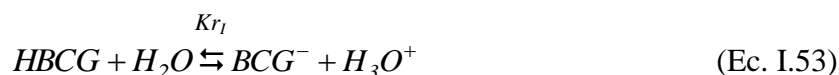
Fig. I.14: Distribución de las especies químicas del  $CO_2$  a 21 °C presentes en solución según el pH.

## I\_4\_4: Indicadores de pH

Existen diferentes técnicas para la detección de CO<sub>2</sub> acuoso. Una de ellas se basa en la observación de cambios de color producidos por alguna sustancia, tal como sucede con un indicador de pH.

Existen sustancias que permiten observar cambios del pH de un medio al ser ácidos débiles o bases débiles cuyas formas ácido-base conjugadas poseen diferentes colores (Levine, 1996; Myers, 1990). Las moléculas de colorantes cuyos colores dependen de la concentración de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> son la forma más sencilla de estimar variaciones del pH de una solución. Dicho cambio de color se debe a un cambio estructural inducido por la protonación o desprotonación de la especie. Por esto, un indicador de pH resulta una manera fácil de visualizar el desarrollo de la inestabilidad si la misma está asociada a alguna reacción ácido-base y se selecciona un indicador de *pKa* adecuado al sistema de estudio.

Entre estos, el indicador sal sódica de verde de bromocresol (*NaBCG*) (NaC<sub>21</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S), que se caracteriza por su alto peso molecular, su alta solubilidad en agua y su bajo coeficiente de difusión, reacciona según la ecuación que se esquematiza en la figura I.15:



$$K_{r_1} = \frac{[BCG^-][H_3O^+]}{[HBCG]} = 1,41 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Ec. I.54})$$

donde la especie *HBCG* (de color amarillo) es el indicador en su forma ácida, la especie *BCG*<sup>-</sup> (de color azul) es su base conjugada y *K<sub>r3</sub>* es la constante de equilibrio ácido – base del indicador.

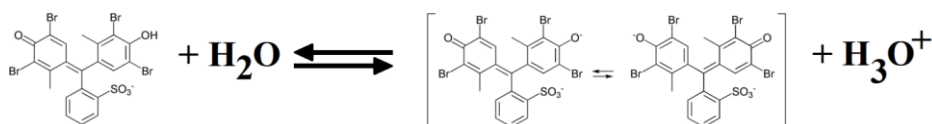


Fig. I.15: Reacción de *NaBCG* en agua.

El color de la solución depende de la concentración de  $H_3O^+$ . Si es mayor que  $Kr_I$ , predomina el indicador en su forma ácida y la solución será amarilla. Sin embargo, si es menor que el  $Kr_I$ , predomina la especie básica y la solución será azulada.

Para calcular el rango de pH en el cual se observa el cambio de color, hay que tener en cuenta la concentración de  $H_3O^+$ , despejada de la ecuación I.54:

$$pH = -\log([H_3O^+]) = -\log\left(\frac{[Kr_I][HBCG]}{[BCG^-]}\right) = -\log([Kr_I]) - \log\left(\frac{[HBCG]}{[BCG^-]}\right)$$

Hay una limitación natural al intervalo de valores de pH en el cual es útil el indicador dado, debido a que el ojo humano puede detectar aproximadamente los cambios de color dentro de un rango limitado. Cuando la concentración de una de las especies sea 10 veces más que la otra, el color observado es el de la forma predominante. Entonces los límites de la zona donde cambia el indicador son:

$$\frac{[BCG^-]}{[HBCG]} = 0,1 \quad \text{y} \quad \frac{[HBCG]}{[BCG^-]} = 10,0$$

Por lo tanto, ingresando los límites de concentraciones, se puede obtener el rango de pH donde vira el indicador:

$$pH_{inf} = pKr_I - \log(0,1) = pKr_I - 1 \quad \text{y} \quad pH_{sup} = pKr_I - \log(10,0) = pKr_I + 1$$

Recurriendo a la expresión de las constantes de equilibrio, se observa que estas relaciones corresponden a concentraciones de  $H_3O^+$  iguales a  $10,0 Kr_I$  y  $0,1 Kr_I$ , respectivamente. Por tanto, el indicador es sensible al cambio de pH únicamente en un intervalo centrado en el valor  $[H_3O^+] = Kr_I$ . En la figura I.16 se puede ver el diagrama de la fracción molar de este indicador en función del pH del medio en el que se encuentre.

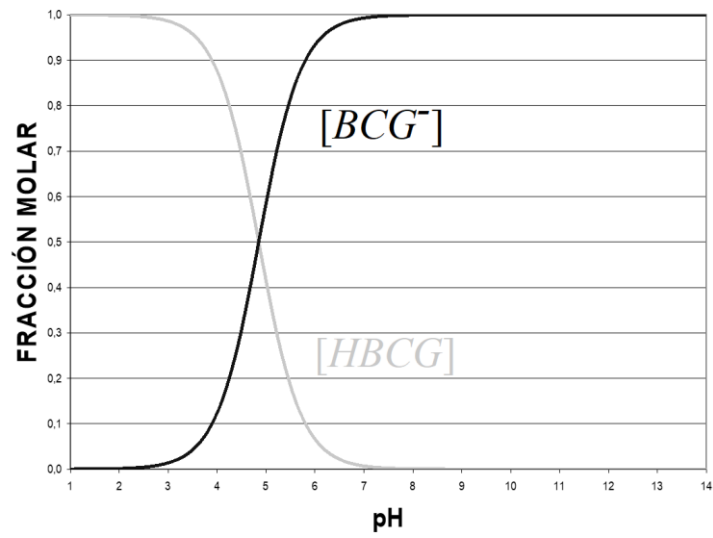


Fig. I.16: Fracción molar del  $NaBCG$  en el equilibrio según el pH del medio.

## **CAPÍTULO 1: DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN**

El objetivo principal de este capítulo es el desarrollo de un procedimiento para la medición de coeficientes de difusión ( $D$ ). La determinación precisa de los mismos, representa un paso importante en la comprensión y el modelado de los fenómenos que tienen lugar en los sistemas estudiados en esta tesis. A veces resulta complejo hallar en la bibliografía los valores de  $D$  para determinados sistemas, por lo cual se propone un método novedoso para la medición de tales coeficientes. A futuro, se explicará este procedimiento para la determinación del valor de  $D$  de  $\text{CO}_2$  en soluciones acuosas. El diseño del dispositivo cuenta con un camino de tipo serpentina que permite monitorear la evolución de las soluciones en regiones diferentes del recorrido en un solo campo visual, sin necesidad de mover la cámara o el microchip. Este tipo de dispositivo permite seguir espacial y temporalmente, simultáneamente, el proceso de difusión. Se obtuvo el valor del  $D$  para el indicador de pH sal sódica de verde de bromocresol ( $\text{NaBCG}$ ), el cual es utilizado en el resto de los capítulos de esta tesis.

## ***1\_1: IMPORTANCIA DEL VALOR DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN***

Para condiciones de flujo no turbulento, donde el mecanismo principal de mezcla es la difusión, el análisis cuantitativo de la misma es entonces necesario para el diseño y la optimización de los dispositivos a utilizar. A su vez, la determinación precisa de los coeficientes de difusión ( $D$ ) representa un paso importante en la comprensión y el modelado de los fenómenos que tienen lugar en los sistemas elegidos. Se han estudiado muchos sistemas en los que es necesario conocer con precisión los valores de los  $D$ . Particularmente, serán importantes para los estudios realizados en esta tesis.

Los valores de los  $D$  están directamente relacionados con la comprensión de la dinámica de los procesos de reacción-difusión. Los mismos se encuentran involucrados, por ejemplo, en la disolución de gases en soluciones acuosas (Outeda et al., 2014; Binda et al., 2017; Binda et al., 2018; Fernández et al., 2018, Thomas et al., 2015.), entre otros, o de diversos solutos de gran masa molecular en distintos solventes: indicadores de pH (Kuster et al., 2011; Almarcha et al., 2010) o soluciones poliméricas (Freytes et al., 2001; García Casado et al., 2007), y cómo éstos afectan el transporte de fluidos bajo diferentes condiciones de flujo: cambios de concentración, temperatura, propiedades del medio, etc. (Yang et al., 2002; Lima et al., 2006; García Casado et al., 2007; Macias et al., 2007).

Debido al considerable esfuerzo necesario para medir coeficientes de difusión en fase líquida, normalmente se utilizan correlaciones empíricas. La mayoría de ellas incluyen constantes basadas en información experimental. Además, requieren el conocimiento de propiedades de solutos y solventes y su aplicación usualmente está limitada a condiciones y sistemas específicos. La exactitud de los coeficientes determinados por estas correlaciones es entonces cuestionable y puede tener un efecto significativo en la interpretación de los resultados experimentales (Abolhasani, 2014). Estas limitaciones reflejan la necesidad de métodos más eficientes para obtener coeficientes de difusión de solutos en cualquier sistema líquido.

## ***1\_2: MICROFLUÍDICA COMO NUEVA HERRAMIENTA***

La microfluídica es la ciencia y la tecnología de fenómenos que involucran el movimiento de fluidos a través de estructuras con dimensiones menores a 1 mm. Dentro de las principales



ventajas de la microfluídica se encuentran, por ejemplo, la transferencia rápida de masa y de calor, menor tiempo de análisis, mayor portabilidad, volúmenes pequeños de reactivos (importante para reactivos caros o peligrosos), la posibilidad de realizar reacciones multi-paso sin exponer a los reactivos intermediarios a las condiciones ambientales, la posibilidad de modificar con alto rendimiento la concentración de reactivos variando su velocidad de flujo y la posibilidad de integrar herramientas analíticas para caracterizaciones en tiempo real. En la última década, la microfluídica ha sido usada con éxito para superar algunos de estos desafíos (Abolhasani et al., 2012; Sun et al., 2011; Tumarkin et al., 2011; Liu et al., 2012; Sauzade et al., 2013; Li et al., 2012).

Las dimensiones de los dispositivos microfluídicos hacen de la difusión un mecanismo rápido. La determinación de  $D$  en estos dispositivos requiere de volúmenes pequeños de soluciones y pueden entonces ser preferibles a las técnicas de análisis convencional, que normalmente son complejas, tediosas y demandan mucho tiempo.

## 1\_2\_1: Características del flujo en microcanales: flujo laminar

El flujo en microcanales es caracterizado normalmente por el número de Reynolds, el cual se define como:

$$Re = \frac{\bar{\rho} \bar{v} l_0}{\mu} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $\bar{v}$  es la velocidad de flujo promedio,  $l_0$  es la longitud característica del sistema y  $\mu$  es la viscosidad dinámica.

Este valor adimensional describe la tendencia del fluido a desarrollar turbulencia. Representa la importancia relativa de las fuerzas inerciales sobre las viscosas. Para  $Re$  menores a 2000, las fuerzas viscosas son dominantes y el flujo es laminar. La estructura del flujo se caracteriza por el movimiento de láminas o capas. A medida que  $Re$  aumenta por sobre 2000, el flujo pasa a ser dominado por las fuerzas inerciales que tienden a producir inestabilidades que ocasionan turbulencias. La estructura del flujo en un régimen turbulento, por otro lado, se caracteriza por los movimientos tridimensionales, aleatorios, superpuestos a la dirección de flujo (Bird et al., 2000).

Cuando se manejan flujos en canales cuya sección transversal no es circular comúnmente se toma como longitud característica el radio hidráulico  $R_H$ , el cual se define como

$$R_H = \frac{2A_{FT}}{p_m} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

donde  $A_{FT}$  es el área de flujo transversal del canal rectangular y  $p_m$  es el perímetro mojado transversal del mismo.

En general, en microsistemas se trabajan con números bajos de Reynolds (normalmente  $Re < 10$ ). Las fuerzas viscosas son dominantes y el flujo es laminar. Los líquidos pueden ser tratados como capas de espesor uniforme. El mezclado ocurre solamente por difusión a través de la interfase líquido-líquido. Es decir, no existe el mezclado por turbulencia.

## 1\_2\_2: Microfluídica y estudios de dióxido de carbono

Las ventajas importantes de las tecnologías de microfluídica en estudios de procesos gas-líquido en comparación con técnicas macro son la capacidad única de medir y reducir el tiempo de transferencia gas-líquido gracias a las dimensiones reducidas y el control preciso del tamaño de las burbujas y de los segmentos de líquido, y la caracterización en tiempo real de procesos gas-líquido gracias a la capacidad de acceder al proceso en un momento específico (Lefortier et al., 2012).

El enfoque de flujo segmentado en procesos gas-líquido se emplea en los estudios microfluídicos de  $\text{CO}_2$ . Actualmente, estos estudios pueden dividirse en dos grandes categorías:

- 1) Experimentos que utilizan la reducción en función del tiempo de los tapones gaseosos debida a la transferencia de moléculas de  $\text{CO}_2$  a los segmentos de líquido adyacentes:
  - Estudios de disolución de  $\text{CO}_2$  en solventes físicos: Los estudios de campo de solubilidad y difusividad de  $\text{CO}_2$  son caros y demandan mucho tiempo, mientras que las plataformas microfluídicas permiten estudios de alto rendimiento en condiciones diversas de temperatura y salinidad.
  - Estudios de reacciones de  $\text{CO}_2$ : El desarrollo de nuevos sistemas químicos requiere una caracterización de la cinética y la termodinámica de las reacciones químicas del  $\text{CO}_2$ . Para medir con precisión la cinética de una reacción gas-líquido, la relación entre el tiempo de transferencia de masa y el de reacción (es decir la velocidad de reacción sobre la velocidad de

transferencia de masa) conocida como número de Damköhler debe ser significativamente menor a 1. Esto se consigue en dispositivos microfluídicos gracias a sus reducidas dimensiones. Estos estudios se enfocan entonces en la optimización de las condiciones de reacción.

- Estudios en ciencia de materiales: Utilizan la disolución de burbujas de CO<sub>2</sub> acompañada de un aumento de acidez del líquido circundante para generar microburbujas estables cubiertas con partículas coloidales, polímeros o células, con potencial aplicación en diagnóstico por imágenes, ingeniería de tejidos y vehículos de transporte de fármacos.

2) Experimentos desarrollados con CO<sub>2</sub> supercrítico sin reducción detectable de tapones de CO<sub>2</sub>:

Estos estudios se ocupan de las aplicaciones del CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente ecológico para extracción e hidrogenación y como co-solvente en síntesis de nanomateriales. Estas plataformas microfluídicas demuestran otra ventaja: su habilidad para ajustar la densidad, viscosidad y difusividad del CO<sub>2</sub> supercrítico induciendo gradientes de temperatura y presión relativamente pequeños mientras se visualiza el proceso.

Ambas categorías de estudios se pueden beneficiar de la incorporación de indicadores de pH para visualizar el transporte de CO<sub>2</sub> acuoso dentro de los microcanales.

Si bien la microfluídica por sí sola no solucionará los problemas de la emisión antropogénica de CO<sub>2</sub>, puede proporcionar nuevos conocimientos sobre procesos relacionados con el CO<sub>2</sub>, facilitar el desarrollo de agentes de captura de CO<sub>2</sub> más efectivos, así como de nuevos catalizadores para conversión a combustible, y permitir un mejor entendimiento de los mecanismos involucrados en la inyección y el transporte de CO<sub>2</sub> supercrítico para almacenamiento y para recuperación asistida de petróleo.

El CO<sub>2</sub> al disolverse en agua acidifica el medio y se transporta en la solución mediante mecanismos difusivos. La incorporación de indicadores de pH a la solución permite entonces visualizar el transporte de CO<sub>2</sub> acuoso dentro de los microcanales.

En el presente capítulo se muestra el desarrollo de un procedimiento para la medición del  $D$  de moléculas grandes tales como los indicadores de pH, haciendo uso de un dispositivo microfluídico. En este caso la señal medida se encuentra dentro del espectro visible y las imágenes pueden ser obtenidas por medio de cámaras de uso convencional a diferencia de, por ejemplo, métodos están basados en la detección de fluorescencia (Kamholtz et al., 1999).

En particular, se mide el  $D$  del indicador de pH sal sódica de verde de bromocresol (*NaBCG*). La importancia de este valor radica en que este indicador se utiliza en los demás capítulos de esta tesis.

### 1\_3: EQUIPO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental fue realizado en su totalidad por la Dra. Mariana Freytes y la Ing. Mercedes Bolado, como parte de la tesis de grado de esta última. Mi contribución al mismo se centra en el análisis de las imágenes obtenidas y la interpretación de los resultados.

El esquema consta de una geometría de inyección junta tipo T, seguida de un canal de salida único con un camino del tipo serpentina, de largo controlado. Este diseño permite seguir la evolución espacial y temporal de los fluidos inyectados. Se trabaja con dos modelos diferentes, cuya principal diferencia es el espaciado entre canales, el cual se duplica de uno a otro. De esta forma se tiene la posibilidad de elegir el largo del camino que se quiere registrar. El recorrido consta de cinco secciones de ida y vuelta. En la figura 1.1, se muestra el esquema. Este dispositivo permite visualizar el fluido después de cada sección en un solo campo visual.

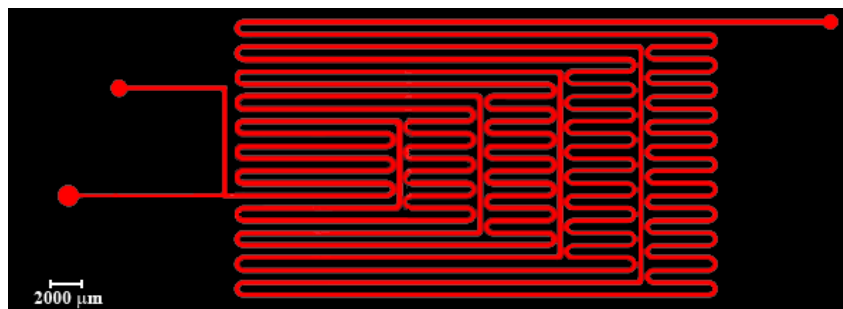


Fig. 1.1: Camino tipo serpentina. El ancho de canal es  $200 \mu\text{m}$  y el espesor,  $115 \mu\text{m}$ . La separación entre canales es de  $400 \mu\text{m}$ .

El molde maestro del microchip fue fabricado mediante fotolitografía blanda cuyas réplicas se realizaron en polidimetilsiloxano (*PDMS*). La mayoría de los sistemas microfluídicos se realizan con este u otros polímeros. La fabricación de chips en polímeros es más fácil, más flexible y más económica que en silicona o vidrio. Además, evita los problemas de los materiales rígidos (bordes filosos, quiebres, etc.).

El *PDMS* es actualmente el material más utilizado en la construcción de microsistemas debido a numerosas propiedades atractivas que lo hacen útil para el rápido desarrollo de prototipos para microfluídica capaces de abarcar un amplio rango de aplicaciones (Fainman et al., 2010). El *PDMS* es un elastómero. Es transparente, inerte y no tóxico. Su baja permeabilidad al agua le permite contener soluciones acuosas en los canales. Se deforma fácilmente, se ajusta a superficies, y se despega de moldes sin dañarlos.

El pegado del chip sobre un portaobjetos de vidrio se realiza por simple contacto, gracias a la oxidación previa de las superficies en presencia de plasma de aire.

La inyección se realiza mediante un sistema controlado por presión como se muestra en la figura 1.2.

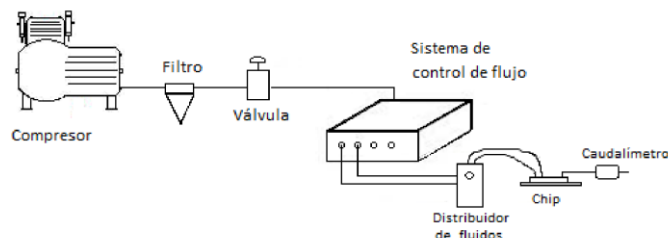


Fig. 1.2: Disposición de elementos para la inyección de fluidos.

El sistema de control de flujo permite obtener un flujo estable y libre de pulsaciones con tiempos de respuesta de 40 ms. Permite el control de varios canales independientes al mismo tiempo. El control se realiza mediante regulación de presión. Las presiones son controladas mediante el software MAESFLO de Fluigent. Se colocan los fluidos a inyectar en los reservorios (distribuidor de fluidos) conectados a canales del equipo de control de flujo. El microchip se fija sobre una superficie horizontal y se conectan los reservorios con las entradas del mismo. El caudalímetro se conecta a la salida del microchip para medir el caudal que abandona al mismo. El seguimiento se realiza con la plataforma de control de flujo integrada en el software MAESFLO.

Se trabaja con soluciones diluidas de ácido clorhídrico (HCl), Cicarelli, e indicador de pH sal sódica de verde de Bromocresol (*NaBCG*). Las concentraciones utilizadas son: HCl 0,15 M y *NaBCG* 0,0015 M.

Se modifican levemente las presiones de cada canal hasta observar a los dos fluidos fluir paralelamente. En todos los casos, la condición se logra con una presión de ácido clorhídrico de 6 a 12 mbar mayor que la de solución de *NaBCG*. Se observa que para una presión fija de uno de los canales existe un pequeño rango de presiones del otro canal (de 3 a 5 mbar) en el cual se obtiene la condición de flujo buscada modificándose la posición de la frontera entre fluidos. Obtenida la condición de flujo deseada se toman imágenes y se registran el caudal informado por el caudalímetro, ubicado a la salida del microchip, y las presiones de ambos canales.

## ***1\_4: ANÁLISIS DE IMÁGENES***

Para la visualización del indicador de pH se utiliza una cámara Nikon D90 de resolución 4288x2848 píxeles con un lente AF-S DX NIKKOR 18-105 mm/3,5-5,6G ED VR y 3 tubos de extensión de 12 mm, 26 mm y 36 mm, para obtener mayor aumento, sobre la cual se coloca el microchip conectado al sistema de inyección. La iluminación se realiza ubicando una lámina lumínica debajo del microchip.

A simple vista se puede observar que el indicador de pH no cambia de color instantáneamente del verde al amarillo sino que el cambio completo se alcanza a cierta distancia de la juntura T, dentro del camino serpentina. Por lo tanto, existe un primer tramo en el cual el color verde convive con el amarillo.

A las imágenes obtenidas se les realiza un tratamiento específico para obtener los mejores resultados. Todo el análisis y obtención de datos a partir de las imágenes se realiza íntegramente a través de un programa que diseño específicamente para este estudio con el software MatLab©.

En primer lugar, antes de comenzada la experiencia, se debe sacar una fotografía del dispositivo montado para poder restarle lo que se denomina fondo y así eliminar regiones de la imagen que no intervine en el fenómeno a estudiar. Las imágenes se dividen en sus tres canales *RGB* (Red-Green-Blue) (Rojo-Verde-Azul), de los cuales se conserva el canal azul debido a que existe un mayor contraste. Siendo que en la escala de grises el 0 corresponde al negro y el 255 al blanco, es necesario realizar la inversión para poder efectuar la resta (complemento de colores de la imagen). De lo contrario, a cualquier pixel de la imagen se le restará un pixel de mayor valor numérico correspondiente al fondo siendo el resultado siempre 0 (negro). En la figura 1.3 se puede apreciar la transformación que sufre la imagen desde la obtenida originalmente para analizar (1.3.a), la misma por el canal azul (1.3.b) y luego el complemento de colores de la resultante de la resta del fondo (1.3.c). En recuadro color rojo se indica la zona específica a analizar, que incluye los siete tramos rectos de la primera sección del microcanal. Se rotan las imágenes obtenidas 90 grados a la derecha para poder hacer una selección horizontal como requiere el programa.

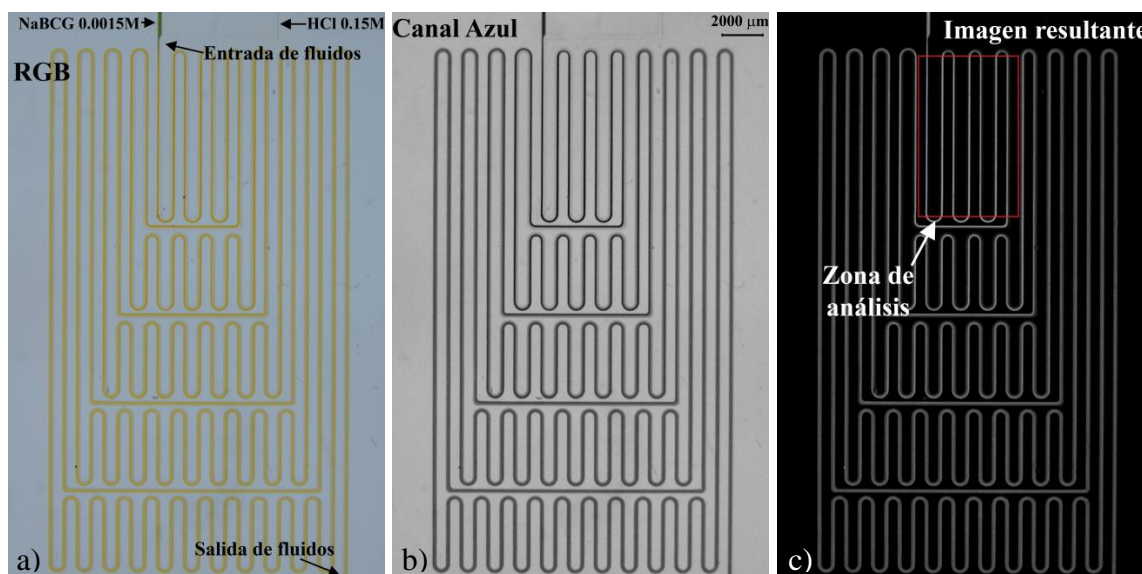


Fig. 1.3: a) Imagen obtenida originalmente. b) Canal azul de la misma. c) Imagen final a analizar, producto del complemento de colores de la resultante de la resta de la imagen con su respectivo fondo. En recuadro color rojo se indica la zona específica a estudiar, compuesta por los siete primeros canales del microcanal. Los fluidos que se utilizan son HCl 0,15 M y NaBCG 0,0015 M.

Se toman los primeros siete tramos del canal porque en ellos se puede observar la difusión. En los siguientes, la concentración ya se homogeneiza en todo el ancho del canal y la curva resultante no puede ajustarse satisfactoriamente mediante una función error.

Debido a que la intensidad de color es proporcional a la concentración, se realiza el estudio de la intensidad de grises ( $I$ ) para cada sección horizontal que compone la zona de análisis y que incluye los primeros siete canales. Para cada tramo se busca el punto de máxima intensidad (el pico en el perfil de intensidad de grises) y desde allí se toman la cantidad de píxeles hacia el lado correspondiente a la difusión.

Específicamente, se estudia la sección correspondiente a un espesor de aproximadamente  $4400 \mu\text{m} \times 6950 \mu\text{m}$  que incluye los siete canales de la primera sección del microchip. En la figura 1.4 se puede observar la zona de análisis (correspondiente a la zona indicada en rojo en la figura 1.3.c) y el perfil de intensidades de grises correspondiente a una selección horizontal tomada de  $7 \mu\text{m}$  (1 píxel) de espesor, ubicada a  $2940 \mu\text{m}$  de la entrada de los fluidos.

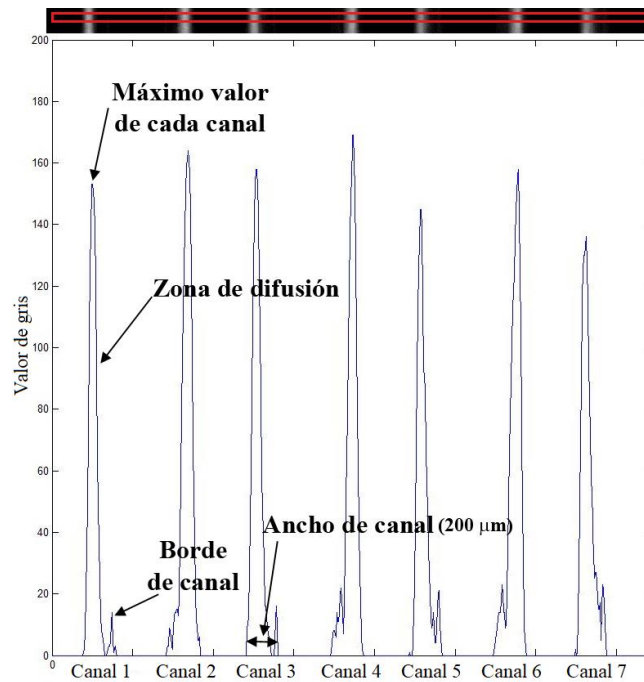


Fig. 1.4: Perfil de intensidad de grises correspondiente a la selección de la figura 1.3.c en una sección de  $7\ \mu\text{m}$  (1 pixel) de espesor y a  $2940\ \mu\text{m}$  de la entrada de los fluidos. En la parte superior de la figura se muestra específicamente la sección de estudio.

El canal por el que ingresa el indicador determina de qué lado del canal serpentina se va a producir la difusión. Cuando el indicador ingresa por el canal principal la difusión se desarrolla hacia abajo del máximo para los canales impares (figura 1.5.a) y al revés para los pares. En cambio, cuando lo hace por el canal secundario, la difusión se desarrolla hacia arriba para los canales impares (figura 1.5.b) y hacia abajo para los pares.

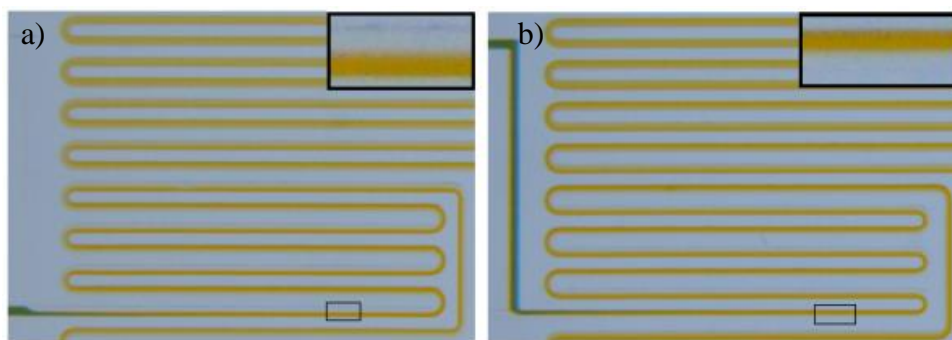


Fig. 1.5: a) El indicador ingresa por el canal principal. El perfil de difusión se desarrolla en la parte inferior del canal 1 y es lo mismo para el resto de los canales impares. Sucede al revés para los canales pares. b) Se invierte la inyección de fluidos respecto al caso a). El perfil de difusión se desarrolla en la parte superior para el canal 1 y los demás impares. Caso contrario para los canales pares. En el extremo superior derecho de cada imagen se amplía la sección señalada.



La profundidad del canal en los bordes no es constante ya que el ángulo entre el canal de *PDMS* y el vidrio visto transversalmente no resulta ser exactamente de  $90^\circ$ , como se puede observar en la figura 1.6. A menor profundidad, menor cantidad de fluido. Debido a que las imágenes son tomadas desde arriba esto repercute en la intensidad del color haciendo que el máximo no se encuentre en el borde del canal sino en el primer punto en el cual la profundidad alcanza su valor máximo y comienza a ser constante. Tomando alrededor de los 147 micrones a partir del máximo se evitan los efectos de borde, ya que el ancho total del microcanal es de aproximadamente 200 micrones.

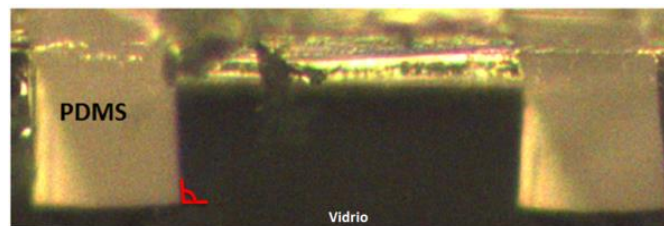


Fig. 1.6: Corte transversal del canal de *PDMS* contra vidrio. El ángulo entre el canal de *PDMS* y el vidrio (resaltado en color rojo) es superior a  $90^\circ$ .

Una vez obtenido el perfil de intensidades de grises para una zona, el programa ubica los siete valores máximos, correspondientes al máximo valor de gris para cada canal estudiado, y toma los pixeles necesarios hasta abarcar el ancho del canal. Cada canal se normaliza con el valor máximo obtenido en ese mismo canal. En la figura 1.7 se muestra un ejemplo de los gráficos obtenidos a partir de esto. A modo de ejemplo se muestran los canales impares correspondientes a la figura 1.4.

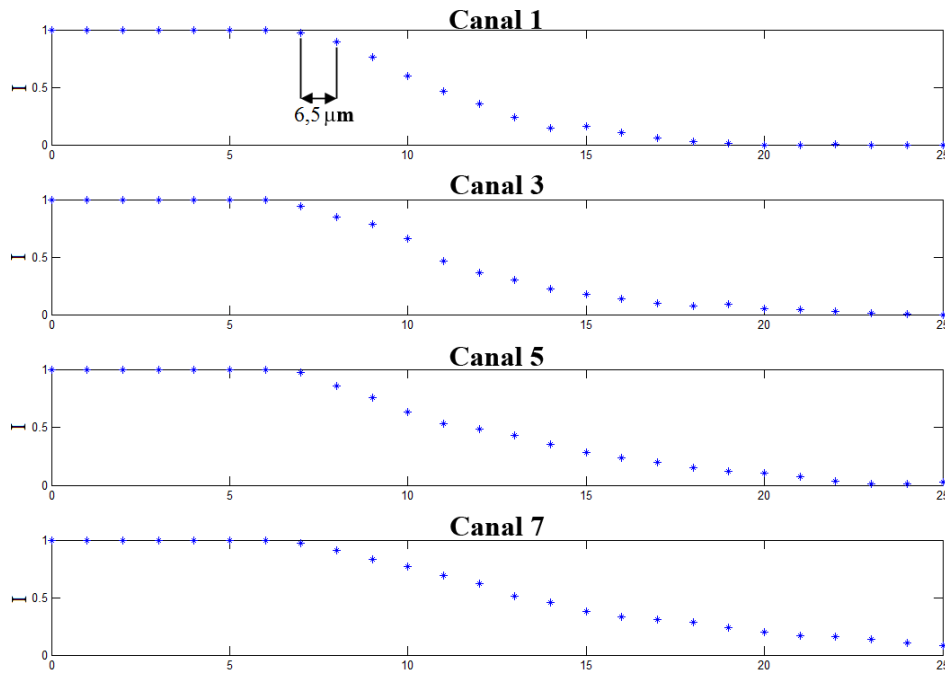


Fig. 1.7: Puntos obtenidos desde el punto máximo de cada canal impar hasta el borde del canal. La distancia entre puntos corresponde a  $6,5 \mu\text{m}$ .

La función que se utiliza para el ajuste tiene la siguiente forma:

$$I = \chi_0 \operatorname{erfc}(\chi_1 (y - \chi_2)) + \chi_3 \quad (\text{Ec. 1.3})$$

donde  $I$  es la intensidad (proporcional a la concentración),  $y$  es la posición en el eje perpendicular al microcanal,  $\operatorname{erf}$  es la función error y  $\chi_i$  son los parámetros de ajuste. Del ajuste se obtiene el valor de los parámetros  $\chi_i$ . El coeficiente  $\chi_1$  es el que contiene la información del coeficiente de difusión  $D$  (ver ecuación 1.6).

Se repite el procedimiento en el mínimo intervalo posible a analizar, es decir, cada  $7 \mu\text{m}$  o un pixel. Se obtienen así un total de más de 3500 curvas de difusión por imagen con sus correspondientes parámetros ajustados. Un ejemplo del ajuste se puede observar en la figura 1.8, donde se ajustaron los puntos de la figura 1.7 con la función de la ecuación 1.3.

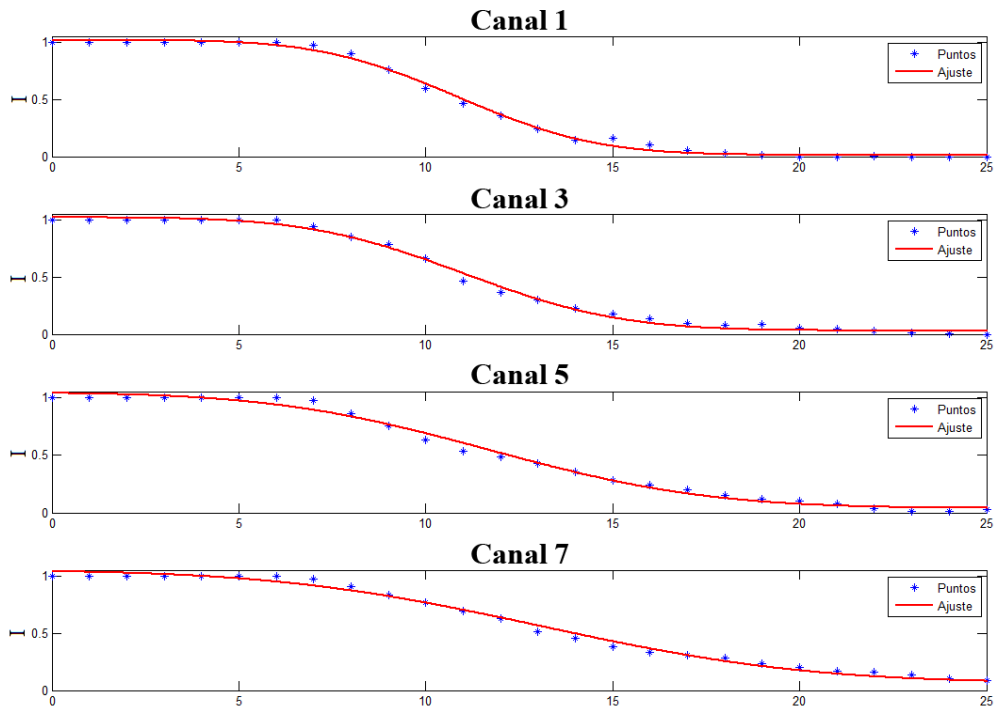


Fig. 1.8: Valores de intensidad normalizados a lo largo del canal. La curva continua roja corresponde al ajuste mediante función error de la ecuación 1.3.

Para un correcto estudio del problema, se tienen que analizar los canales en los cuales el soluto aún no ha alcanzado la pared del microcanal. A partir de ese instante, los valores de concentración no pueden ajustarse adecuadamente mediante la función error como se esquematiza en la figura 1.9. Estos datos se obtienen una vez realizado todo el estudio.

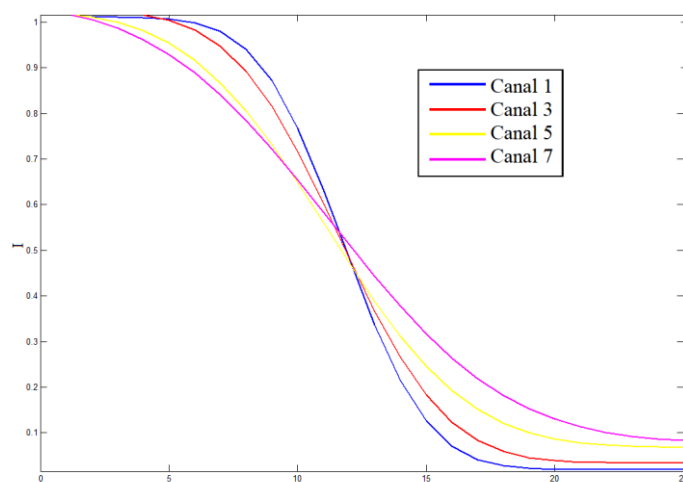


Fig. 1.9: Función de ajuste para distintos canales o, lo que es lo mismo, para distintos tiempos. Se puede observar que para los tiempos más altos no es posible obtener un ajuste adecuado de los datos mediante la función error.

Comparando la expresión del ajuste con la ecuación I.43 se puede plantear la relación entre  $\chi_1$  y  $D$ :

$$\chi_1 = \frac{1}{\sigma} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

$$\frac{1}{\chi_1} = 2\sqrt{Dt} \quad (\text{Ec. 1.5})$$

$$\frac{1}{\chi_1^2} = 4Dt \quad (\text{Ec. 1.6})$$

Tomando el máximo correspondiente al perfil más cercano a la juntura T (canal 1) como el tiempo y la distancia cero, y conociendo el caudal, la sección y las medidas del microchip, se puede obtener el tiempo para cada máximo. Se obtiene así  $\chi_1$  en función del tiempo. Al graficar el resultado de la ecuación 1.6 en función del tiempo y realizando el ajuste lineal, se obtiene el valor de  $D$ , dado por la pendiente de la recta.

## **1\_5: RESULTADOS**

En el microcanal se tiene una condición inicial de tipo escalón. Se considera como tiempo cero el momento en el cual el indicador reacciona completamente con el ácido virando de color y comienza a difundir. El coeficiente de difusión experimental medido es entonces el del indicador en forma ácida en el medio.

Se realizan y analizan un total de cinco ensayos. La condición de flujo laminar se obtiene para caudales diferentes en cada caso. Siendo que las especies son las mismas y las experiencias se realizan siempre a temperatura ambiente, el  $D$  debe ser único para los cinco casos. La difusión transversal disminuye el gradiente de concentración homogeneizando los líquidos, por lo tanto para cada perfil de intensidad de grises, correspondiente a cada canal, los puntos máximos deben ir decreciendo con el tiempo (reflejado por la distancia recorrida). En la figura 1.10 se ejemplifica un ejemplo de estas variaciones.

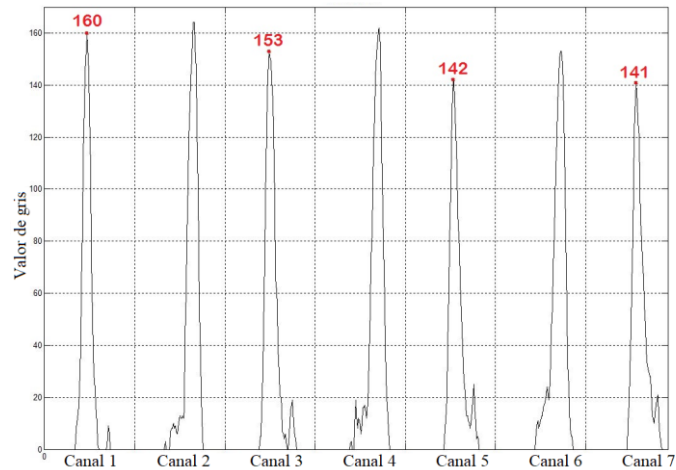


Fig. 1.10: Ejemplo de variaciones locales en los perfiles de intensidad de grises. El máximo perteneciente a cada canal va disminuyendo a medida que avanza el tiempo.

Por otra parte, se puede asegurar que el largo del microcanal es suficiente como para que los dos líquidos se homogenicen y se alcance una concentración constante. Se puede observar esta tendencia tomando un perfil de intensidad de grises que abarque todo el ancho del diseño como se indica en la figura 1.11. En rojo, se remarcan los perfiles para los primeros siete canales.

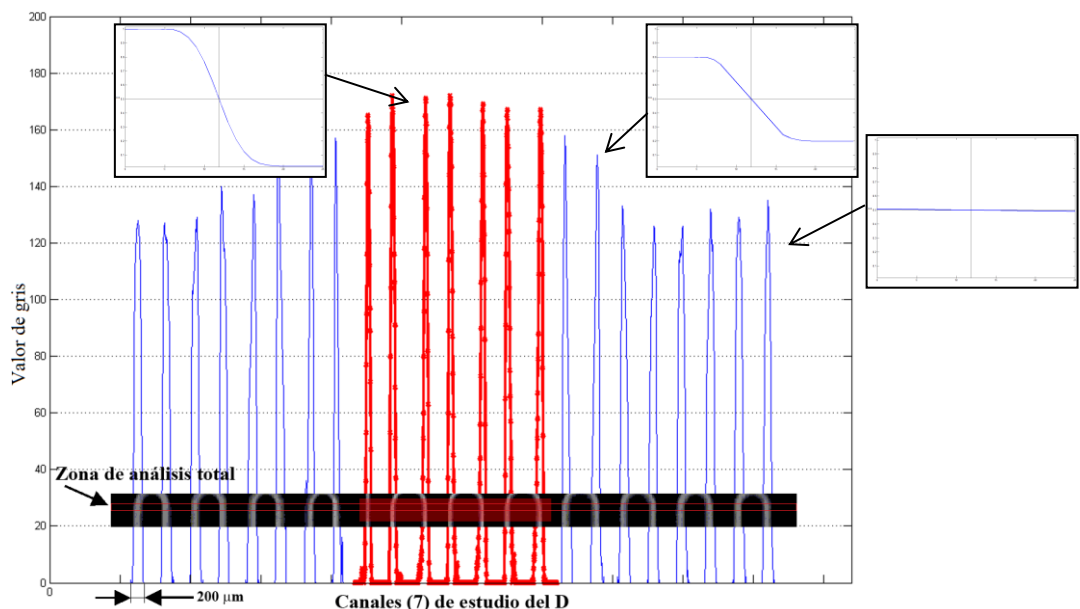


Fig. 1.11: Selección que abarca todo el ancho del diseño (zona de análisis total). Se puede ver el perfil de intensidad de grises a lo ancho de la selección. En rojo se señala la zona de análisis que abarca los primeros siete canales del microchip, mientras que en azul las regiones donde los líquidos se encuentran homogenizados. También, se muestran tres ejemplos teóricos del perfil de intensidades para tres zonas distintas del chip.

En el perfil de la figura 1.11 se puede observar cómo los últimos picos corresponden a distancias para las cuales ya se alcanza la homogeneización total debido a que sus máximos disminuyen y luego oscilan en torno de un valor medio constante. Se puede observar que los puntos máximos de cada pico continúan difiriendo levemente. Si se compara la variación del máximo de cada pico, que es 6% en la región donde se produce el fenómeno de difusión y 8% en la región donde los fluidos se encuentran homogeneizados, frente a una variación del 40% entre ambas regiones, se puede considerar la variación del máximo de cada pico como el error que se comete con el método.

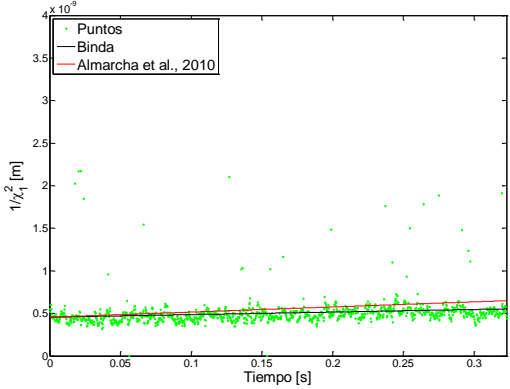
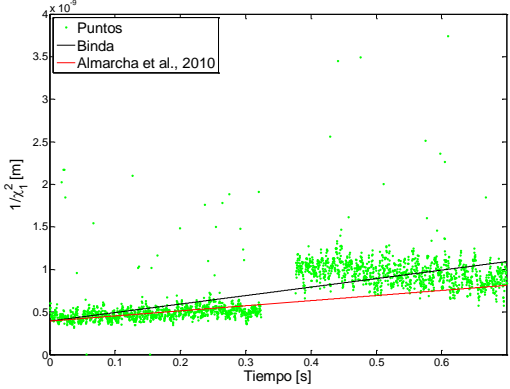
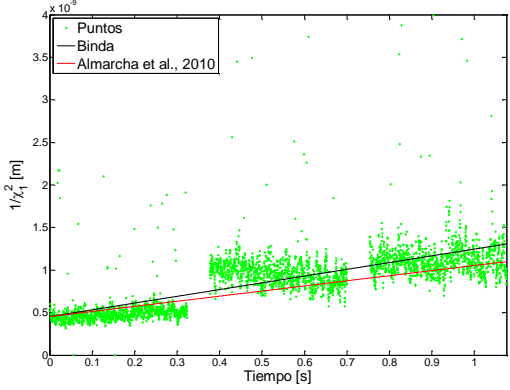
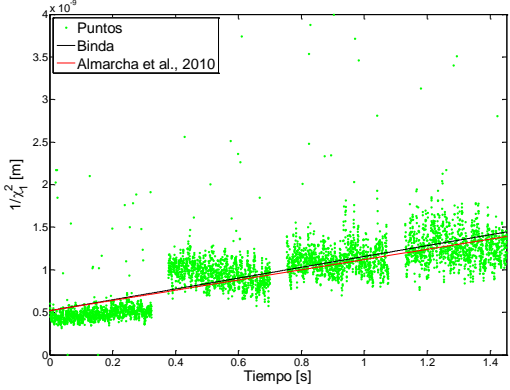
Se analizan un total de cinco ensayos de soluciones diluidas de ácido clorhídrico (HCl) 0,15 M e indicador de pH sal sódica de verde de Bromocresol (*NaBCG*) 0,0015 M. El coeficiente de difusión  $D$  obtenido se compara con el valor que se encuentra en la literatura, obtenido por Almarcha et al. (2010), el cual es de  $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

En la tabla 1.1 se presentan los cinco ensayos a estudiar.

Caudal [ $\mu\text{L}/\text{min}$ ]	Cantidad de puntos por canal
48,2	1154
44,8	1162
30,0	1181
29,7	1183
23,0	893

Tabla 1.1: Detalle de los ensayos a analizar. Estos difieren en el caudal de inyección de los fluidos. Además, se detalla la cantidad de puntos que se toman por cada canal, recordando que se estudian los primeros siete canales del microchip.

En la figura 1.12, a manera de ejemplo, se muestran los resultados obtenidos para una de las experiencias (ensayo a caudal 29,7  $\mu\text{L}/\text{min}$ ). Se indica en la primer columna la cantidad de canales que se toman para obtener el resultado de  $D$ . Todos los resultados se comparan con el valor obtenido de la bibliografía (Almarcha et al., 2010), señalado en color rojo. Se ve como a medida que se toman más puntos y canales para analizar, el valor obtenido se acerca al esperado. Los valores de  $D$  obtenidos son el resultado del ajuste lineal realizado a partir de los ajustes ejemplificados en la figura 1.8.

Canales analizados	Resultado gráfico	$D \times 10^{-10}$ [m <sup>2</sup> /s]	Diferencia [%]
Canal 1		$0,7 \pm 0,1$	53
Canal 2		$2,5 \pm 0,1$	67
Canal 3		$2,0 \pm 0,1$	33
Canal 4		$1,6 \pm 0,1$	7

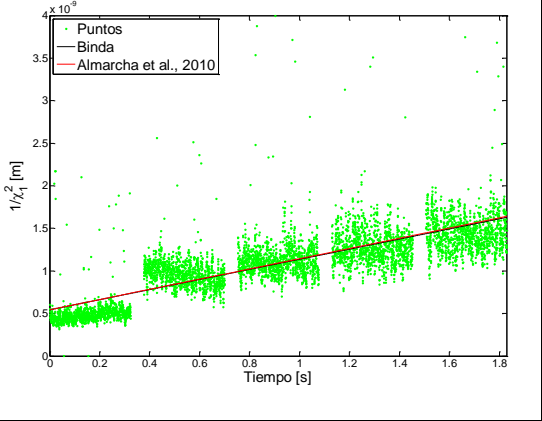
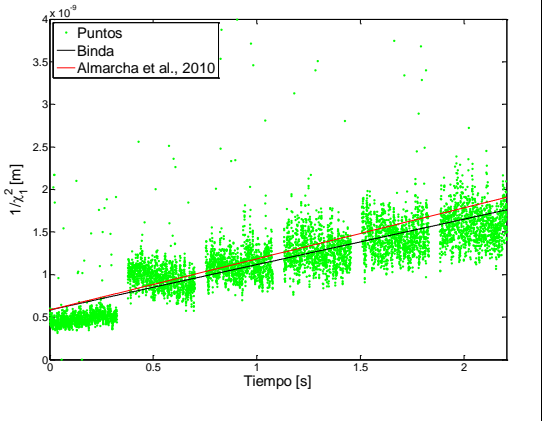
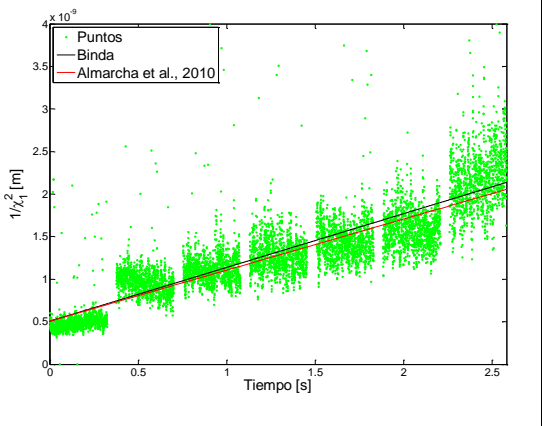
Canal 5		$1,5 \pm 0,1$	0
Canal 6		$1,3 \pm 0,1$	13
Canal 7		$1,6 \pm 0,1$	7

Fig. 1.12: Valor de  $D$  obtenido para el estudio del ensayo a caudal  $29,7 \mu\text{L}/\text{min}$  a partir del análisis de los primeros siete canales. Todos los valores se comparan con el  $D$  presente en la bibliografía (rojo) de  $1,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (Almarcha et al., 2010). Se indica la diferencia porcentual en cada medición y su respectivo error.



En la tabla 1.2 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para cada una de los ensayos.

Caudal [ $\mu\text{L}/\text{min}$ ]	Valor de $D$ obtenido ( $\times 10^{-10}$ ) [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]						
	Cantidad de canales analizados						
	1 Error: $\pm 0,1$	2 Error: $\pm 0,1$	3 Error: $\pm 0,1$	4 Error: $\pm 0,1$	5 Error: $\pm 0,1$	6 Error: $\pm 0,1$	7 Error: $\pm 0,1$
48,2	0,1	3,4	3,0	2,2	2,1	1,7	2,1
44,8	0,3	3,6	2,0	3,0	1,5	2,2	1,7
30,0	1,1	1,8	1,3	0,9	1,3	1,0	1,2
29,7	0,7	2,5	2,0	1,6	1,5	1,3	1,6
23,0	3,6	2,9	2,4	1,9	1,7	1,7	2,0
% de desviación promedio	79	89	48	44	13	24	23

Tabla 1.2: Valores de  $D$  obtenidos para cada ensayo a medida que se toman más canales para el análisis.

Para visualizar los resultados obtenidos y a la vez notar como a medida que se toman más puntos para analizar los resultados se aproximan al valor de la bibliografía, se realiza la figura 1.13. En línea punteada se indica el valor obtenido de la bibliografía.

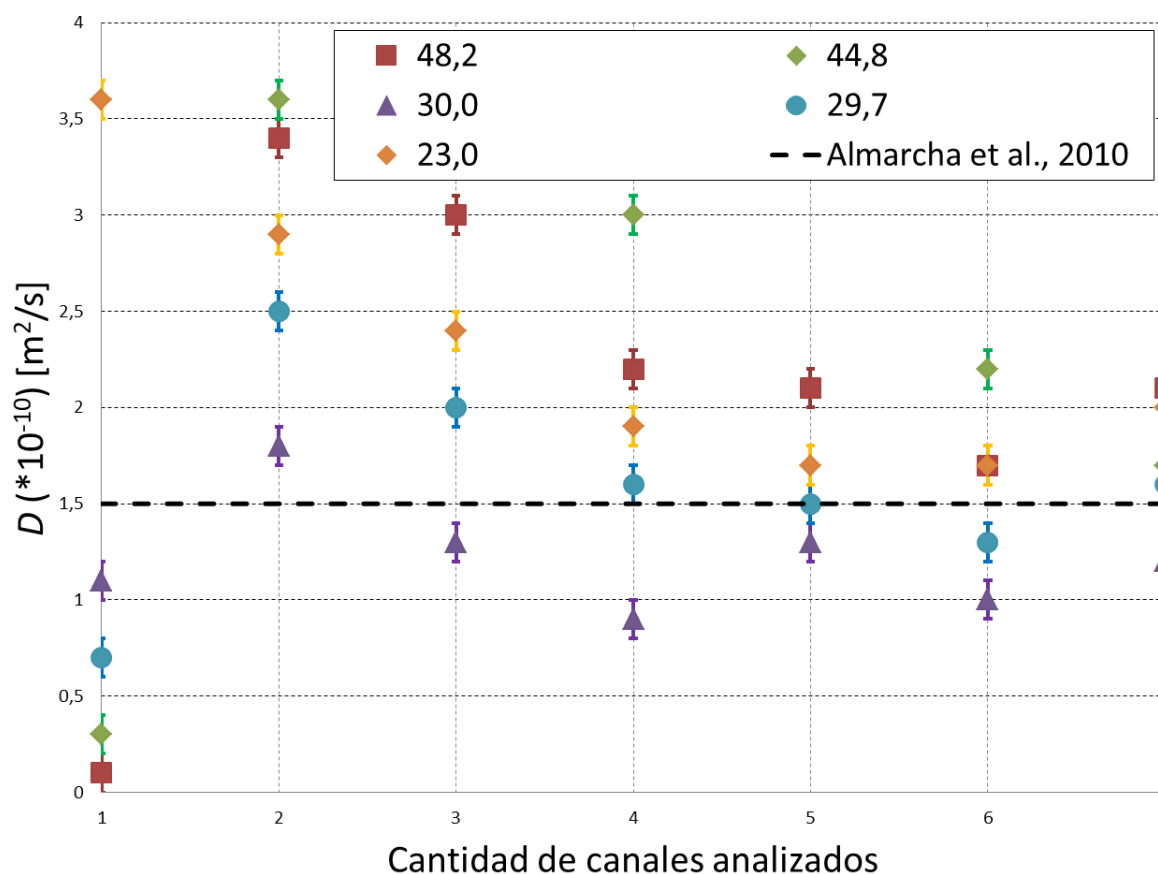


Fig. 1.13: Resultados de los valores de  $D$  para todos los ensayos. El valor de la bibliografía, indicado en línea punteada, es que se toma como referencia. Los diferentes colores y formatos corresponden al caudal propio de cada ensayo. Se muestran las barras de error. Las unidades de los valores del caudal son  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

## 1\_6: DISCUSIÓN

Todos los resultados se comparan con el valor obtenido por Almarcha et al. (2010) en su estudio de inestabilidades en frentes de reacción, el cual es de  $D = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Se puede observar que los valores obtenidos se aproximan más al esperado cuando se toman hasta el canal 5, ya que el promedio de desviación es del 13%. Esto se debe a lo que se grafica en la figura 1.9, donde se ve que para los últimos canales la función error no puede ajustarse correctamente.

Debido a la longitud del microcanal diseñado es posible utilizar el método para medir coeficientes de difusión  $D$  de moléculas de gran peso molecular o de soluciones con solventes de mayor viscosidad. En ambos casos, el proceso de difusión requiere más tiempo y su evolución se puede seguir a lo largo del microcanal, que es considerablemente más largo que

los utilizados en estudios previos. Igualmente, debe tenerse en cuenta que el avance de la difusión se cuantifica en función de la intensidad del color, por lo tanto, solo se requieren equipos convencionales de adquisición de imágenes, sin tener que utilizar propiedades de fluorescencia u otros elementos.

## ***1\_7: CONCLUSIONES***

Se pudo desarrollar un procedimiento relativamente sencillo basado en el análisis de imágenes obtenidas en dispositivos microfluídicos para la medición de coeficientes de difusión  $D$ . Esto contribuye al estudio del transporte de solutos de alta masa molecular, en este caso indicadores de pH, en microcanales. Este mismo procedimiento puede ser extendido al estudio de otros fluidos.

Se pudieron obtener los coeficientes de difusión para las soluciones de estudio que, para un mismo diseño y esencialmente un caudal similar, no presentan diferencias significativas. El sistema desarrollado puede extenderse al estudio de coeficientes de difusión de otros indicadores de pH.

Para los tiempos en los cuales se entrega la tesis, se trabaja en la medición del  $D$  del  $\text{CO}_2$  en agua.



## **CAPÍTULO 2: ESTUDIO DE LA INESTABILIDAD DE $R-T$ PRODUCIDA POR LA DISOLUCIÓN DE $CO_2$ EN DIFERENTES SISTEMAS ACUOSOS**

En este capítulo se aborda la inestabilidad de Rayleigh - Taylor ( $R-T$ ) que se produce cuando un fluido menos denso se encuentra debajo de uno más denso. La inestabilidad de  $R-T$  se describe en numerosos trabajos de investigación (Wooding, 1969; Sharp, 1984). El objetivo principal de este capítulo es estudiar la inestabilidad por diferencia de densidades ( $R-T$ ) producidas por la disolución de  $CO_2$  (gaseoso) en diferentes soluciones acuosas, con diferentes sales disueltas y diferentes densidades. Para la visualización del fenómeno se utiliza un indicador de pH (sal sódica de verde de bromocresol) y todo se estudia en celdas Hele-Shaw, que simulan un medio poroso bidimensional. Se toman imágenes con una cámara Nikon D090 y luego estas imágenes se analizan con diferentes programas para determinar los perfiles que se forman y la evolución de la zona de mezcla para diferentes presiones de  $CO_2$ . Además, se estudia el número de onda característico para cada uno de los sistemas.

## 2\_1: EQUIPO EXPERIMENTAL

La configuración experimental consiste en una celda Hele-Shaw circular cerrada, diseñada para trabajar con gases a diferentes presiones. Consta de dos placas acrílicas de 12 mm de espesor y 14 cm de diámetro total, separadas por 1 mm de espacio obtenido con un espaciador (figura 2.1). La inyección de fluidos y zona de interés sucede en la zona central de 10 cm de diámetro. La celda posee cuatro orificios que permiten la carga y descarga de los fluidos.

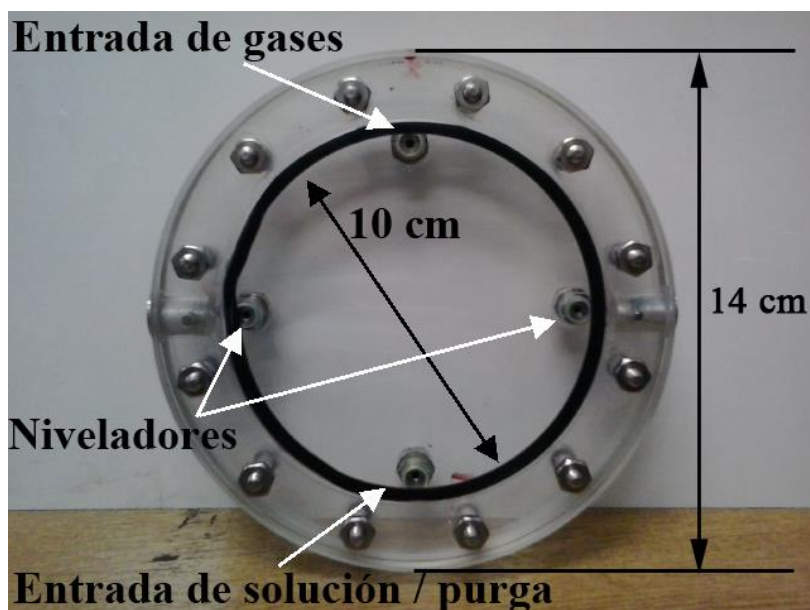


Fig. 2.1: Celda de Hele-Shaw diseñada para las experiencias. La misma consta de dos placas de acrílico de 12 mm de espesor, cada una con un diámetro total de 14 cm, y un espaciado entre las mismas de 1 mm. La inyección de fluidos y zona de interés sucede en la zona central de 10 cm de diámetro, donde se desarrolla la inestabilidad.

Para evitar una reacción prematura del gas con la solución durante la inyección de la fase acuosa, la celda se purga previamente y se carga con gas inerte ( $N_2$ ); luego, la solución se inyecta con una jeringa. Una vez que la solución ingresa a la celda, el  $N_2$  es reemplazado por el gas reactivo ( $CO_2$ ) para comenzar el experimento. La sal sódica de verde de bromocresol ( $NaBCG$ ) se utiliza como indicador de pH para la visualización del patrón de disolución del gas reactivo. En la figura 2.2 se muestra el esquema descripto.

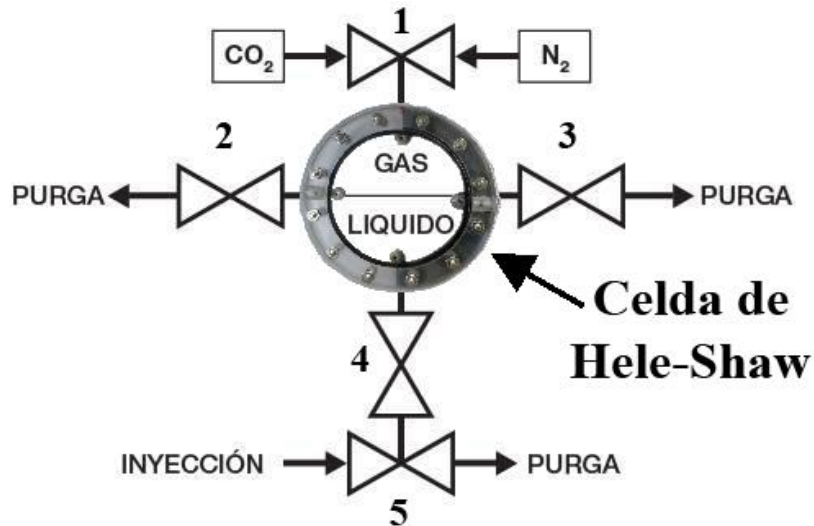


Fig. 2.2: Configuración experimental: para la carga de  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$  se utiliza la válvula 1; las válvulas 2 y 3 permiten regular el nivel del líquido, las soluciones se inyectan en la celda utilizando la válvula 4 y la válvula 5 es un dispositivo auxiliar utilizado para limpieza o carga de la celda.

Para observar los efectos de la disolución del gas, durante cada ensayo se mantiene una presión de gas constante en contacto con la solución acuosa, que llena aproximadamente la mitad de la celda, como se ve en la figura 2.3.

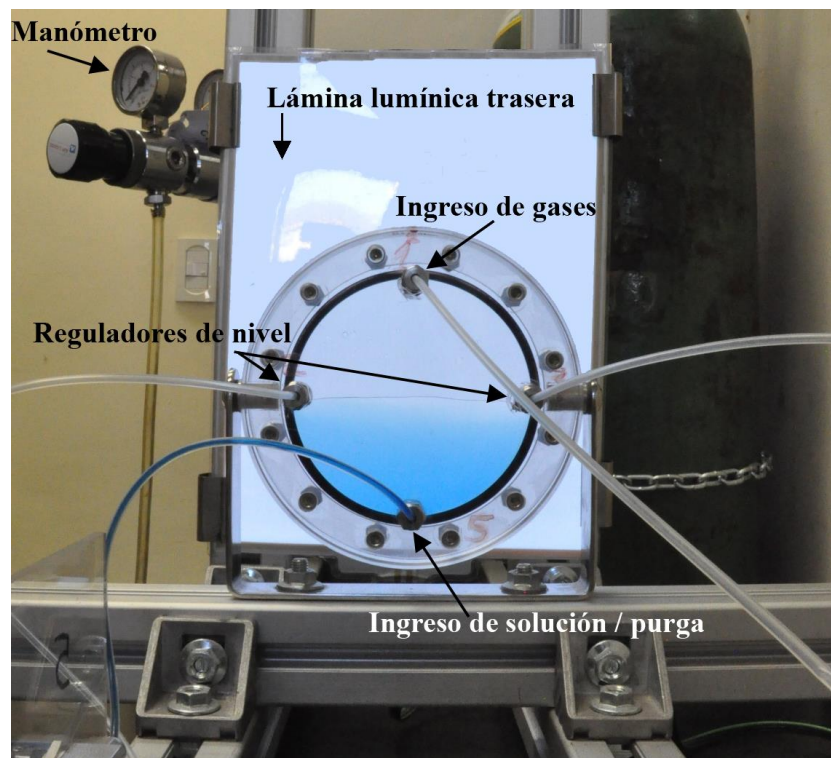


Fig. 2.3: Celda de Hele-Shaw instalada. Se ven las cuatro entradas y salidas de líquidos y gases. Detrás de la celda, una lámina lumínica para lograr una iluminación homogénea.

En la figura 2.4, puede verse el dispositivo montado en el laboratorio, listo para su uso. La cámara apunta directamente a la celda y se maneja a través de la PC, ubicada al lado del mismo. La zona donde se monta el dispositivo cuenta con un termómetro para la medición y control de la temperatura ambiente, la cual se regula hasta lograr un valor de 21 °C para todos los ensayos, debido a que los valores de difusión son sensibles a esta variable. Una vez realizado el proceso de purga de la celda, en la figura 2.5.a se muestra como se ingresa la solución a estudiar. Esta se inyecta de forma manual hasta llenar la mitad de la celda (figura 2.5.b).

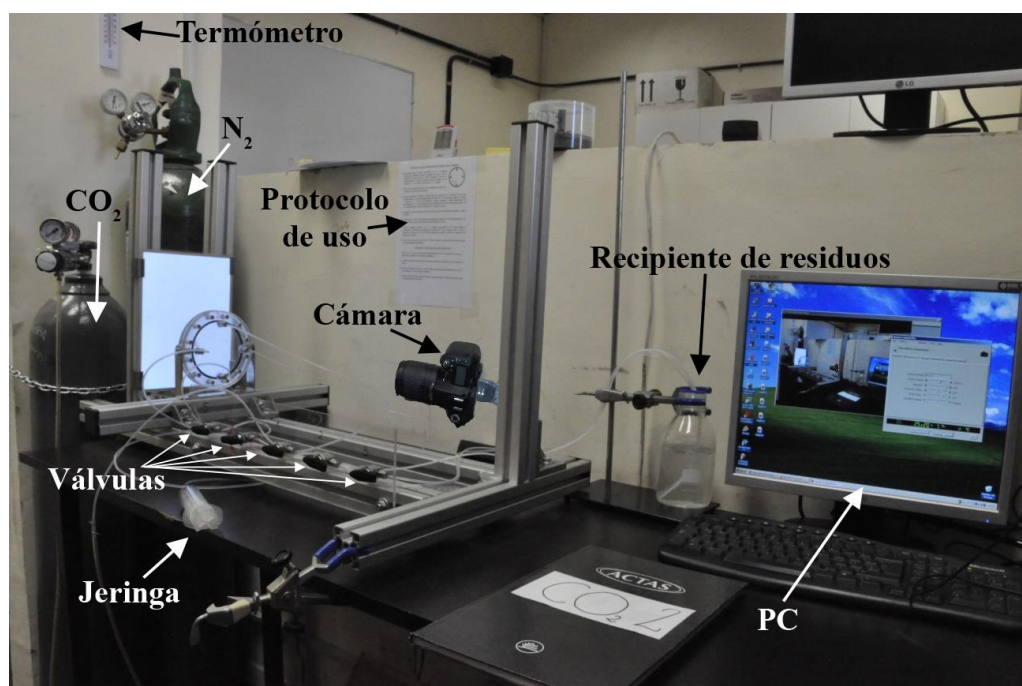


Fig. 2.4: El dispositivo experimental en su totalidad: los tubos de diferentes gases (N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>), la celda de Hele-Shaw con su iluminación trasera, las diferentes válvulas para organizar la entrada y salida de líquidos, la jeringa para inyectar soluciones y la cámara para adquirir las imágenes. Puede verse además el termómetro para registra la temperatura ambiente. A la derecha, la PC donde se guardan y analizan las imágenes tomadas.



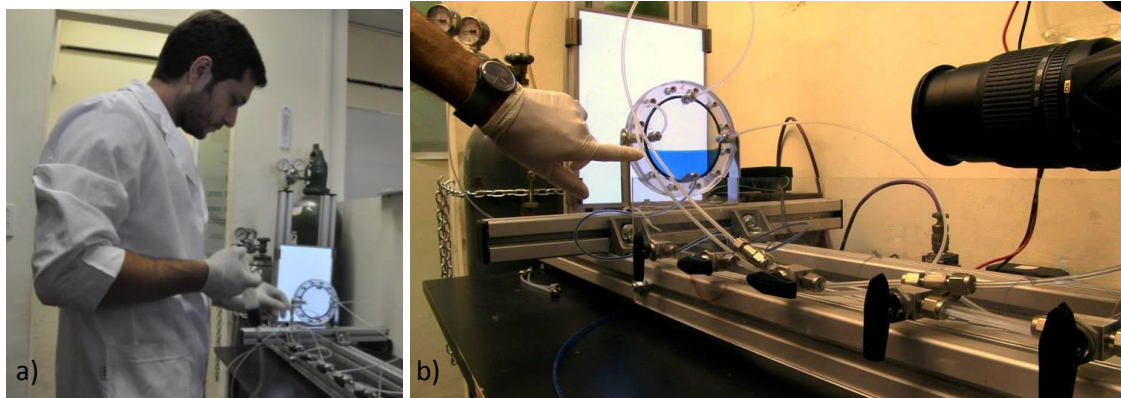


Fig. 2.5: El limpiado, llenado y uso de la celda debe seguir un protocolo estricto. a) En la imagen se ve como, una vez purgada la celda, se ingresa solución a analizar con una jeringa. b) La solución debe llenar la mitad de la celda, puesto que por la parte superior entran los gases.

Una vez lograda la situación mostrada en la figura 2.5.b, se procede a ingresar  $\text{CO}_2(g)$  por la parte superior de la celda. En la figura 2.6, se muestra el patrón característico que se forma en este tipo de ensayos, pasado un cierto tiempo después del ingreso del gas.

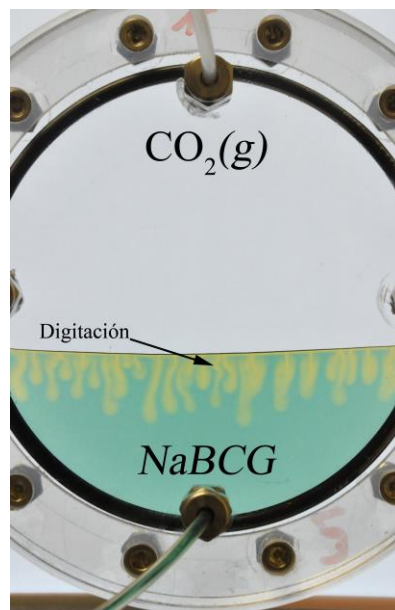


Fig. 2.6: Digitación por la diferencia de densidad que se produce a partir de la disolución de  $\text{CO}_2$  en solución acuosa.

Los experimentos se registran con una cámara digital Nikon D090 de 3072 x 2304 píxeles de resolución. Las imágenes se obtienen cada 2 segundos y se almacenan para los análisis posteriores.

Todas las soluciones a analizar contienen indicador de pH verde de bromocresol (*NaBCG*) con una concentración de  $3,2 \times 10^{-4}$  M. Este indicador es verde/azul en condiciones ligeramente alcalinas y se torna amarillo cuando la solución se torna ácida (intervalo de transición de pH aproximadamente entre 3,8 – 5,4). Lo que diferencia a cada una de las soluciones es la concentración de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) o cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ). Las soluciones a estudiar se detallan en la tabla 2.1.

Se estudia la dinámica del proceso para distintos valores de presión absoluta de  $\text{CO}_2$ , para soluciones con diversas sales disueltas y diferentes densidades, estas medidas con un densímetro Anton Paar ® DMA 35n. Se realizan un total de tres réplicas para cada presión y cada solución. Se toman fotos hasta que los bordes de la celda comiencen a afectar la forma de los dedos.

<i>NaBCG</i>	$\text{NaHCO}_3$	$\text{NaOH}$	$\text{NaCl}$	$\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$3,2 \times 10^{-4}$ M	–	–	–	0,998
$3,2 \times 10^{-4}$ M	$7,14 \times 10^{-4}$ M	–	–	0,998
$3,2 \times 10^{-4}$ M	–	$5 \times 10^{-4}$ M	–	0,998
$3,2 \times 10^{-4}$ M	–	–	0,10 M	1,002
$3,2 \times 10^{-4}$ M	–	–	0,25 M	1,008
$3,2 \times 10^{-4}$ M	–	–	0,50 M	1,018
$3,2 \times 10^{-4}$ M	–	–	1,00 M	1,038

Tabla 2.1: Detalle de las soluciones a estudiar. Cada solución se estudia a diferentes presiones absolutas de  $\text{CO}_2$  (entre 2,0 atm y 4,0 atm). Se realizan tres réplicas para cada solución y cada presión.

## 2\_2: ANÁLISIS DE IMÁGENES

Una vez obtenidas las imágenes, las mismas se procesan y analizan mediante programas especialmente diseñados para este procedimiento. Tales programas fueron desarrollados en el Grupo de Medios Porosos de la FIUBA y acondicionados según las necesidades requeridas a lo largo de esta investigación.

El funcionamiento de los programas consiste básicamente en tomar cada una de las imágenes y determinar la posición espacial del frente de reacción. Para ello es necesario ingresar información sobre el sector de la imagen en el cual se va a trabajar, para eliminar cualquier perturbación propia del dispositivo utilizado o de la obtención de las imágenes. El sector que se analiza es un rectángulo, dado por las coordenadas  $x$  e  $y$ , y que tiene un ancho  $w$  y un alto

$h$ , que debe corresponder al área donde ocurre la digitación, evitando acercarse a los bordes de la celda (figura 2.7). En particular, la sección de la imagen que se analiza es determinada a través de cuatro parámetros espaciales obtenidos del programa de tratamiento de imágenes *ImageJ*.

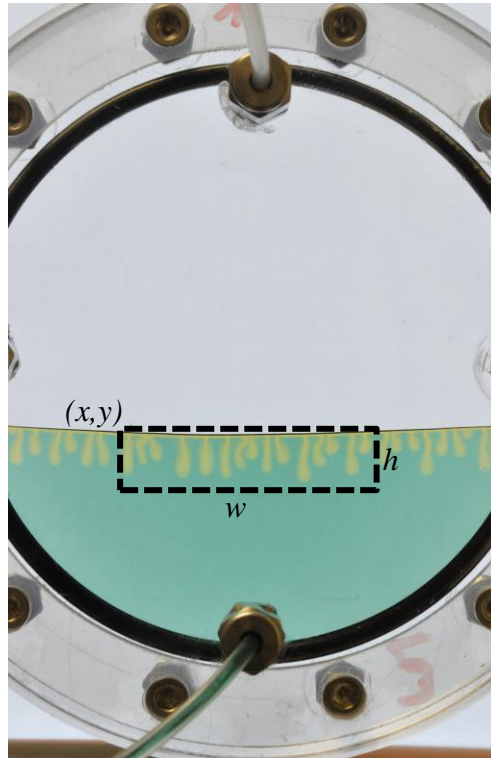


Fig. 2.7: Zona de estudio. Se toma una sección rectangular alejada de los bordes.

Para todas las soluciones presentadas y a diferentes presiones parciales de  $\text{CO}_2$ , se analizan dos parámetros: la zona de mezcla y el número de onda.

## 2\_2\_1: Zona de mezcla

La zona de mezcla representa la distancia comprendida entre la posición del punto más avanzado del frente y la del punto más atrasado. Para ello el programa toma la posición de la zona más avanzada del frente de reacción y le resta aquella zona más atrasada (figura 2.8). Esta resta equivale a la evolución de la zona de mezcla a lo largo del tiempo. Esta también se define como la región paralela a la interfase donde la concentración de la solución ácida se encuentra entre el 5% y el 95%, a medida que ocurre la evolución temporal.

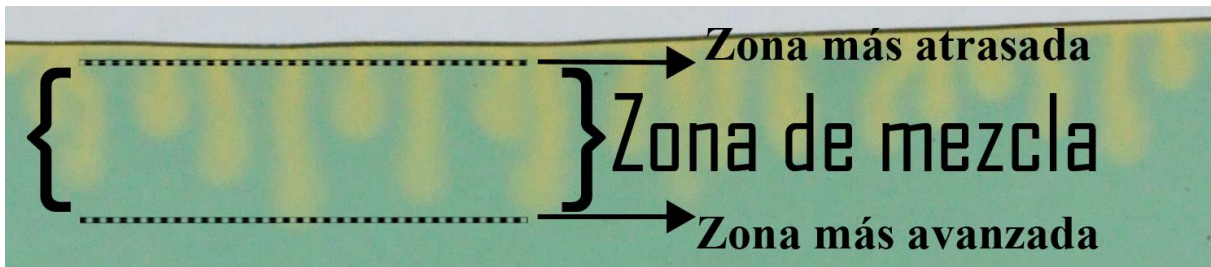


Fig. 2.8: La zona de mezcla es aquella que resulta de la resta de la zona más avanzada del frente de reacción y la zona más atrasada.

De cada ensayo se realizan tres repeticiones, se determina la zona de mezcla para cada una y luego se toma el promedio. En la figura 2.9 se muestra el estudio de la zona de mezcla para los tres ensayos de la solución de  $\text{NaBCG } 3,2 \times 10^{-4} \text{ M}$  más  $\text{NaOH } 5 \times 10^{-4} \text{ M}$  realizados a 3,0 atm de presión absoluta de  $\text{CO}_2$ . Además, en color negro se presenta el promedio de éstas.

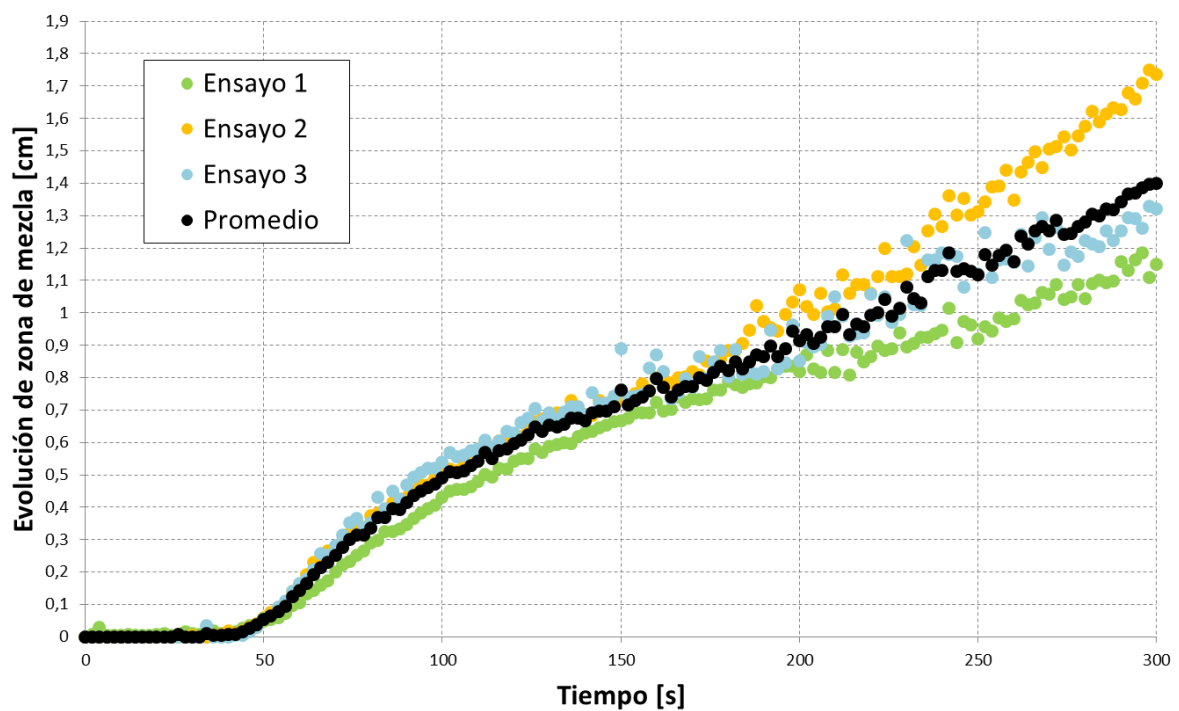


Fig. 2.9: Promedio de zona de mezcla para tres ensayos de la solución de  $\text{NaBCG } 3,2 \times 10^{-4} \text{ M}$  más  $\text{NaOH } 5 \times 10^{-4} \text{ M}$  a 3,0 atm de presión absoluta de  $\text{CO}_2$ .

## 2\_2\_2: Número de onda

El número de onda ( $k$ ) representa el número de digitaciones ( $N$ ) normalizada respecto del ancho de la zona estudiada ( $w$ ). Por esto, se puede definir a  $k$  como:

$$k = \frac{2\pi N}{w} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Si al frente de reacción formado a cada tiempo se le aplica la transformada de Fourier, se obtiene el espectro de Fourier correspondiente (figura 2.10). Con esto es posible visualizar el  $k$  que tiene la mayor potencia a cada tiempo. A medida que pasa el tiempo va predominando un  $k$ , el que caracteriza a la inestabilidad en las condiciones respectivas.

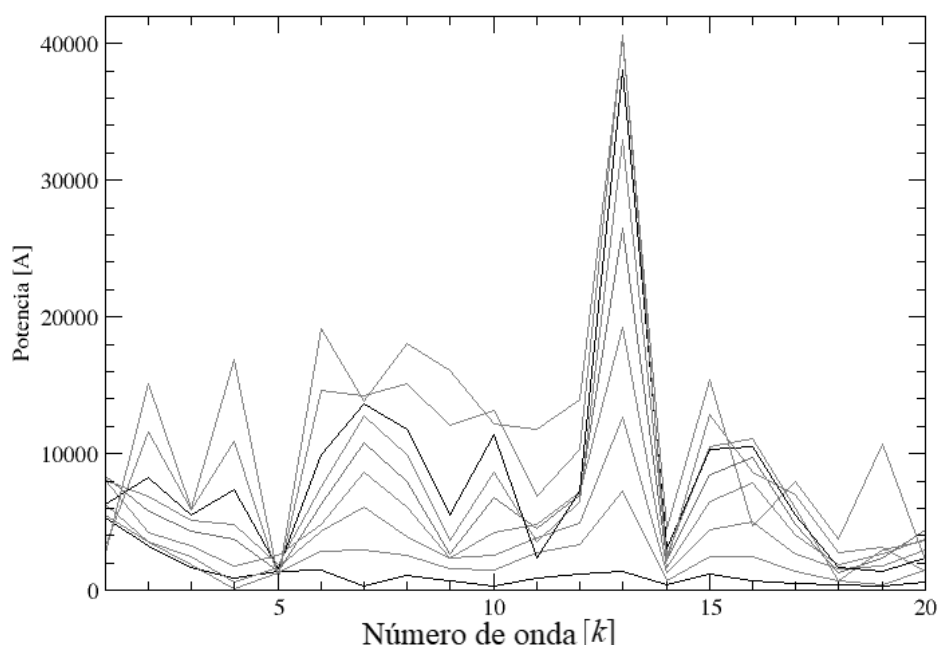


Fig. 2.10: Espectro de Fourier del frente inestable ( $NaBCG$   $3,2 \times 10^{-4}$  M a 3,0 atm de presión absoluta de  $CO_2$ ) a diferentes tiempos. Se ve la predominancia de un número de onda característico de la inestabilidad (en este ejemplo,  $k=13$ ).

El análisis del  $k$  se realiza a los 100 segundos de comenzada la reacción. Se toma este tiempo a modo de ejemplo y porque se garantiza que no hay interferencia de los bordes de la celda.

## **2\_3: RESULTADOS**

Los resultados se presentan en cuatro grandes bloques. Los primeros dos están vinculados al estudio de la evolución de la zona de mezcla. Por un lado, se presentan los resultados para soluciones de igual densidad a diferentes presiones de CO<sub>2</sub> y por el otro, para soluciones con diferentes densidades, sometidos a una misma presión de trabajo. Los dos bloques restantes estudian el número de onda de la inestabilidad para los dos casos: soluciones de igual densidad a diferentes presiones y soluciones de diferente densidad a una misma presión.

### **2\_3\_1: Zona de mezcla para ensayos de igual densidad a diferentes presiones**

Para la solución con *NaBCG*, se realiza el estudio de la zona de mezcla para cinco valores distintos de presión absoluta de CO<sub>2</sub>: 2,0 atm, 2,5 atm, 3,0 atm, 3,5 atm y 4,0 atm. Por lo visto en los apartados I\_4\_2 e I\_4\_3, se espera que la zona de mezcla aumente a medida que aumenta la presión parcial del gas, por la ley de Henry.

Los resultados obtenidos se observan en la figura 2.11, donde se muestra la evolución de la zona de mezcla hasta los 100 segundos. Aquí se nota claramente cómo, a medida que se aumenta la presión parcial de CO<sub>2</sub>, lo que implica mayor concentración de CO<sub>2</sub> en solución acuosa, la zona de mezcla aumenta para los tiempos más largos. Para mostrar lo que se observa en la celda, en la figura 2.12 se muestra una fotografía de cada ensayo a los 100 segundos, donde se aprecian los cambios sufridos por los dedos.

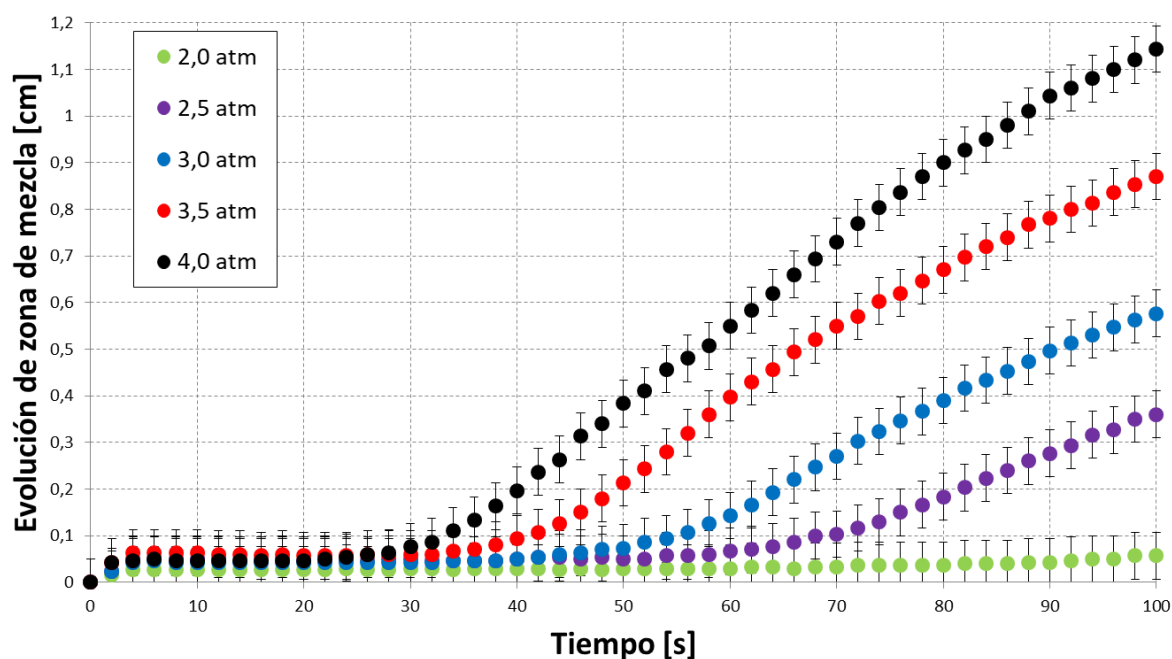


Fig. 2.11: Evolución de zona de mezcla a diferentes presiones de CO<sub>2</sub> para la solución de NaBCG 3,2 x 10<sup>-4</sup> M. Se muestran las barras de error.

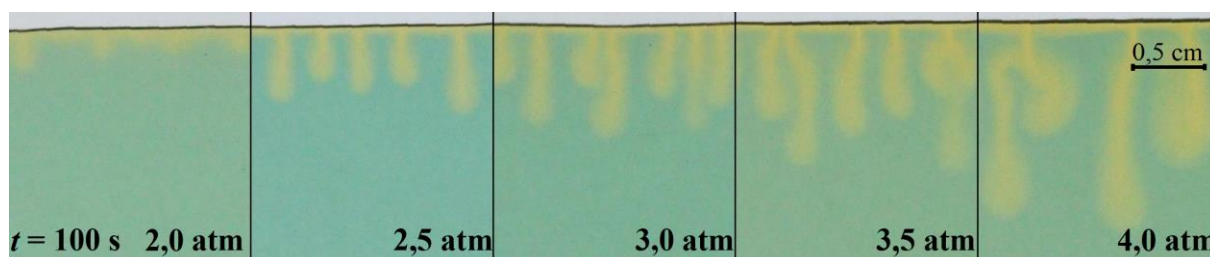


Fig. 2.12: Ensayos de NaBCG 3,2 x 10<sup>-4</sup> M a los 100 s a diferentes presiones de CO<sub>2</sub>.

Para estudiar las diferencias que trae aparejado el agregado de un soluto a la solución acuosa, se realiza el mismo estudio a las mismas presiones parciales de CO<sub>2</sub> para la solución que tiene NaBCG 3,2 x 10<sup>-4</sup> M y NaHCO<sub>3</sub> 7,14 x 10<sup>-4</sup> M. Según la ley de Henry también debe aumentar la zona de mezcla a medida que se aumenta la presión parcial del gas. Sin embargo, como el CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> conforman un par ácido-base, los efectos sobre el indicador pueden verse modificados.

La zona de mezcla a lo largo del tiempo para los diferentes valores de presión se puede ver en la figura 2.13. Se nota que siguen el mismo patrón que para la solución sin agregado de soluto: la zona de mezcla aumenta a medida que aumenta la presión parcial del gas. Sin embargo, se observa que a iguales presiones la zona de mezcla evoluciona menos que en

ausencia de  $\text{HCO}_3^-$ . En la figura 2.14, una foto comparativa del estado del sistema a los 100 segundos para cada una de las presiones.

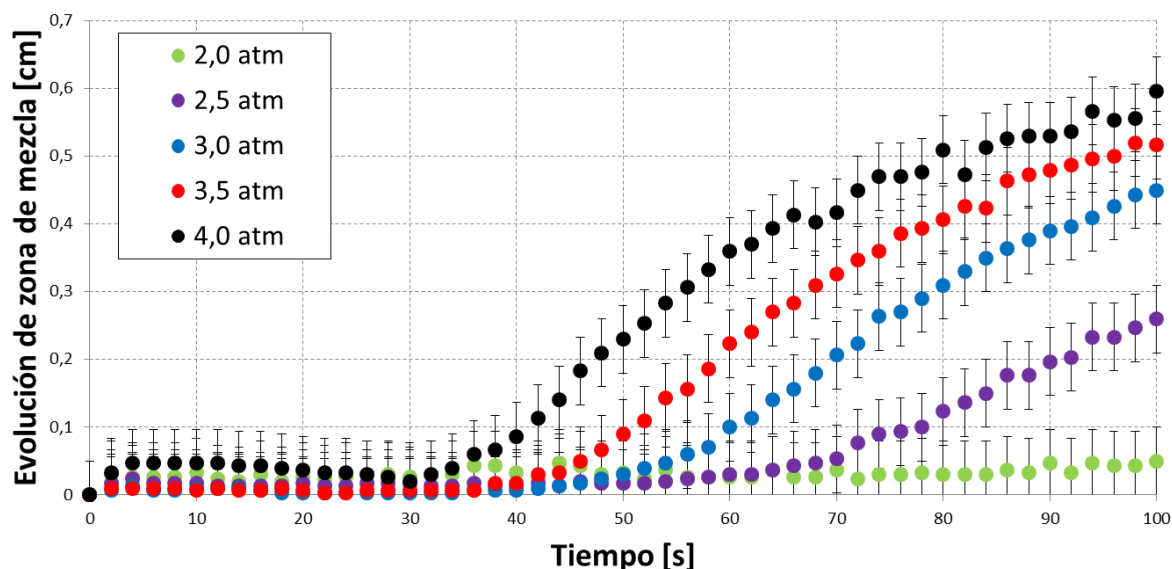


Fig. 2.13: Evolución de zona de mezcla a diferentes presiones de  $\text{CO}_2$  para la solución de  $\text{NaBCG}$   $3,2 \times 10^{-4}$  M y  $\text{NaHCO}_3$   $7,14 \times 10^{-4}$  M. Se muestran las barras de error.

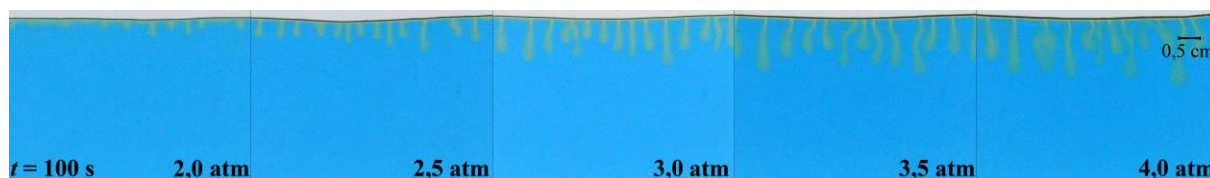


Fig. 2.14: Solución de  $\text{NaBCG}$   $3,2 \times 10^{-4}$  M y  $\text{NaHCO}_3$   $7,14 \times 10^{-4}$  M a los 100 s.

El estudio de la evolución de la zona de mezcla para la solución de  $\text{NaBCG}$   $3,2 \times 10^{-4}$  M e  $\text{NaOH}$   $5 \times 10^{-4}$  M se realiza solo con dos valores de presiones, para comparar lo sucedido con las presiones más altas de trabajo. Los resultados obtenidos a 3,0 atm y 4,0 atm, se muestran en la figura 2.15. Nuevamente, se comprueba el aumento de la zona de mezcla a medida que la presión parcial del gas aumenta, pero sin alcanzar los valores obtenidos en ausencia de  $\text{NaOH}$ . Esto se vincula al efecto de la reacción ácido-base del  $\text{CO}_2$  con los componentes del medio, teniendo en cuenta que la presencia del  $\text{NaOH}$  en solución aumenta el pH y por ende las especies que en esta se encuentran (ver figura I.24).



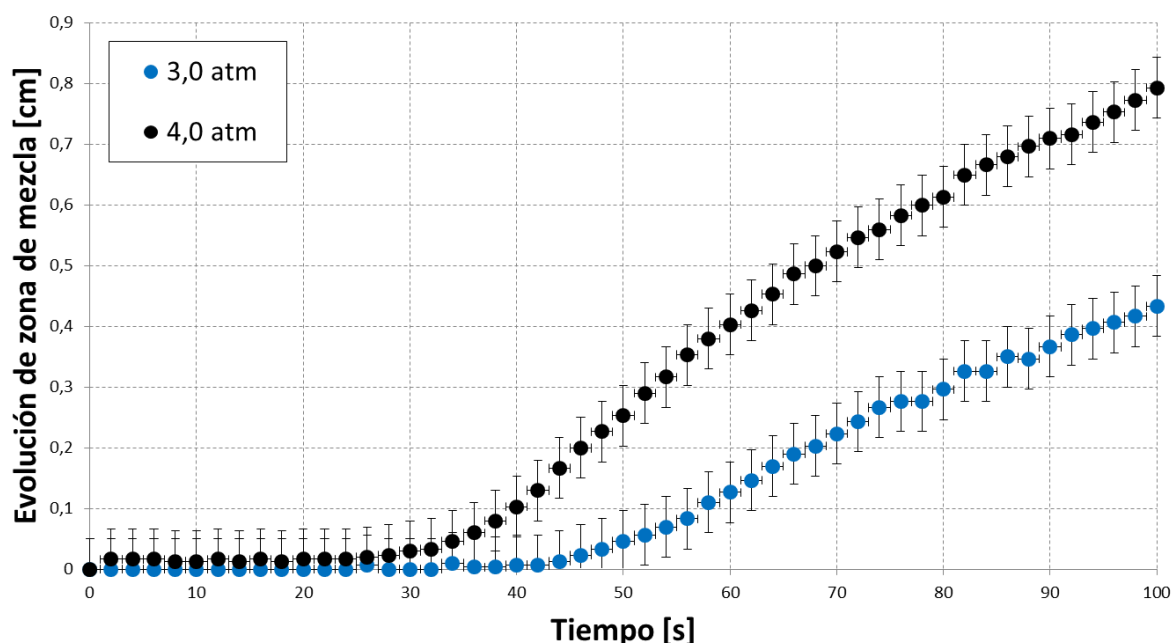


Fig. 2.15: Evolución de la zona de mezcla a 3,0 atm y 4,0 atm de presión de  $\text{CO}_2$  para la solución de  $\text{NaBCG}$   $3,2 \times 10^{-4}$  M e  $\text{NaOH}$   $5 \times 10^{-4}$  M. Se muestran las barras de error.

## 2\_3\_2: Zona de mezcla para ensayos de distinta densidad a una misma presión

Para estos ensayos se preparan soluciones con diferentes concentraciones de  $\text{NaCl}$ , con lo que se logra variar las densidades (ver tabla 2.1). Se realizan ensayos a un valor intermedio de las presiones trabajadas, es decir, a 3,0 atm de presión absoluta de  $\text{CO}_2$ .

Los cambios en las densidades son relativamente pequeños, lo que produce cambios poco pronunciados en las zonas de mezcla. Para lograr observar si existe alguna pequeña tendencia fue necesario realizar más de tres ensayos en cada caso.

Los resultados obtenidos en función de la concentración de  $\text{NaCl}$  se observan en la figura 2.16. La zona de mezcla aumenta a medida que transcurre el tiempo. También se nota una leve tendencia a disminuir esta zona para tiempos mayores a medida que la solución se torna más densa, a pesar de estar muy próximas sus barras de error correspondientes. Esta pequeña disminución se hace más notoria para el caso de la solución más densa ( $\text{NaBCG}$   $3,2 \times 10^{-4}$  M +  $\text{NaCl}$  1,00 M).

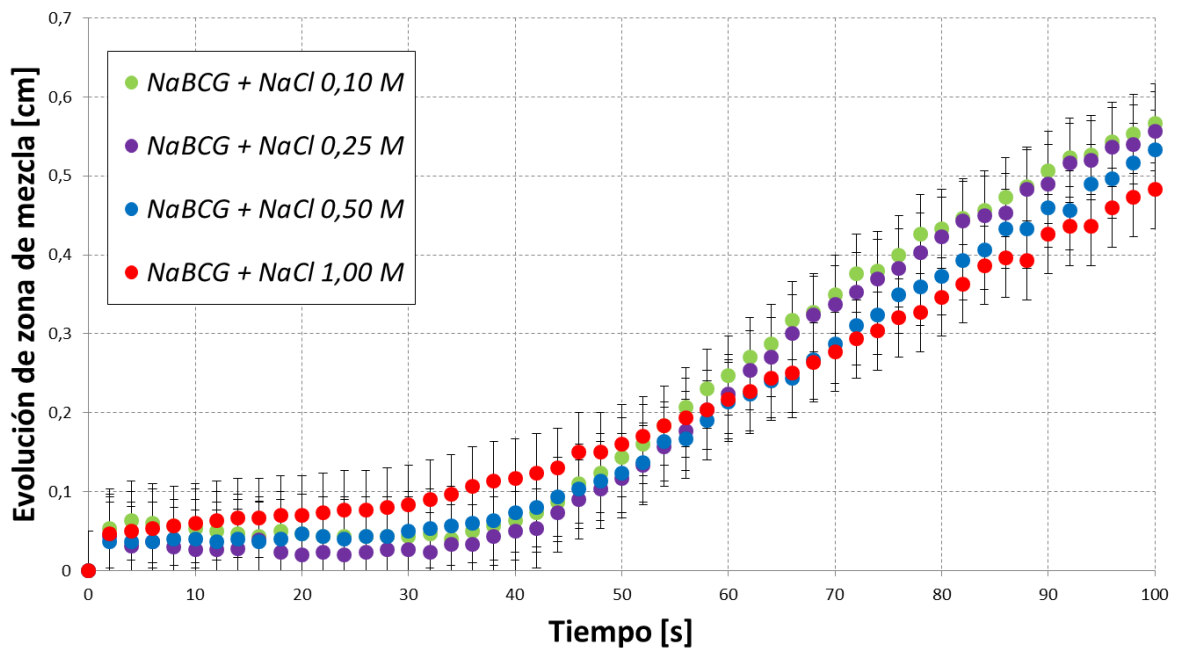


Fig. 2.16: Evolución de la zona de mezcla a 3,0 atm de presión absoluta de  $\text{CO}_2$  para las soluciones de  $\text{NaBCG}$   $3,2 \times 10^{-4}$  M y  $\text{NaCl}$  a diferentes concentraciones. Se muestran las barras de error.

Para poder comparar mejor los resultados, en la tabla 2.2 se muestran los valores que toma la zona de mezcla para las diferentes soluciones de  $\text{NaCl}$ .

Solución	Zona de mezcla a los 100 s [cm]
$\text{NaBCG}$ $3,2 \times 10^{-4}$ M + $\text{NaCl}$ 0,10 M	$0,56 \pm 0,05$
$\text{NaBCG}$ $3,2 \times 10^{-4}$ M + $\text{NaCl}$ 0,25 M	$0,55 \pm 0,05$
$\text{NaBCG}$ $3,2 \times 10^{-4}$ M + $\text{NaCl}$ 0,50 M	$0,53 \pm 0,05$
$\text{NaBCG}$ $3,2 \times 10^{-4}$ M + $\text{NaCl}$ 1,00 M	$0,48 \pm 0,05$

Tabla 2.2: Promedio de zona de mezcla a 100 s para diferentes valores de concentración de  $\text{NaCl}$  a 3,0 atm de presión absoluta de  $\text{CO}_2$ .

### 2\_3\_3: Número de onda ( $k$ ) para ensayos de igual densidad a diferentes presiones

Como se ha detallado anteriormente se realiza el estudio del número de onda  $k$ , a los 100 segundos de comenzado el ensayo. En este tiempo el frente de avance ha evolucionado considerablemente y no existen aún interferencias producidas por los efectos de borde de la celda.

Al igual que los ensayos referidos a la zona de mezcla, se determina el número de ondas de las réplicas y luego se determina el promedio.

En la figura 2.17 se presentan los resultados obtenidos para la solución de  $NaBCG$   $3,2 \times 10^{-4}$  M a todas las presiones de trabajo. No parece existir una relación directa entre el  $k$  y la presión de gas que se trabaja.

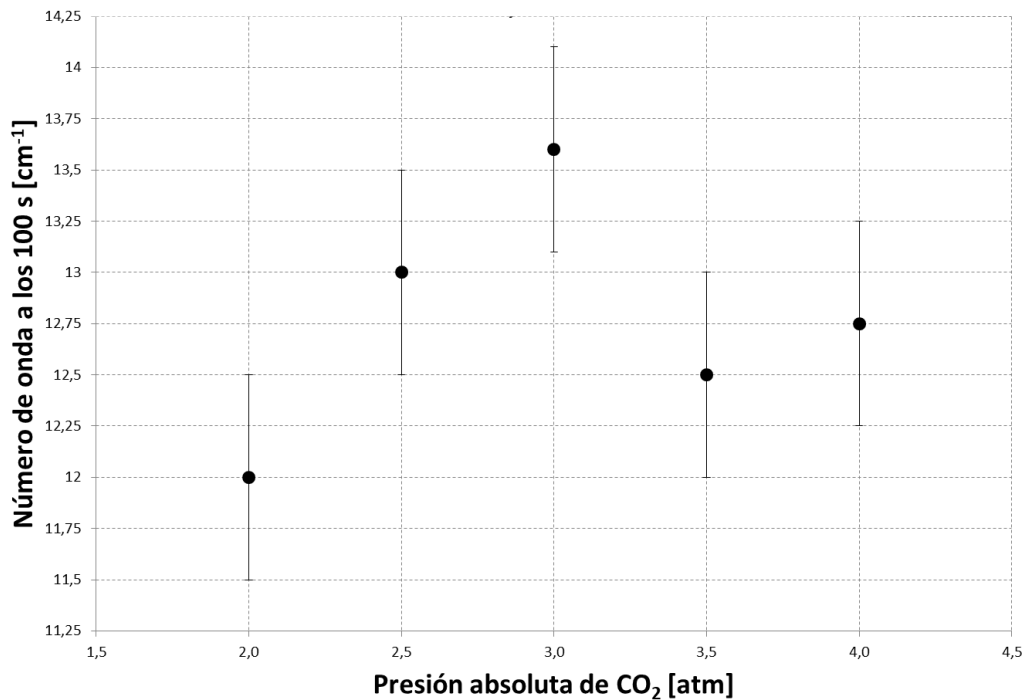


Fig. 2.17: Número de onda a los 100 s a diferentes presiones de CO<sub>2</sub> para la solución de  $NaBCG$   $3,2 \times 10^{-4}$  M. Se muestran las barras de error. No parece existir una relación directa entre el  $k$  y la presión de gas que se trabaja.

Los resultados obtenidos para la solución con el agregado  $NaHCO_3$  se muestran en la figura 2.18. El patrón resultante es similar al obtenido en ausencia de  $NaHCO_3$  (figura 2.17), por lo cual tampoco parece existir una relación directa entre el  $k$  y la presión del gas.

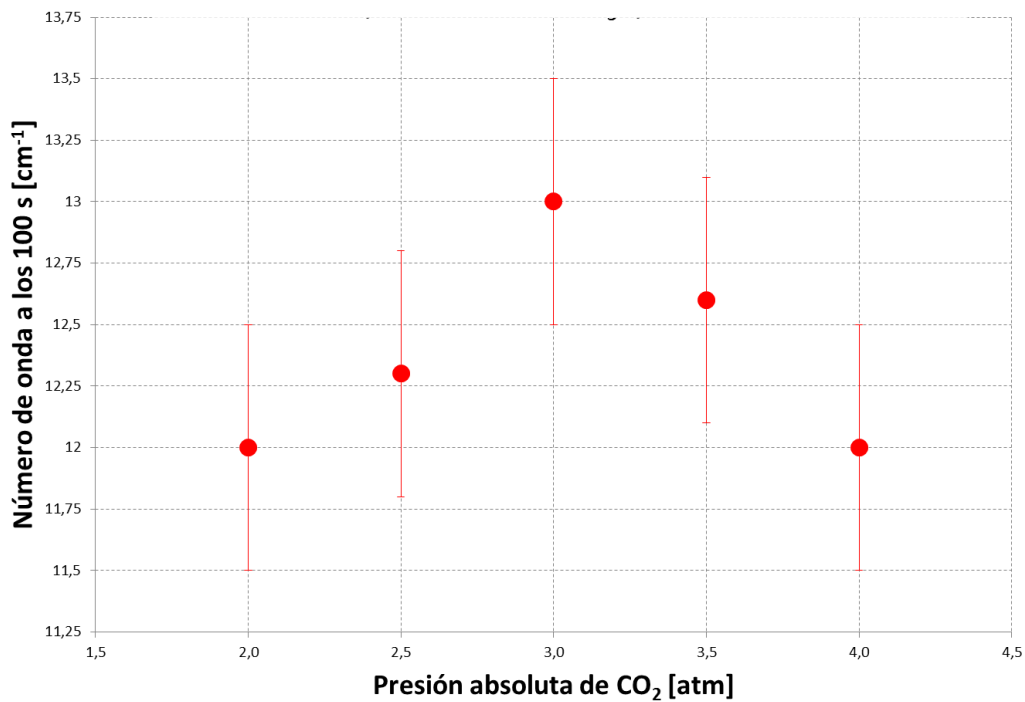


Fig. 2.18: Número de onda a 100 s a diferentes presiones de CO<sub>2</sub> para las soluciones de NaBCG  $3,2 \times 10^{-4}$  M y NaHCO<sub>3</sub>  $7,14 \times 10^{-4}$  M. Se muestran las barras de error.

Por otro lado, los resultados adquiridos para la solución con NaOH se muestran en la figura 2.19. Los resultados obtenidos para las dos presiones de trabajo (3,0 atm y 4,0 atm) coinciden con los obtenidos para esas mismas presiones en los casos del agregado de NaHCO<sub>3</sub> (figura 2.18). No es posible sacar algún análisis global con estas dos presiones trabajadas.

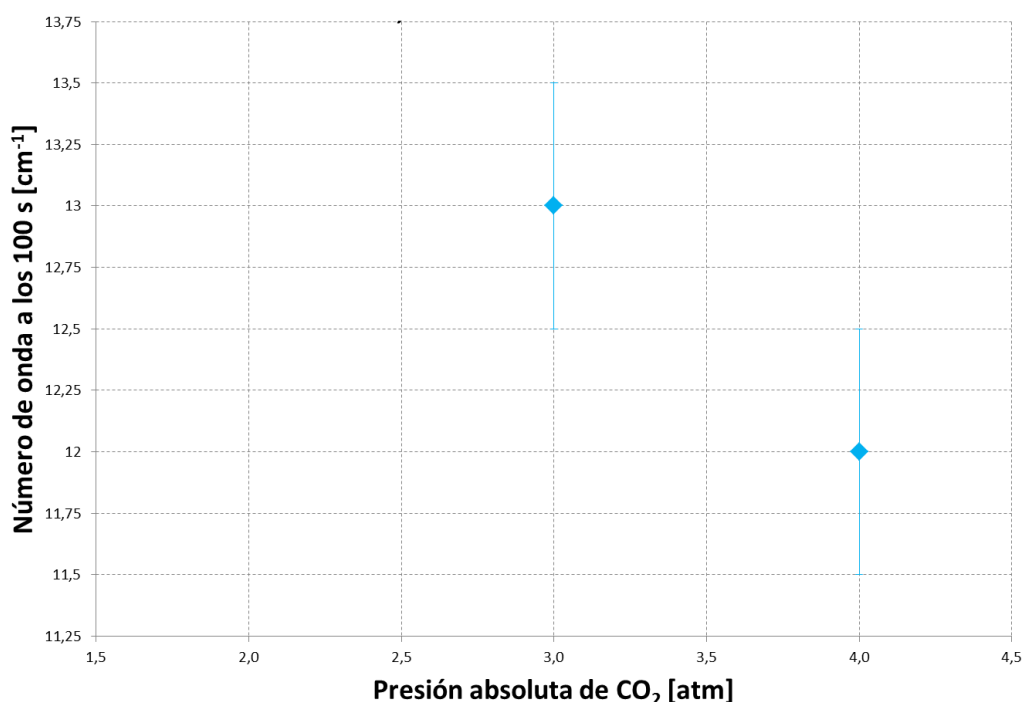


Fig. 2.19: Número de onda a 100 s a diferentes presiones de CO<sub>2</sub> para las soluciones de *NaBCG*  $3,2 \times 10^{-4}$  M e *NaOH*  $5 \times 10^{-4}$  M. Se muestran las barras de error.

### 2\_3\_4: Número de onda ( $k$ ) para ensayos de distinta densidad a una misma presión

En cuanto a los ensayos con diferentes concentraciones de *NaCl*, como las mismas solo se realizaron a un único valor de presión (3,0 atm), el valor obtenido del  $k$  para cada uno se detallan en la tabla 2.3. La solución menos densa (*NaBCG*  $3,2 \times 10^{-4}$  M + *NaCl* 0,10 M) arroja un valor levemente superior respecto a las otras tres, cuyos resultados se encuentran dentro de sus respectivos errores.

Solución	Número de onda a los 100 s [1/cm]
<i>NaBCG</i> $3,2 \times 10^{-4}$ M + <i>NaCl</i> 0,10 M	$11,51 \pm 0,50$
<i>NaBCG</i> $3,2 \times 10^{-4}$ M + <i>NaCl</i> 0,25 M	$8,51 \pm 0,50$
<i>NaBCG</i> $3,2 \times 10^{-4}$ M + <i>NaCl</i> 0,50 M	$9,00 \pm 0,50$
<i>NaBCG</i> $3,2 \times 10^{-4}$ M + <i>NaCl</i> 1,00 M	$9,50 \pm 0,50$

Tabla 2.3: Número de onda a 100 s a 3,0 atm de presión absoluta de CO<sub>2</sub> para las soluciones de *NaBCG*  $3,2 \times 10^{-4}$  M y *NaCl* a diferentes concentraciones.

## 2\_4: DISCUSIÓN

### 2\_4\_1: Zona de mezcla para ensayos de igual densidad a diferentes presiones

En cuanto a los resultados obtenidos del estudio de la zona de mezcla para la solución que contiene solo *NaBCG* (figura 2.11), se puede observar que los sistemas evolucionan más rápidamente mientras mayor es la presión del gas. Es decir, se verifica experimentalmente lo estimado a partir de la ley de Henry (ecuación I.45), ya que a mayor presión del gas mayor será la concentración del gas disuelto en solución.

El aumento de la zona de mezcla en función del aumento de la presión del gas también es observado cuando a la solución de *NaBCG* se le agregan solutos en pequeñas concentraciones (que no modifican sustancialmente la densidad de la solución) tales como el  $\text{NaHCO}_3$  o  $\text{NaOH}$ .

Para hacer un estudio cuantitativo de este fenómeno y visualizar posibles diferencias, se analizan los valores que toma la zona de mezcla para cada uno de estos ensayos a los 100 s de comenzada la reacción (figura 2.20).

Si bien la zona de mezcla aumenta en función de la presión de trabajo, hay diferencias significativas con el agregado de  $\text{NaHCO}_3$  o  $\text{NaOH}$ . En la figura 2.20, se compara el valor que toma la zona de mezcla a los 100 s para todas las presiones de trabajo. Puede notarse claramente como para los valores más altos de presión, la zona de mezcla de soluciones que contienen  $\text{NaHCO}_3$  o  $\text{NaOH}$  es menor a la obtenida en ausencia de las mismas. Esta disminución difiere en el caso de un soluto u otro. Para el caso de  $\text{NaHCO}_3$ , la cupla  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  tiene un pH cercano al *pKa* del indicador, por lo que el pH varía menos (se requiere más  $\text{CO}_2$  para lograr la misma acidificación). Es decir, el  $\text{NaHCO}_3$  hace que el pH de la solución se mantenga aproximadamente constante en cierto valor (actúa como buffer), impidiendo que el indicador denote la evolución de la zona de mezcla y, a presiones de  $\text{CO}_2$  más altas, no permite distinguir la evolución de la zona de mezcla. Por otro lado, para el caso del  $\text{NaOH}$ , este consume  $\text{CO}_2$  y el frente avanza más lentamente que con *NaBCG* solo.

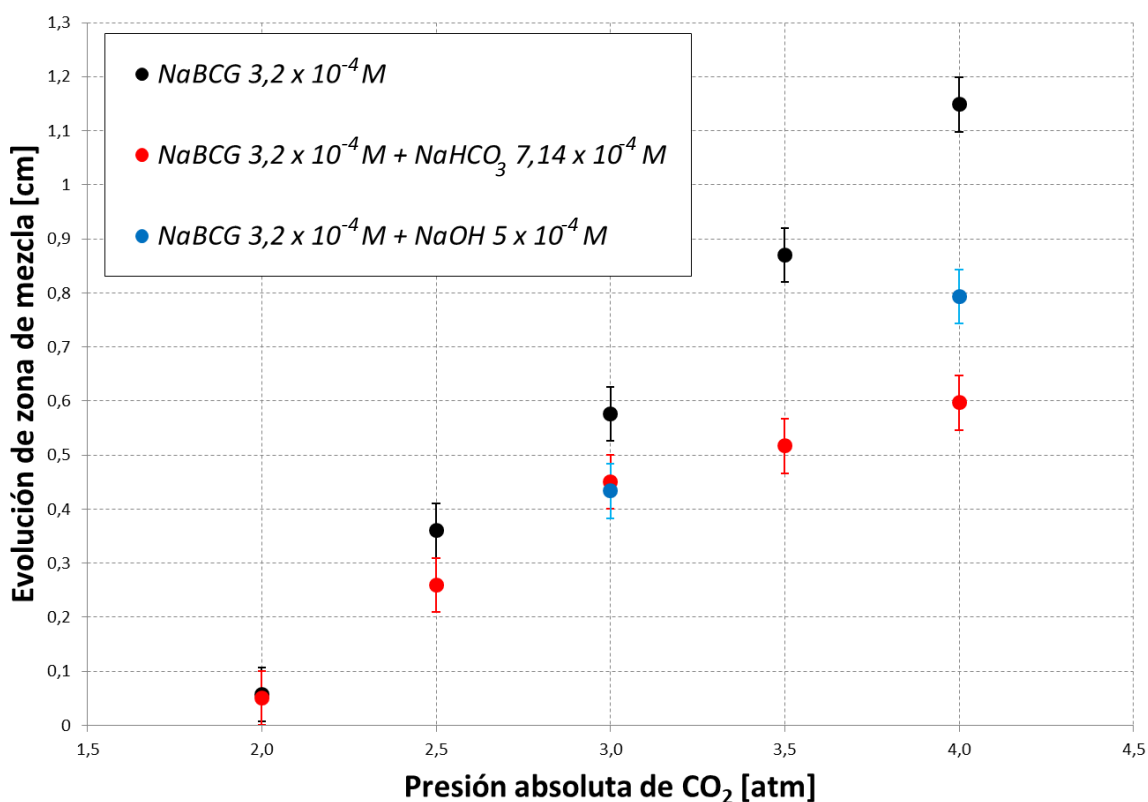


Fig. 2.20: Comparación del valor que toma la zona de mezcla a los 100 segundos para las soluciones en función de la presión absoluta de CO<sub>2</sub>. Se muestran las barras de error. Se nota como a medida que se aumenta la presión del gas, la zona de mezcla aumenta. A presiones más altas, la misma disminuye si a la solución se le agrega NaHCO<sub>3</sub> o NaOH. Mientras que la solución con NaHCO<sub>3</sub> actúa como buffer, el NaOH consume parte del CO<sub>2</sub> que haría crecer la zona de mezcla.

## 2\_4\_2: Zona de mezcla para ensayos de distinta densidad a una misma presión

Para determinar la influencia de la densidad en cuanto a la zona de mezcla de la solución se toma el valor que toma esta a los 100 s (figura 2.21). Se compara el valor en función del único valor de presión común para todos los ensayos, 3,0 atm, y se deja como referencia el valor obtenido en ausencia de sales.

El valor máximo que toma la zona de mezcla corresponde a la solución que solo tiene indicador y ninguna otra sal disuelta. Además, se nota una pequeña tendencia de la disminución de la zona de mezcla a medida que aumenta la concentración de NaCl (aumenta la densidad).

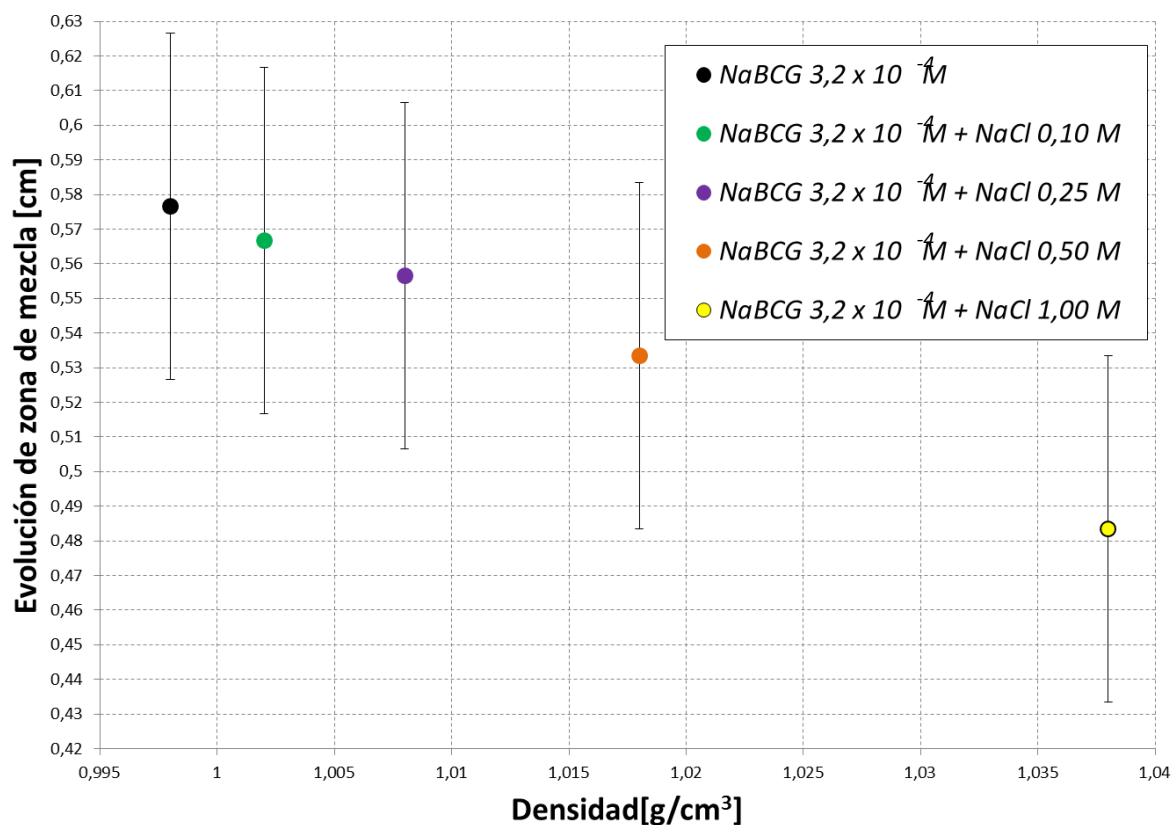


Fig. 2.21: Comparación de la zona de mezcla a los 100 segundos en función de la densidad de la solución. Todos los valores corresponden a una presión absoluta de 3,0 atm de CO<sub>2</sub>. Se muestran las barras de error. El máximo corresponde a la solución que contiene solamente NaBCG. A medida que aumenta la concentración de NaCl hay una leve tendencia a que la zona de mezcla disminuya.

### 2\_4\_3: Número de onda ( $k$ ) para ensayos de igual densidad a diferentes presiones

Respecto al número de onda a los 100 segundos de la inestabilidad, no se nota una tendencia definida como sucede con la zona de mezcla. Esto se ve en la figura 2.22, donde a 3,0 atm de presión de CO<sub>2</sub>, el  $k$  de la solución que solo contiene indicador es mayor que los otros. Pero a las 3,5 atm no sucede lo mismo, puesto que la solución que tiene NaHCO<sub>3</sub> tiene aproximadamente el mismo  $k$  promedio que en ausencia de sales. Los valores obtenidos en las mediciones con NaOH han sido iguales a los obtenidos con NaHCO<sub>3</sub> para las dos presiones coincidentes.



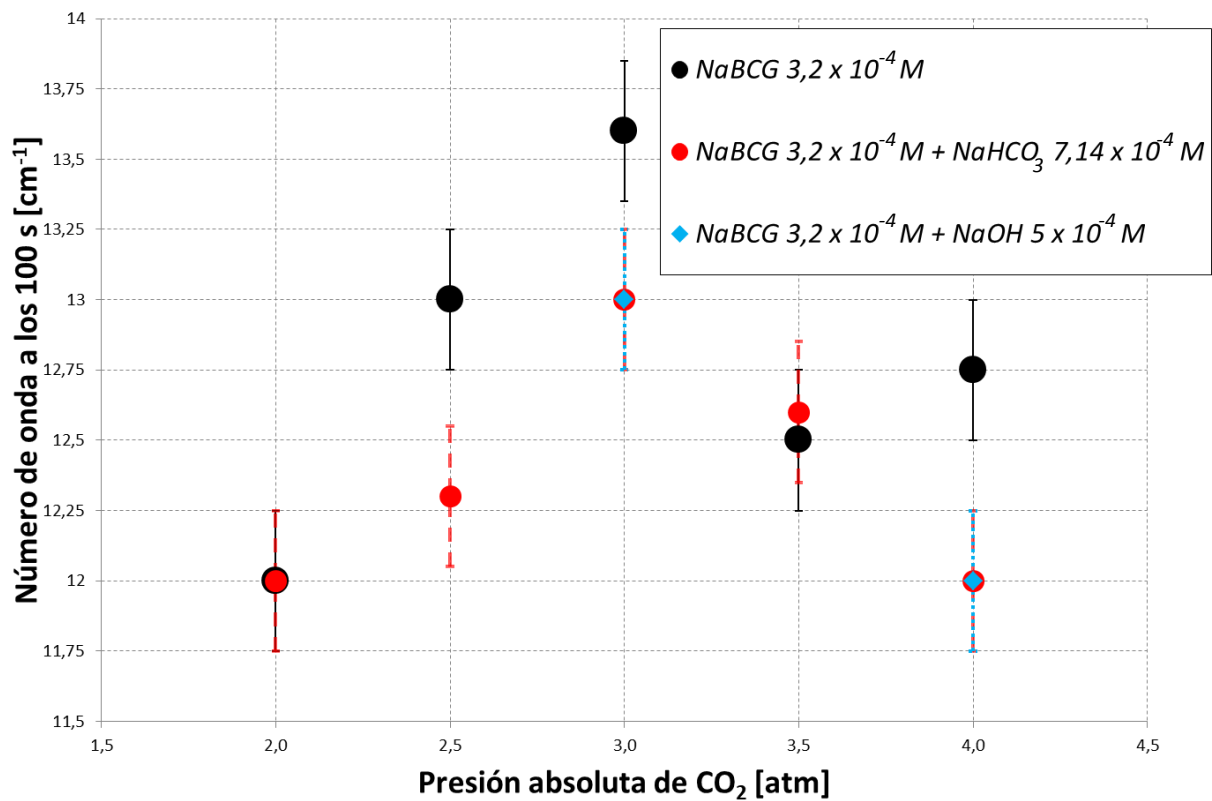


Fig. 2.22: Número de onda promedio a los 100 s para soluciones de la misma densidad. Todas las experiencias se realizan a 3,0 atm de presión absoluta de CO<sub>2</sub>. Se muestran las barras de error. El  $k$  no parece tener relación con el agregado de sales ni con la presión de trabajo.

### 2\_3\_4: Número de onda ( $k$ ) para ensayos de distinta densidad a una misma presión

Para estudiar todos los ensayos en conjunto, se vuelven a representar los valores obtenidos a 3,0 atm en función de la densidad de la solución (figura 2.23). Aquí se ve que hay una notoria disminución del  $k$  para las soluciones que contienen NaCl, teniendo los valores más bajos para las soluciones con mayor concentración de esta sal, es decir, para las soluciones más densas.

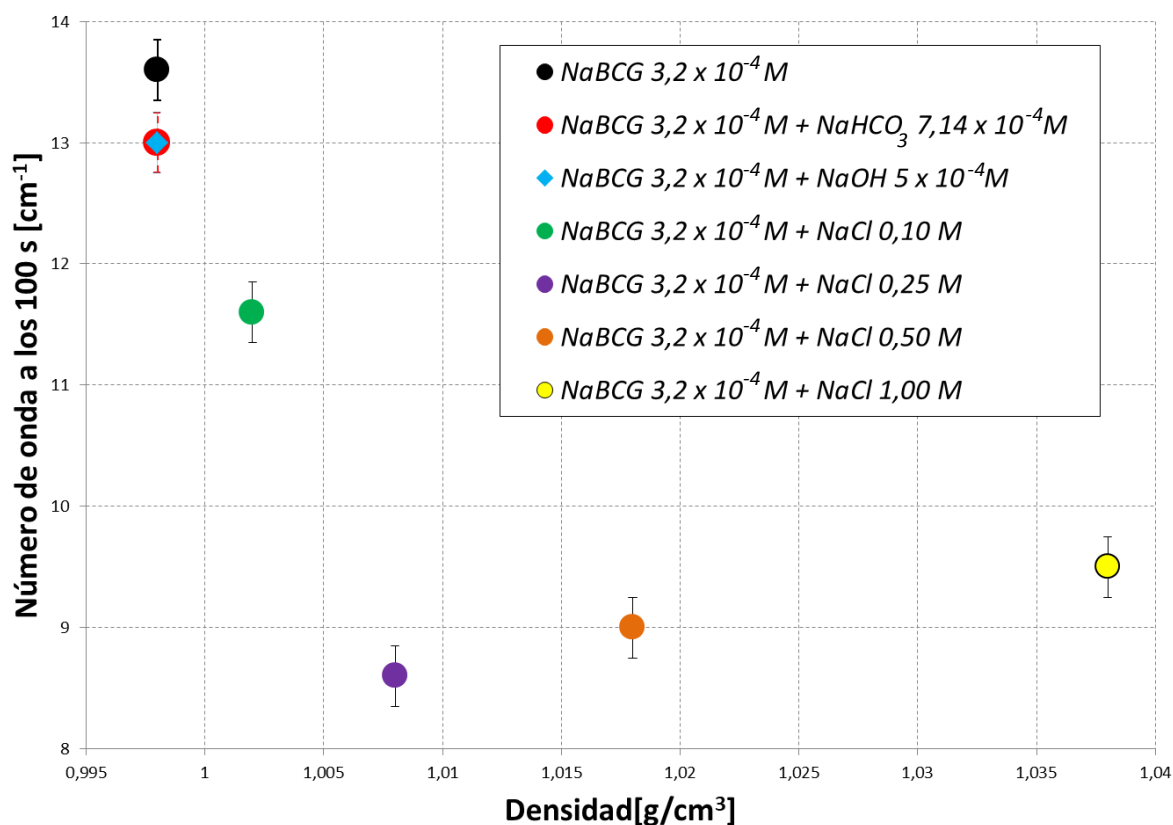


Fig. 2.23: Número de onda promedio a los 100 s para todas las soluciones en función de su densidad. Todas las experiencias se realizan a 3,0 atm de presión absoluta de  $\text{CO}_2$ . Se muestran las barras de error.

En cuanto al número de onda, no se observa una variación considerable en presencia de  $\text{NaHCO}_3$  o  $\text{NaOH}$ , aunque si una leve disminución a medida que aumenta la densidad del líquido, tal el caso de las soluciones con diferentes concentraciones de  $\text{NaCl}$ . Esto se debe a que al aumentar la densidad las inestabilidades se desarrollan más tarde y por ende la difusión transversal a los dedos actúa como estabilizante del sistema reduciendo el número de onda.

## 2\_4: CONCLUSIONES

Se ha podido comprobar experimentalmente a medida que aumenta la presión parcial del gas, la zona de mezcla aumenta. Esta tendencia se observa para soluciones con o sin sales disueltas. El agregado de sales tales como  $\text{NaHCO}_3$  o  $\text{NaOH}$  en concentraciones pequeñas (que no modifican significativamente la densidad de la solución), reducen la zona de mezcla en comparación con soluciones sin estas sales. Los efectos que hacen que la misma disminuya son distintos. Mientras que el agregado de  $\text{NaHCO}_3$  a la solución hace que se forme un buffer

y por ende no pueda distinguirse los cambios en el pH, la adición de NaOH consume parte del  $\text{CO}_2$  que sería utilizado para aumentar la zona de mezcla.

El agregado de NaCl en distintas concentraciones genera una leve tendencia a disminuir la zona de mezcla en función del aumento de densidad de la solución.

Respecto al número de onda de la inestabilidad, no se encuentra una relación estrecha entre las presiones parciales del gas, el agregado de  $\text{NaHCO}_3$  o NaOH y el aumento o disminución del  $k$ . Se pudo observar una leve disminución del número de onda a medida que aumenta la densidad de la solución (con el agregado de NaCl). Se atribuye esta leve reducción del número de onda debido al efecto de la difusión transversal a los dedos



## **CAPÍTULO 3: ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA INESTABILIDAD DE $R-T$ MODIFICADA POR LA FORMACIÓN DE PRECIPITADO**

En este capítulo se presenta el estudio del efecto que produce la formación de precipitado en el desarrollo de la inestabilidad hidrodinámica de Rayleigh–Taylor ( $R-T$ ). La inestabilidad es producida por la disolución de un gas en solución acuosa, debido al aumento local de la densidad y, al mismo tiempo, el gas reacciona con los componentes de la solución y produce precipitado. En este caso, el precipitado es carbonato de bario ( $BaCO_3$ ), obtenido de la reacción de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) con cloruro de bario ( $BaCl_2$ ) presente en la solución acuosa alcalina. La disolución de  $CO_2$  (g) aumenta la densidad local de la fase acuosa, desencadenando la inestabilidad y la formación de  $BaCO_3$ . Estas partículas de  $BaCO_3$  se utilizan como trazadoras mediante la técnica de *PIV* para visualizar las líneas de corriente generadas y obtener la velocidad de ese movimiento. Se realiza un análisis del régimen no lineal, con y sin precipitado.

## ***3\_1: FORMACIÓN DE PRECIPITADO EN INESTABILIDAD DE R-T***

Las inestabilidades pueden verse afectadas no solo por diferentes procesos químicos y físicos, sino también por la heterogeneidad del medio poroso. La comprensión de los procesos de convección por disolución en presencia de reacciones con formación de precipitado es un campo emergente que está ganando importancia. En particular, el papel de las reacciones en procesos como el secuestro geológico de CO<sub>2</sub> antropogénico está empezando a ser reconocido a través de varios mecanismos de captura de CO<sub>2</sub>, donde se produce la disolución de CO<sub>2</sub> afectando al proceso de formación de minerales carbonatados in situ. Por otro lado, el patrón de inestabilidad debido al aumento de densidad, traído por la propia disolución de CO<sub>2</sub>, es un hecho establecido en la literatura (Loodts et al., 2014; Loodts et al., 2015; Elenius et al., 2006; Riaz et al., 2006).

En la naturaleza, el mayor secuestro de CO<sub>2</sub> se produce en los océanos. En estos procesos además suceden fenómenos vinculados a la formación/disolución de sólidos, tales como el carbonato de calcio y otros que son poco solubles en agua. Es decir, se pueden distinguir dos fenómenos: por un lado, el CO<sub>2</sub> se disuelve en agua, aumentando su densidad, lo que genera la inestabilidad y, por otro lado, si el pH lo permite, contribuye a formar los carbonatos poco solubles.

El CO<sub>2</sub> es un gas soluble y reacciona con el agua. Una vez que entra en la fase acuosa, se produce un aumento de la densidad local en la interfase gas-líquido debido a la disolución del gas. Además, como el CO<sub>2</sub> es un ácido débil, se producen reacciones ácido-base con el agua obteniendo HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (anión bicarbonato) y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (anión carbonato), incrementando la disolución del gas y acidificando el medio. Si inicialmente el pH del agua es levemente alcalino, esto permite lograr una mayor disolución del CO<sub>2</sub> y a su vez tener en solución mayor cantidad de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, cuestión indispensable para que se pueda formar precipitado. Si la fase acuosa es alcalina, se obtiene una mayor disolución de CO<sub>2</sub> y más CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en la solución, como se puede ver en el diagrama de distribución de especies de la figura I\_14, originando condiciones más favorables para la precipitación de carbonatos ligeramente solubles como CaCO<sub>3</sub> o BaCO<sub>3</sub>. La formación de carbonatos disminuye la concentración del dióxido de carbono de la fase líquida y tal reacción atenúa el movimiento convectivo.

Trabajos previos citados en la introducción de esta tesis, remarcan el interés para entender el efecto de las reacciones de precipitación durante los desplazamientos de fluidos en medios porosos en el contexto de las técnicas de secuestro de CO<sub>2</sub>. Los fenómenos de mineralización producidos por la inyección de CO<sub>2</sub> en medios porosos pueden producir reacciones de precipitación (para producir carbonatos insolubles, por ejemplo) lo cual es un hecho prometedor en vista de un almacenamiento permanente seguro de CO<sub>2</sub> en los distintos estratos geológicos. Por lo tanto, comprender las condiciones en que los precipitados afectan la estabilidad de la difusión del CO<sub>2</sub> es particularmente importante. Se han reportado estudios sobre la formación de precipitado en una celda de Hele-Shaw en posición horizontal (Nagastu et al., 2014). La formación de CaCO<sub>3</sub> en medios porosos por generación in situ de reactivos fue informada por diferentes autores (Redden et al., 2014). En los sistemas complejos naturales y de ingeniería, la importancia relativa de los subprocesos individuales no pueden evaluarse completamente sin considerarlos como parte de procesos dinámicos en el trabajo, en los que el tiempo individual y los procesos dependientes del espacio están plenamente vinculados. En este sentido, los fenómenos de crecimiento en fase sólida y precipitado se relacionan con diferentes procesos físicos, en disciplinas tan diversas como el transporte de aerosoles atmosféricos, la formación de minerales en suelos y otros medios porosos, los mecanismos de transporte y deposición de nanopartículas, la formación e inhibición de incrustaciones industriales.

Al inyectar CO<sub>2</sub> en un medio poroso o celda de Hele-Shaw, el gas se disuelve en la capa superior de la fase acuosa, lo que genera que esta capa se vuelva más densa y desencadena la inestabilidad, como se explicita en la introducción.

Si la fase acuosa es una solución que contiene BaCl<sub>2</sub> y NaOH, se obtiene BaCO<sub>3</sub> (sólido) que precipita de acuerdo con la siguiente ecuación:



En trabajos anteriores del grupo de investigación se estudiaron los frentes de la inestabilidad ácido-base tanto experimental como numéricamente (Kuster et al., 2011; Outeda et al., 2013), cuando una solución acuosa de un ácido fuerte se coloca por encima de una solución acuosa más densa usando un indicador de pH, sometido a un campo gravitatorio.

En los ensayos realizados que se presentan en este capítulo se utiliza el CO<sub>2</sub>, un ácido débil, para dar lugar a la precipitación de carbonatos. La reacción de neutralización entre el ácido y el NaOH, así como sus respectivas difusiones, modifican el perfil de densidades, inicialmente

estable, y desencadena movimientos convectivos tanto por encima como por debajo de la interfase (Kuster et al., 2011). En el trabajo realizado por Outeda et al. (2013) se determina que el indicador afecta el comienzo del desarrollo de la inestabilidad (el régimen lineal) pero su contribución es despreciable a tiempos más largos (régimen no lineal).

En este capítulo, se examina la inestabilidad impulsada por la disolución de  $\text{CO}_2$  en una solución alcalina. La solución a estudiar contiene cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) disuelto, para que se forme el precipitado carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ). Fijando las concentraciones de los reactivos, se somete el sistema a una presión estipulada del gas. Se estudian los avances de la inestabilidad en las diferentes condiciones, con y sin precipitado, para determinar el efecto que generan estas partículas en el sistema. Por otro lado, mediante la técnica de *PIV* (Velocimetría de Imagen de Partículas), se visualizan las líneas de corriente trazadas por el precipitado para determinar el efecto en relación al avance de la inestabilidad.

## **3\_2: EQUIPO EXPERIMENTAL**

En estos ensayos existen básicamente dos aspectos a estudiar: por un lado, la disolución de  $\text{CO}_2$  y, por el otro, la formación de precipitado. Por ello, es que el objetivo principal del armado del dispositivo consiste en obtener un sistema que sea capaz de visualizar en simultáneo y con el mayor contraste posible ambos fenómenos. Luego de diferentes pruebas y distintas opciones, se determina que para la visualización del precipitado la mejor opción es colocar un fondo negro detrás de la celda de Hele-Shaw e iluminarla con los leds anteriormente nombrados. En cuanto a la visualización de la disolución de  $\text{CO}_2$ , se utiliza nuevamente el indicador de pH (*NaBCG*) y se agrega iluminación trasera, al igual que los ensayos desarrollados en el capítulo anterior.

Perfectamente observados ambos fenómenos por separado, se determina que para observar ambos simultáneamente en el mismo experimento, se deben combinar ambas configuraciones: media celda con un fondo negro, para observar el precipitado, y fondo blanco para la otra mitad, para ver la variación de color del indicador.

La configuración experimental se compone de una celda de Hele-Shaw orientada verticalmente especialmente diseñada para trabajar con gases a diferentes presiones. Se utiliza la celda de Hele-Shaw descrita en el capítulo 2 y sal sódica de verde bromocresol (*NaBCG*) como indicador de pH para visualizar la inestabilidad producida por la disolución de  $\text{CO}_2$ . Todos los ensayos se realizan a temperatura ambiente (21 °C).



A diferencia de lo desarrollado en el capítulo 2, en este tipo de reacciones sucede además la formación de precipitado, lo que implica rediseñar en ciertos aspectos el dispositivo experimental para la obtención de imágenes. Por un lado, se acondiciona el sistema, agregando un tubo negro entre la cámara y la celda, logrando así tener la menor cantidad de pérdida de luz. El mismo tiene un largo de 36 cm y 12 cm de diámetro, y se pinta de negro para evitar reflexiones de luz indeseadas en la celda. Además, se le coloca una tapa en el extremo que se une a la cámara, a la cual se le recorta un círculo de 8 cm de diámetro, centrado en el centro de la celda. Este corte hace las veces de ventana en la cual se observa el desarrollo de la inestabilidad y determina la zona de análisis. Estas partes que componen el dispositivo y el mismo en su conjunto, pueden verse en la figura 3.1.

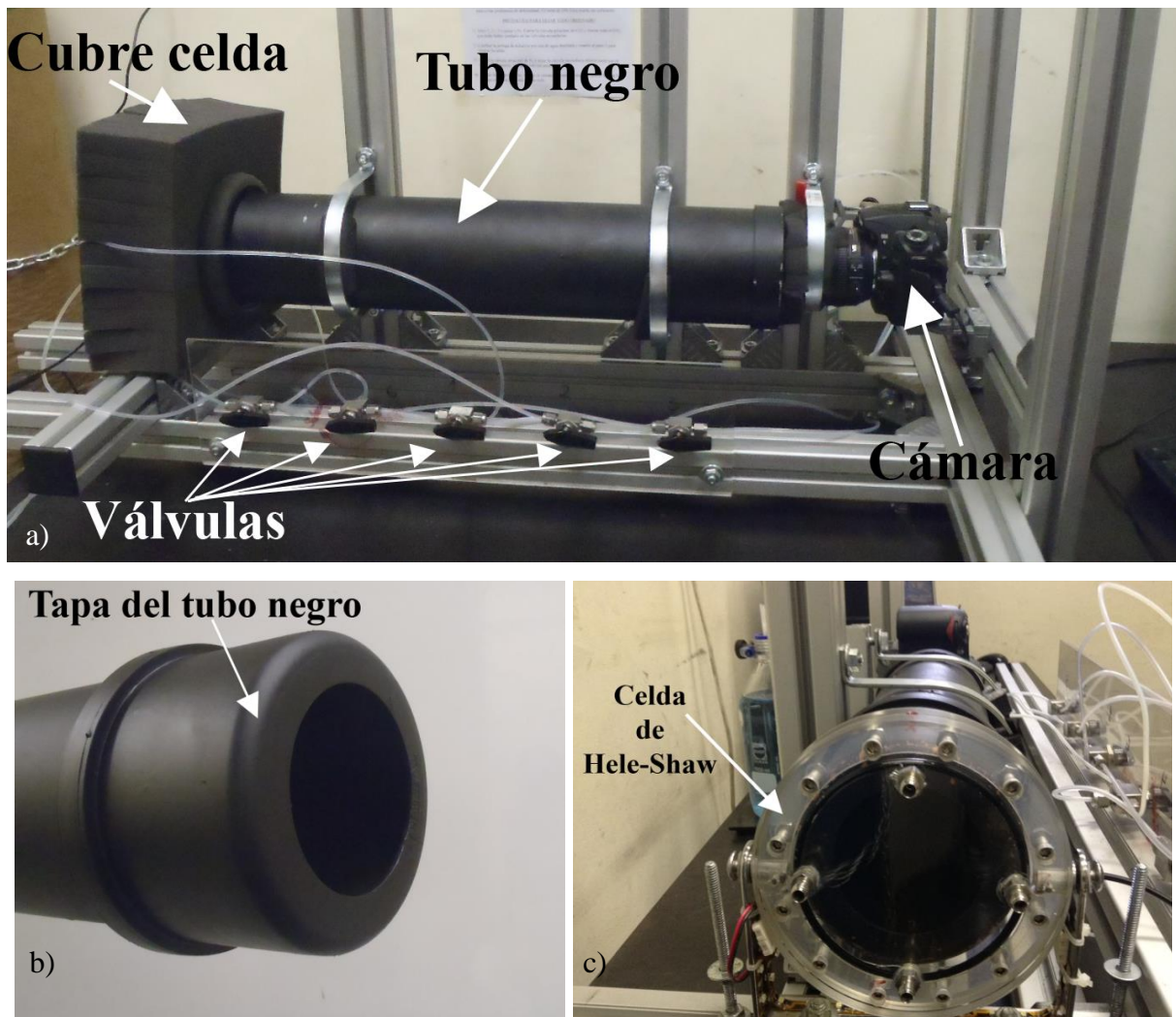


Fig. 3.1: a) Tubo de 36 cm de largo por 12 cm de diámetro ubicado entre la celda de Hele-Shaw y la cámara de fotos. Puede verse además que se agrega una cobertura oscura a la celda, para evitar la entrada o salida de luz del sistema. b) Tapa de tubo negro. Puede verse la abertura de 8 cm de diámetro que se coloca frente a la celda de Hele-Shaw. c) Vista trasera de la celda de Hele-Shaw.

Otra cuestión a tener en cuenta en este tipo de reacciones y que surge a partir de las primeras pruebas, es lo vinculado a la iluminación de la celda. La correcta iluminación de la celda es crucial para visualizar la reacción ácido–base y la formación de precipitado. Por esta cuestión, se coloca alrededor de la celda de Hele-Shaw una doble arreglo de luces leds blancas, cuya finalidad es resaltar aún más las partículas que se van formando en la solución a medida que el  $\text{CO}_2$  se disuelve y se forma el precipitado. Se puede ver en la figura 3.2 el proceso de acondicionamiento del sistema de luces leds.

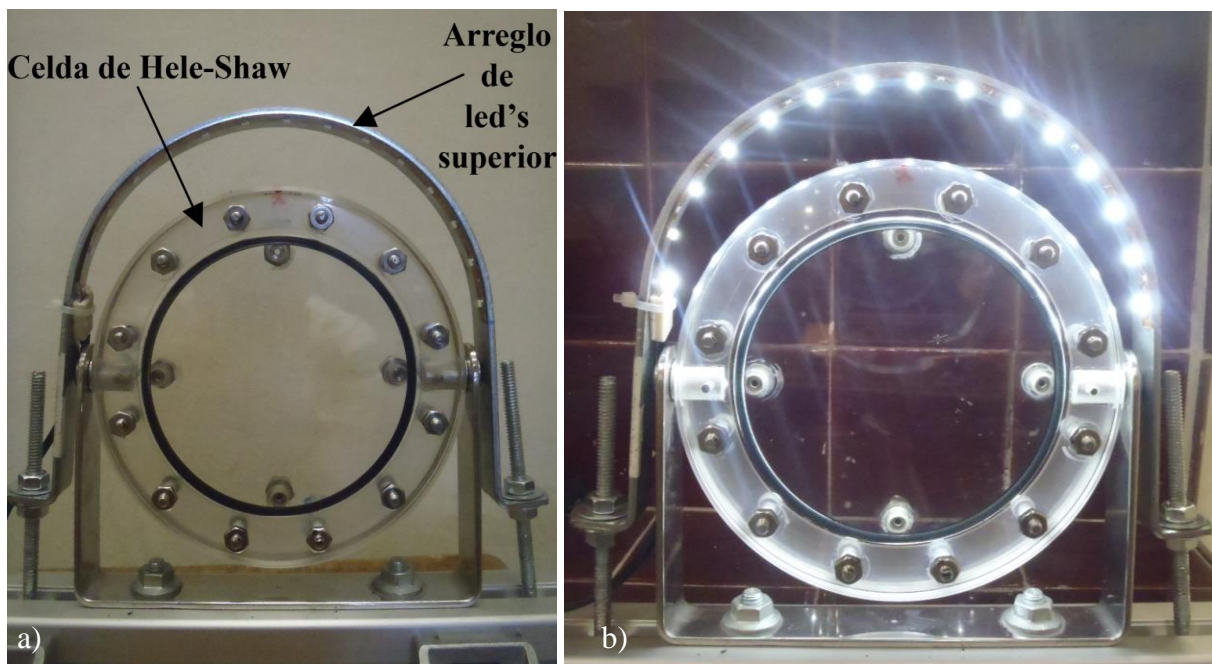


Fig. 3.2: a) Arreglo de leds de color blanco colocados alrededor de la celda de Hele-Shaw para una mejor visualización del precipitado. b) Sistema con luces encendidas.

En la figura 3.3 se muestra un esquema de cada uno de los sistemas, junto con una imagen real de la celda y un ejemplo de las imágenes que se obtienen con cada uno. Cabe destacar que estas imágenes son las que luego son tratadas para tener mejor contraste.


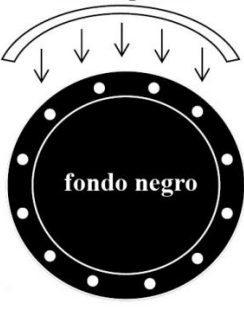
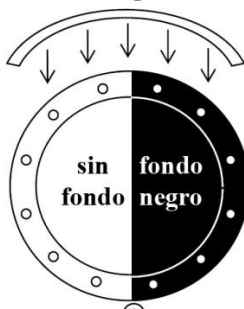





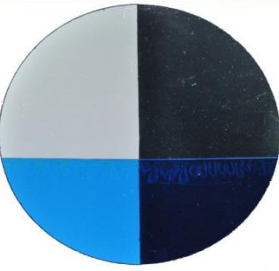
Fenómeno a observar	Reacción Ácido-Base	Formación de Precipitado	Ambos fenómenos
<b>E S Q U E M A</b>	<p>Sin luz superior</p>  <p>sin fondo</p> <p>Luz trasera</p>	<p>Luz superior</p>  <p>fondo negro</p>	<p>Luz superior</p>  <p>sin fondo fondo negro</p> <p>Luz trasera</p>
<b>C E L D A</b>			
<b>I M A G E N</b>			

Fig. 3.3: Configuración de celda e iluminación establecida para la observación de los diferentes fenómenos. La observación de la reacción ácido-base es mediante cambios en el indicador de pH: iluminación posterior y sin fondo. La observación del fenómeno de formación de precipitado es con fondo negro e iluminación superior. Y, combinando ambos sistemas, es posible la visualización simultánea de la formación de precipitado y variación del color del indicador de pH.

En la figura 3.4 se pueden observar diferentes fotografías del dispositivo experimental diseñado para este tipo de experiencias. Se puede ver cómo queda iluminada la celda de Hele-Shaw, el tubo negro colocado entre esta y la cámara fotográfica y las diferentes válvulas que se utilizan para manejar la entrada y salidas de fluidos.

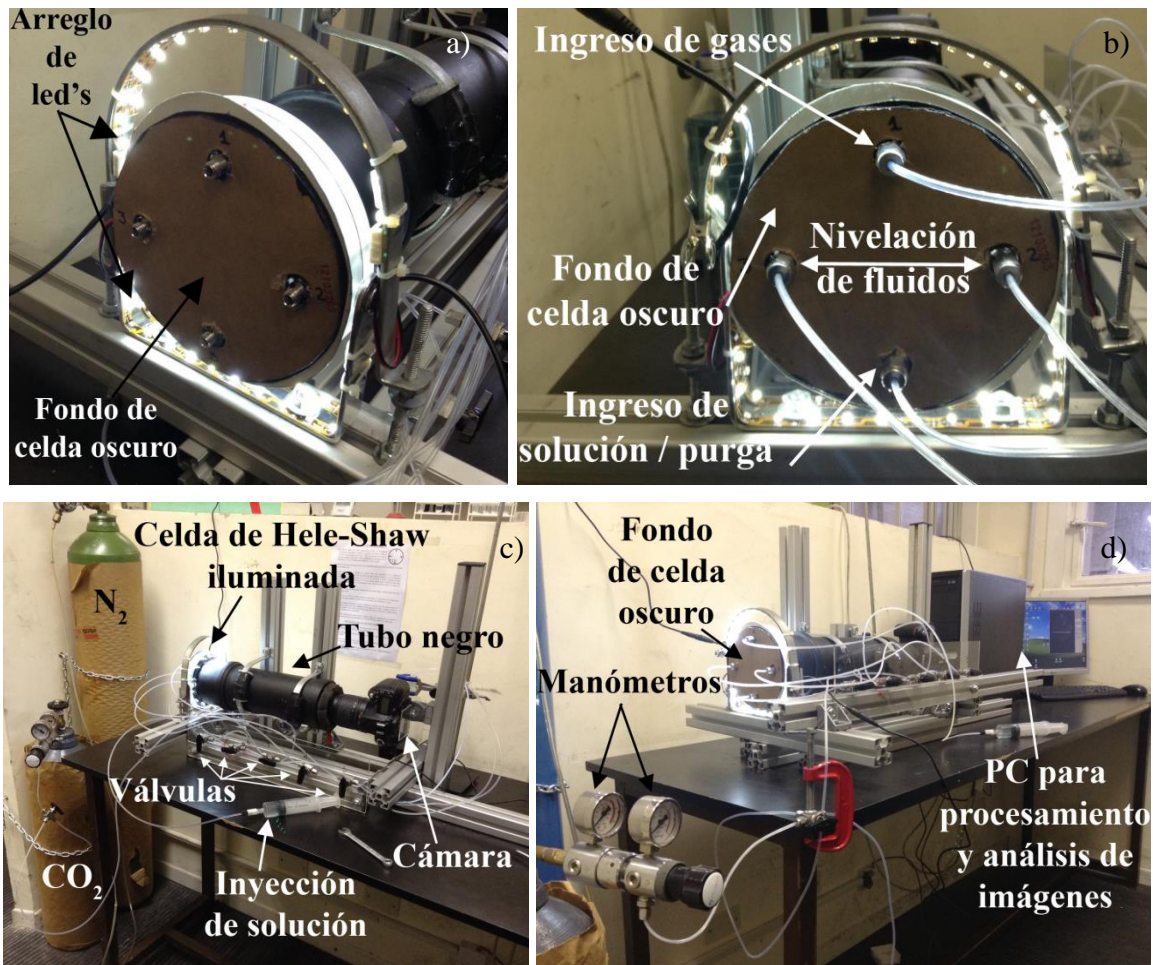


Fig. 3.4: a) y b) Celda de Hele-Shaw iluminada y con fondo negro, acondicionada para observar la formación de partículas. c) y d) Configuración experimental acondicionada para comenzar con los ensayos. Este dispositivo puede compararse con el de la figura 2.4, el cual estudia un sistema donde no se forma precipitado.

### 3\_3: ANÁLISIS DE IMÁGENES

Todos los ensayos se registran con una cámara digital Nikon D90 (3072 x 2304 píxeles). Se utiliza el programa Camera Control Pro 2 para el almacenamiento de las fotografías y control de la cámara. Las imágenes, obtenidas cada 2 s, son almacenadas y analizadas. Para su análisis, se desarrolla una interfaz con el programa MatLab©.

En cuanto al tratamiento de las imágenes de los ensayos en los cuales se forma precipitado: se toma la imagen correspondiente al inicio de la experiencia ( $t = 0$  s) y se le resta a todas las imágenes posteriores. Es decir, lo que se hace es restar el fondo, logrando obtener de esta manera solo la imagen del fenómeno en estudio y eliminando todos los elementos ajenos al mismo, como ser bordes de la celda, sistemas de inyección, etc. Una vez obtenida esta imagen

más limpia de impurezas, esta se suma así misma (dos o tres veces) para lograr el contraste deseado. En la figura 3,5 se presenta un ejemplo de la secuencia de transformaciones que sufre la imagen original. Luego, a estas imágenes se les recorta una zona específica en la cual se realizan los análisis.

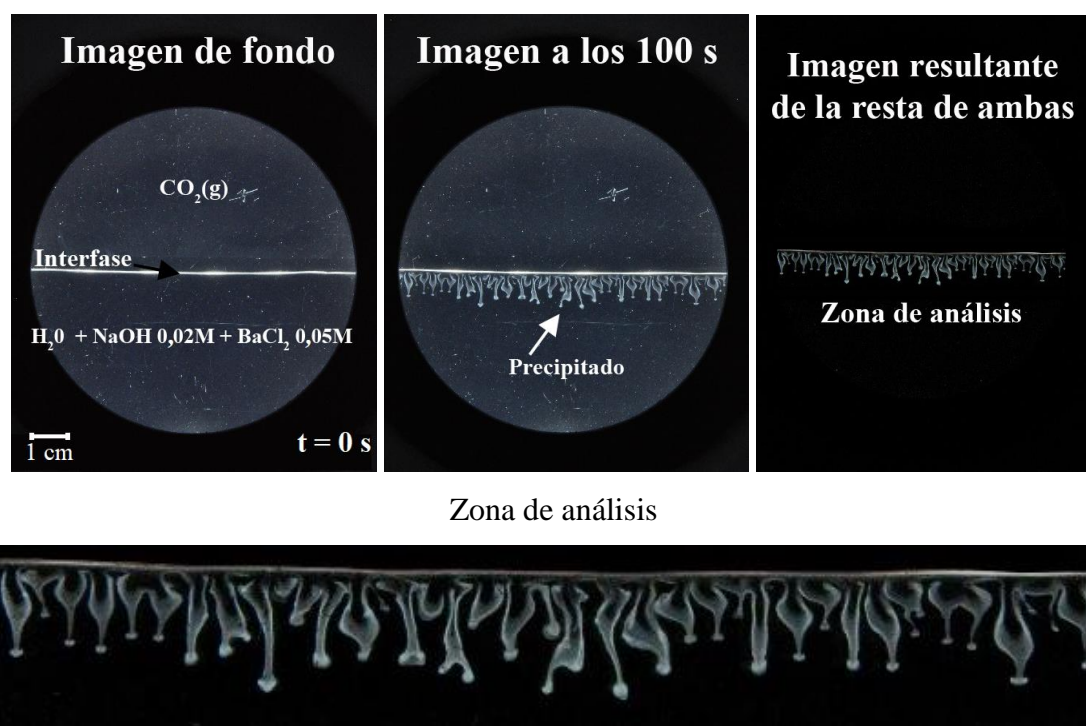


Fig. 3.5: Ejemplo del tratamiento de imágenes aplicado a las experiencias en las cuales se forma precipitado. Solución de NaOH 0,02M y BaCl<sub>2</sub> 0,05M a 2,5 atm.

En cuanto a las experiencias realizadas cuando no se forma precipitado, las imágenes obtenidas fueron tratadas dividiéndolas en los canales RGB, eligiendo el canal con mayor contraste para observar los dedos y diferenciarlos del fondo. En la figura 3.6 se muestra un ejemplo donde puede distinguirse que el mejor contraste de colores se da en el canal azul. Esta parte del tratamiento es igual al utilizado en el capítulo anterior, donde se estudia una reacción que no produce precipitado.

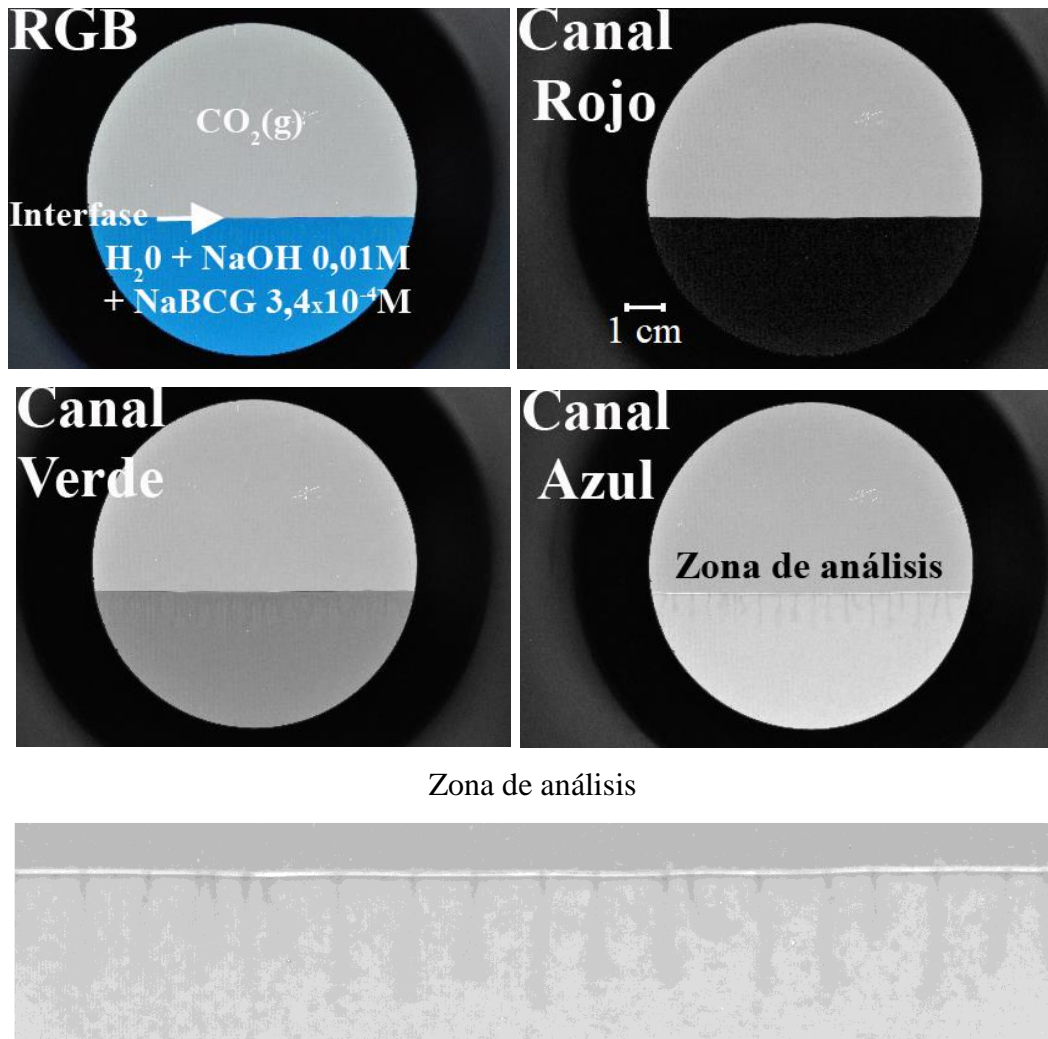
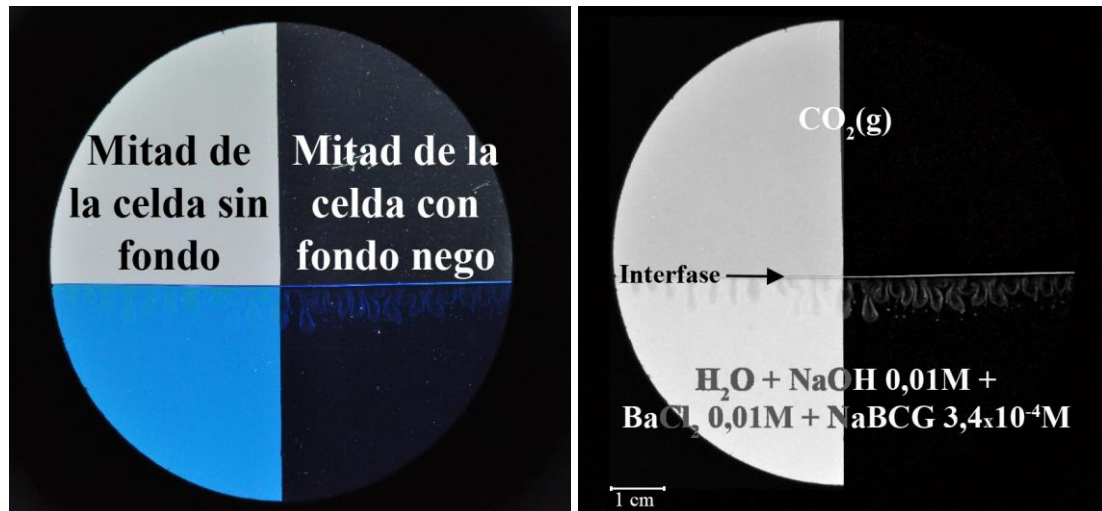


Fig. 3.6: Ejemplo del tratamiento de imágenes aplicado a las experiencias en las cuales no se forma precipitado. El mejor contraste se logra en el canal Azul. Solución de NaOH 0,01 M y NaBCG  $3,4 \times 10^{-4}$  M a 2,5 atm.

La combinación de las técnicas presentadas en las figuras 3.5 y 3.6, es la que se utiliza para analizar las experiencias donde se observan en simultáneo ambos fenómenos. La figura 3.7 presenta que con un fondo negro que cubre solo la mitad de la celda y una correcta iluminación, es posible distinguir perfectamente ambos fenómenos.



Zona de análisis

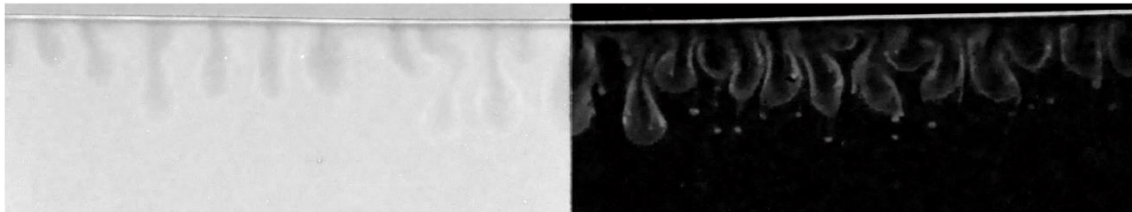


Fig. 3.7: Ejemplo del tratamiento de imágenes aplicado a las experiencias en las cuales se observa en simultáneo la disolución de  $\text{CO}_2$  y la formación de precipitado. Solución de  $\text{NaOH}$  0,01 M,  $\text{BaCl}_2$  0,01 M y  $\text{NaBCG}$   $3,4 \times 10^{-4}$  a 2,5 atm.

### 3\_3\_1: Análisis con PIV

La técnica de velocimetría por análisis de imágenes de partículas, conocida como *PIV* (Particle Image Velocimetry), es un método de medición muy utilizado en dinámica de fluidos. La misma permite obtener el campo de velocidades de partículas en un plano del fluido. Para ello, se registran las imágenes de las partículas trazadoras en dos instantes separados por un intervalo de tiempo preseleccionado. La medida de la distancia de separación entre las dos imágenes de cada partícula proporciona el desplazamiento recorrido por la partícula durante dicho intervalo de tiempo. Entonces, la velocidad del flujo se obtiene como cociente entre el desplazamiento medido y el intervalo de tiempo seleccionado. Comúnmente, se siembran partículas al sistema pero en este caso, las partículas trazadoras son generadas por el mismo sistema (el precipitado). Para determinar la velocidad de estas partículas trazadoras, se debe iluminar correctamente el plano a investigar.

En la figura 3.8, puede observarse el principio de funcionamiento de la técnica aplicado al sistema de estudio. Con los datos de escala espacial y de tiempo transcurrido entre fotografía

y fotografía, es posible determinar los valores dimensionales de las velocidades de las partículas. Una manera de presentar en simultáneo el ensayo con sus respectivas líneas de corriente, es seleccionar una de las imágenes y sobreponerles las líneas dadas por *PIV* (figura 3.9).

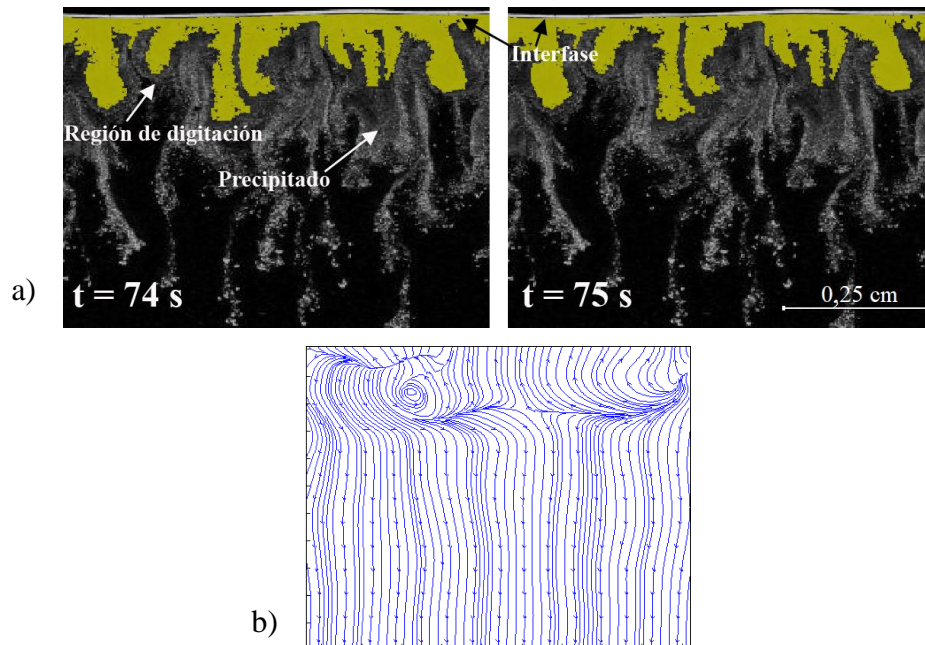


Fig. 3.8: a) Evolución del sistema en dos fotografías correspondientes a los 74 s y 75 s. Se colorea la región de digitación para una mejor observación de los datos. b) Líneas de corriente obtenidas al analizar el movimiento de partículas entre un instante y el otro.

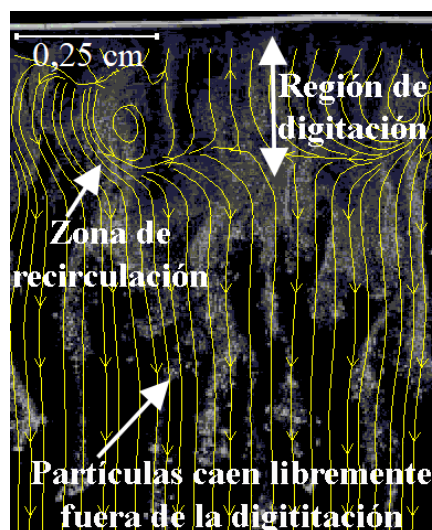


Fig. 3.9: Otra manera de visualizar las líneas de corriente es sobreponiéndolas una de las dos fotografías.



### 3\_4: RESULTADOS

En este capítulo se analiza la inestabilidad producida por la disolución de  $\text{CO}_2$  (a presión fija) en una solución alcalina que contiene  $\text{BaCl}_2$ . La figura 3.10 muestra un ejemplo del desarrollo de la inestabilidad visualizada por la formación de precipitado de  $\text{BaCO}_3$  en diversos momentos. A medida que el gas se disuelve, aumenta la densidad local en la interfase, provocando la inestabilidad y reaccionando con los componentes de la solución. Como en solución hay  $\text{BaCl}_2$  presente, se observa inicialmente la formación de una fina capa de precipitado en la interfase. Durante el desarrollo temprano de la inestabilidad, las partículas de precipitado siguen el patrón de digitación, tomando la forma del frente de digitación. A medida que el tiempo evoluciona, muchas partículas crecen y caen libremente, creando corrientes convectivas de precipitado.

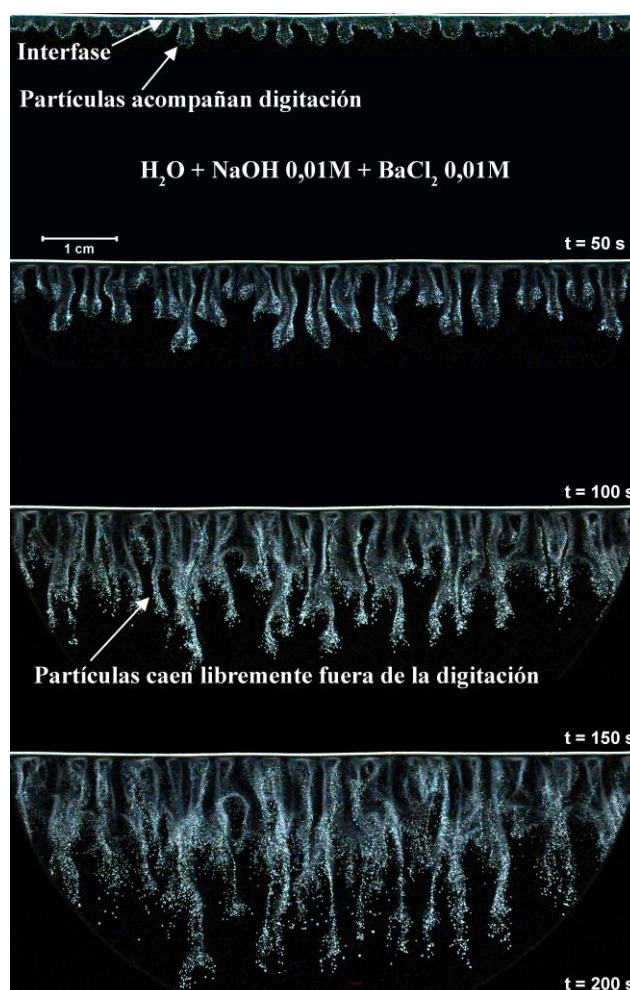


Fig. 3.10: Desarrollo de la inestabilidad y formación de precipitado de  $\text{BaCO}_3$  a diferentes tiempos, causados por la disolución de  $\text{CO}_2$  (g) a 2,5 atm en una solución acuosa que contiene  $\text{NaOH}$  (0,01 M) y  $\text{BaCl}_2$  (0,01 M).

En la figura 3.11 se muestra la digitación por diferencia de densidad obtenida sin formación de precipitado (cuando se inyecta  $\text{CO}_2$  en la celda que no contiene  $\text{BaCl}_2$ ), es decir, que es posible observar el desarrollo de la misma usando un indicador de pH (*NaBCG*).

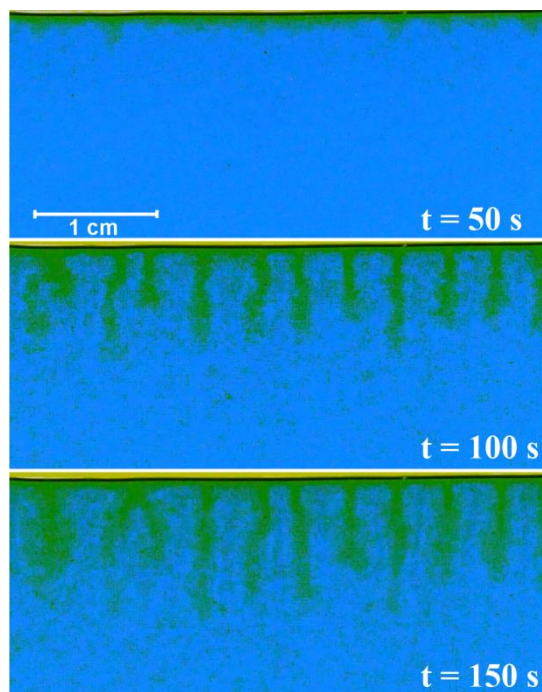


Fig. 3.11: Luego del tratamiento de imágenes, observamos el desarrollo de la inestabilidad a diferentes tiempos, inducida por la disolución de  $\text{CO}_2$  (g) a 2,5 atm en una solución acuosa. El tratamiento es el presentado en la figura 3.6, solo que se colorea para una mejor visualización. La región amarilla corresponde a la forma ácida del indicador, mientras que la región azul corresponde a la forma básica del mismo. Solución de *NaBCG* ( $3,2 \times 10^{-4}$  M) y NaOH 0,01 M.

En la figura 3.12 se muestra una combinación de ambas técnicas de visualización utilizadas en el ensayo con formación de precipitado. El objetivo de esto es observar simultáneamente el precipitado y la variación del pH. Se ve que se obtiene el mismo patrón y que es efectiva la utilización del indicador, lo que hace posible que se pueda comparar la zona de mezcla de estos ensayos con aquellos en los cuales no se forma precipitado.

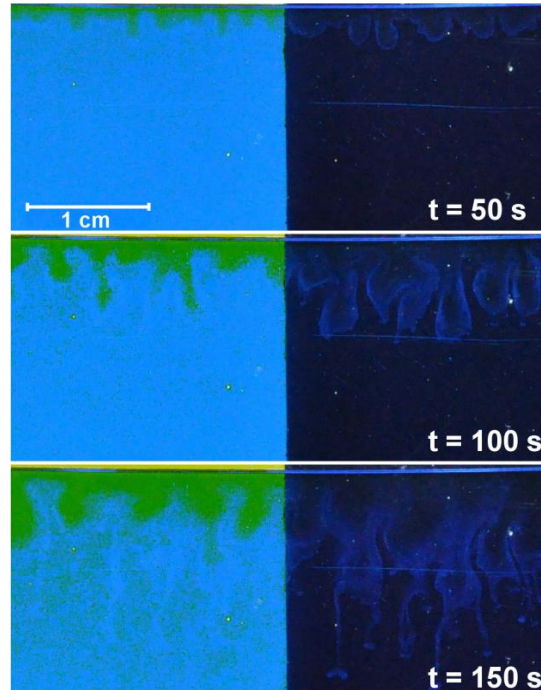


Fig. 3.12: Visualización simultánea de cambios de pH y precipitación de  $\text{BaCO}_3$ . Solución de  $\text{NaBCG}$  ( $3,2 \times 10^{-4}$  M),  $\text{NaOH}$  (0,01 M) y  $\text{BaCl}_2$  (0,01 M).

El mecanismo de evolución de la zona de mezcla en ensayos con formación de precipitado puede ser explicado de la siguiente manera: el gas se disuelve y aumenta la densidad local de la interfase. Además, se percibe la formación de una capa delgada de precipitado que se forma en esta misma interfase. El  $\text{CO}_2$  disuelto produce el aumento de la densidad local y crea el frente de reacción necesario para desencadenar la inestabilidad. En el comienzo del desarrollo de la inestabilidad es posible observar que la formación de precipitado acompaña a los dedos producidos por la diferencia de densidad originada por la disolución del  $\text{CO}_2$  gaseoso (figura 3.10). En estos momentos, las partículas dibujan el contorno de la digitación pudiendo ser utilizados como trazadores. Durante los primeros instantes del ensayo, el precipitado adquiere claramente la forma del frente de la digitación pero, a medida que transcurre el tiempo, las partículas van creciendo y se desprenden, cayendo libremente y formando corrientes convectivas de precipitado. En las figura 3.12 se puede observar que el patrón formado por el precipitado, inicialmente, coincide con el formado con el indicador coloreado. A medida que las partículas aumentan su tamaño, su velocidad de caída supera a la velocidad de avance de la digitación, formando corrientes convectivas hacia el seno de la solución. A las mismas se les aplica la técnica de *PIV* para obtener las velocidades y las líneas de corriente que dan información del movimiento convectivo dentro de la celda. Estas corrientes convectivas se

pueden observar en las figuras 3.8 y 3.9, donde se utiliza a las partículas formadas como trazadoras.

Por otra parte, se ve que las partículas que se forman en el contorno de los dedos (donde se produce la reacción ácido-base), van describiendo líneas de corriente dentro de los mismos. Estas partículas van creciendo en volumen hasta llegar a un valor crítico que hace que descendan más rápido que el extremo del dedo donde fueron originados, creando líneas de corriente por el centro del dedo y por sus laterales. El campo de velocidades dado en la figura 3.13.a coincide con los resultados numéricos reportados por Pau et al. (2010). El movimiento descrito por las partículas en el seno de los dedos se muestra en la figura 3.13.b.

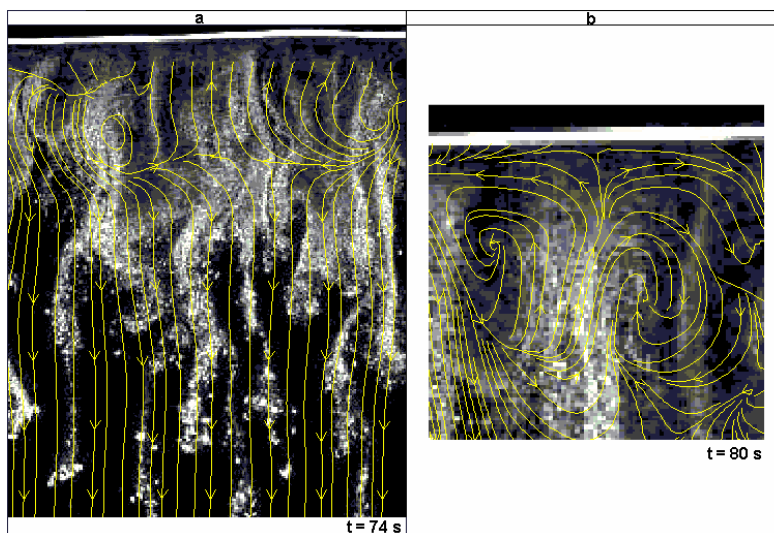


Fig. 3.13: (a) Visualización de las líneas de corriente (amarillo) utilizando partículas  $\text{BaCO}_3$  como trazadores mediante la técnica de PIV. El precipitado se produce por disolución de  $\text{CO}_2$  en una solución de  $\text{NaOH}$  (0,01 M) y  $\text{BaCl}_2$  (0,01 M) a  $t = 74$  s (el campo de visión es 0,73 cm x 0,59 cm). (b) Detalle del patrón de movimiento de las partículas (líneas de corriente) dentro de un dedo en  $t = 80$  s (el campo de visión es 0,27 cm x 0,27 cm).

Mediante el uso de la técnica *PIV* se determina que la velocidad promedio de las partículas, una vez que abandonan los dedos es de  $81 \pm 10 \mu\text{m/s}$ , mientras que la velocidad promedio de las partículas que se encuentran en el interior de ellos es de  $47 \pm 10 \mu\text{m/s}$ . Se ve que la velocidad promedio de las partículas que acompañan el frente de inestabilidad (dedos) coincide con el obtenido mediante la zona de mezcla mostrado en la figura 3.11 ( $50 \pm 8 \mu\text{m/s}$ ). Esta velocidad, obtenida mediante el gráfico de la zona de mezcla, se calcula teniendo en cuenta los datos entre los tiempos  $t = 40$  s y  $t = 80$  s, donde el comportamiento es aproximadamente lineal.

Finalmente, en la figura 3.14 se compara la evolución de la zona de mezcla entre los ensayos sin formación de precipitado con aquellas en las cuales si se forma producto de la reacción. Se puede observar que para el tiempo correspondiente a  $t = 50$  s no existen diferencias en la zona de mezcla entre los diferentes ensayos. Cabe aclarar que las partículas que abandonan los dedos no se consideran para evaluar la zona de mezcla. A partir de tiempos mayores, las diferencias comienzan a ser notorias: la zona de mezcla de ensayos con formación de precipitado comienza a disminuir con respecto a la que no posee precipitado. Esta diferencia comienza a ser notoria a partir de  $t = 70$  s. Para  $t = 150$  s la zona de mezcla ha disminuido aproximadamente un 40 %. Para cada condición de trabajo se realiza una serie de seis ensayos en idénticas condiciones.

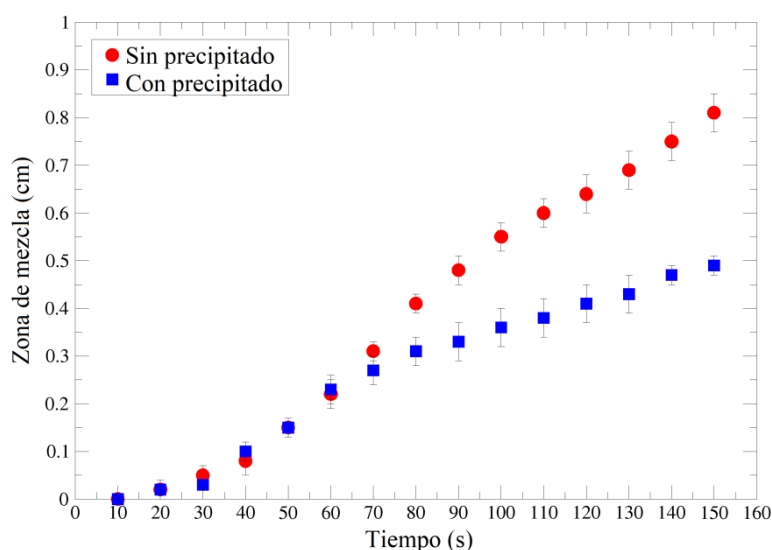


Fig. 3.14: Evolución temporal de la zona de mezcla causada por la disolución de  $\text{CO}_2$  (g) a 2,5 atm en soluciones acuosas que contienen: ●  $\text{NaBCG}$  ( $3,2 \times 10^{-4}$  M) y  $\text{NaOH}$  (0,01 M); ■  $\text{NaBCG}$  ( $3,2 \times 10^{-4}$  M),  $\text{NaOH}$  (0,01 M) y  $\text{BaCl}_2$  (0,01 M). La zona de mezcla correspondiente a cada solución es el promedio de seis ensayos realizados bajo las mismas condiciones de trabajo.

### 3\_5: DISCUSIÓN

En trabajos previos, se muestra que una alteración local de un frente de inestabilidad puede modificar fuertemente la inestabilidad. Estas alteraciones pueden ser producidas por cambios en la permeabilidad del medio o la viscosidad de la solución según lo descrito por Yang et al. (2002) y Ennis-King y Paterson (2007). En el caso desarrollado en este capítulo, y

teniendo evidencia del movimiento convectivo que produce el precipitado en regiones donde aún no alcanza la digitación, se esperaría que ésta se viera perturbada por la presencia de estas líneas de corriente, aumentando la zona de mezcla. Es decir, se presupone que la presencia de estas fuerzas de arrastre de las partículas perturbarían la inestabilidad producida por la disolución de  $\text{CO}_2$ , aumentando la zona de mezcla y su tasa de crecimiento a medida que los dedos serían guiados por las partículas. En cambio, se ve claramente en la figura 3.14 que la zona de mezcla disminuye considerablemente cuando existe una formación de precipitado, contrariamente a lo esperado en cuanto a los efectos de la fuerza de arrastre. Una de las posibles explicaciones podría ser que cuando se forma el precipitado, hay menos  $\text{CO}_2$  disponible para desarrollar la inestabilidad. Los resultados presentados en el capítulo 2 y los reportados por Outeda et al. (2014), demuestran que la longitud de la zona de mezcla disminuye bruscamente cuando se disminuye la presión de  $\text{CO}_2$  (y por lo tanto su concentración en la fase acuosa). En Outeda et al. (2014) además se muestra que el cambio de la concentración del indicador de pH no afecta a la longitud de la zona de mezcla.

Con el fin de tener más  $\text{CO}_2$  disponible para el desarrollo de la inestabilidad y para compensar la cantidad utilizada en la formación de  $\text{BaCO}_3$ , se realizan ensayos a presiones de  $\text{CO}_2$  superiores a las estudiadas (2,5 atm), lo que conduce a una mayor disolución de  $\text{CO}_2$  y a una mayor concentración de la especie carbonato en la fase acuosa. El objetivo es compensar la cantidad de  $\text{CO}_2$  utilizada para producir el precipitado y así obtener zonas de mezcla similares, recuperando la longitud de la zona de mezcla mostrada en la figura 3.11. Según los informes de Loodts et al. (2015) y Andrés y Cardoso (2012), desde el punto de vista del desarrollo de la inestabilidad, una disminución de  $\text{CO}_2$  debido a la formación de un precipitado estabilizaría el sistema. Por lo tanto, un aumento de la presión de  $\text{CO}_2$  favorecería su desestabilización. La figura 3.15 muestra que la zona de mezcla obtenida sin precipitado (círculos rojos) a 2,5 atm y  $t > 100$  s, se encuentra entre las zonas de mezcla de las experiencias realizadas con formación del precipitado pero a 3 y 3,5 atm. Este resultado sugiere que parte del  $\text{CO}_2$  se utiliza realmente para formar el precipitado y no está disponible para el desarrollo de la inestabilidad original. Por otro lado, da cuenta del  $\text{CO}_2$  que se utiliza para la formación de las partículas en estas reacciones. En la figura 3.15 se percibe que cuando aumenta la presión de  $\text{CO}_2$ , la zona de mezcla se desarrolla más rápido y aumenta (de 0,5 cm a 0,9 cm para 2,5 atm y 3,5 atm, respectivamente, a  $t = 150$  s) porque hay más  $\text{CO}_2$  disponible.

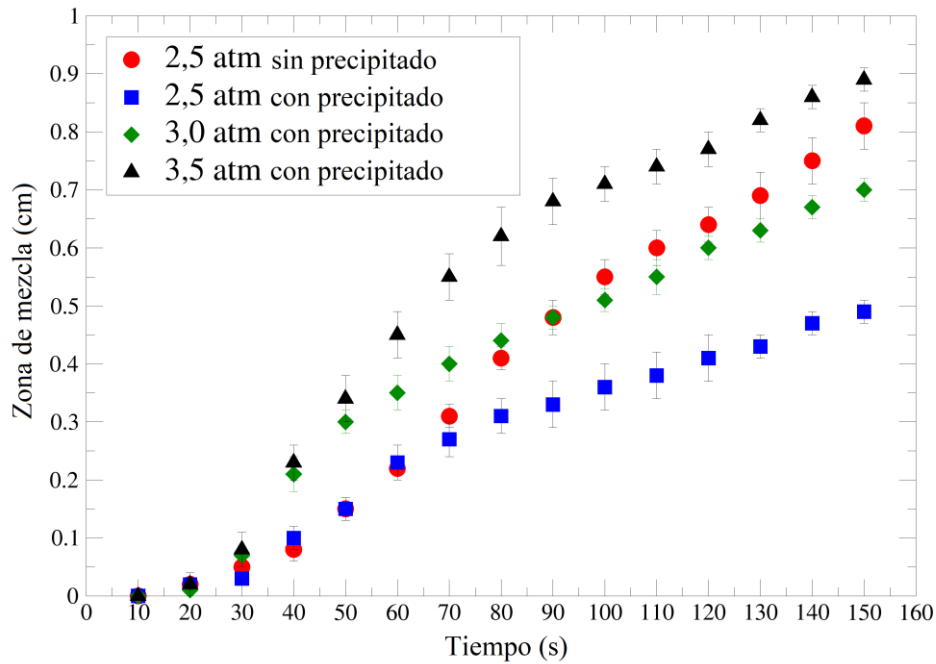


Fig. 3.15: Comparación de la evolución temporal de la zona de mezcla en ensayos sin formación de precipitado (círculos rojos) con las correspondientes a ensayos donde se forma  $\text{BaCO}_3$  (precipitado) a diferentes presiones de  $\text{CO}_2$ . Los datos de la figura 3.14 se incluyen para una mejor comparación de los resultados.

Al analizar las velocidades de crecimiento de estas zonas de mezcla cuando se forma  $\text{BaCO}_3$  (figura 3.17) se notan algunas cosas importantes para destacar. En primer lugar, a medida que aumenta la presión del sistema, también aumenta la velocidad de crecimiento. Luego ocurre una disminución a alrededor de los de  $t = 50$  s hasta  $t = 100$  s, para finalmente adquirir una velocidad aproximadamente constante. Nótese que a medida que se aumenta la presión, el sistema tarda más en llegar a esta zona de velocidad constante. Por último, se observa claramente que a tiempos más largos ( $t > 100$  s), la velocidad de crecimiento de la zona de mezcla es mayor en las experiencias sin precipitado que las experiencias hechas con precipitado, independientemente del aumento de presión del sistema.

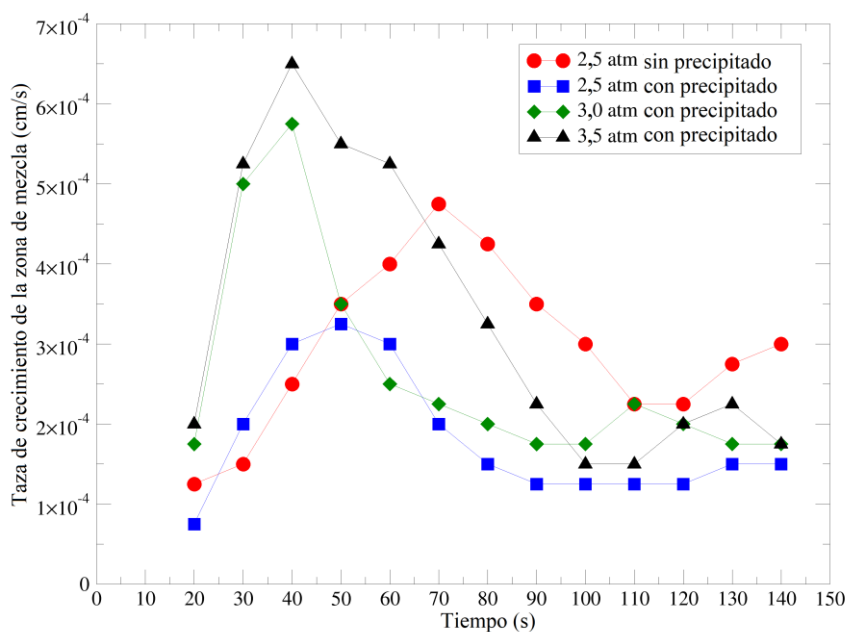


Fig. 3.17: Comparación de la velocidad de crecimiento de la zona de mezcla en función del tiempo entre experiencias con y sin formación de precipitado, a diferentes presiones de CO<sub>2</sub>.

### 3\_6: CONCLUSIONES

En base a trabajos previos, se esperaba que las perturbaciones en el frente de inestabilidad debido a la caída de las partículas, las cuales originan movimientos convectivos en regiones donde no existiría sin la presencia de las mismas, produzcan un aumento de la longitud de la zona de mezcla. Sin embargo, en el caso particular de la disolución de gas CO<sub>2</sub> en una solución acuosa y que produce precipitado de carbonato, los resultados muestran que la fuerza de arrastre creada por las partículas que caen no producen un aumento en la zona de mezcla de la inestabilidad. Por otra parte, se observa que la zona de mezcla es fuertemente afectada por la reducción del CO<sub>2</sub> disponible para el desarrollo de la inestabilidad. Se atribuye esto a que una gran parte del CO<sub>2</sub> se consume para formar el precipitado, de modo que la fase acuosa restante tiene menor densidad porque contiene menos soluto, retardando el progreso de la inestabilidad. Para probar esta hipótesis, se aumenta la presión de CO<sub>2</sub> en soluciones donde se forma precipitado, obteniendo mayores zonas de mezcla. En otras palabras, si la presión parcial de CO<sub>2</sub> aumenta cuando parte de CO<sub>2</sub> es consumido por la reacción de precipitación, se observa el mismo tipo de dinámica como si no hubiera precipitado.

Por lo tanto, en sistemas donde la inestabilidad se produce debido a la disolución de CO<sub>2</sub> en un medio acuoso con condiciones experimentales adecuadas para la formación de precipitado,



la longitud del dedo disminuye comparado con lo que sucede en ausencia de formación de precipitado. Un ejemplo de este caso podría ser la digitación producida en el secuestro geológico de  $\text{CO}_2$ , donde la inestabilidad causada por la disolución de  $\text{CO}_2$  tendería a desaparecer en caso de producirse precipitación de carbonatos poco solubles.

### ***3\_7: MATERIAL EXTRA***

El trabajo de investigación que se detalla en este capítulo, ha sido publicado por la revista *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* con el título *Experimental analysis of density fingering instability modified by precipitation*. El mismo se encuentra en el Anexo 2 de esta tesis.



## **CAPÍTULO 4: ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LOS MOVIMIENTOS LATERALES EN INESTABILIDAD DE $R-T$ DEBIDO A UNA FRONTERA FÍSICA**

Se presenta el estudio de los movimientos transversales (laterales) al desarrollo de la inestabilidad hidrodinámica de Rayleigh-Taylor observados en la interfase de separación entre dos fluidos. Se realiza un estudio experimental de la velocidad del movimiento lateral de los dedos para diferentes números de Rayleigh ( $Ra$ ) y, cuando se detectan oscilaciones, se estudian sus amplitudes. Se analizan dos tipos de sistemas: líquido-líquido ( $L-L$ ) y gas-líquido ( $G-L$ ). Se utilizan soluciones acuosas de HCl y sal sódica de verde de bromocresol ( $NaBCG$ ) en ensayos de  $L-L$ , y  $CO_2$  ( $g$ ) y NaOH acuoso,  $NaHCO_3$  y  $CaCl_2$  para los estudios de  $G-L$ .

## **4\_1: MOVIMIENTOS TRANSVERSALES AL DESARROLLO DE LA INESTABILIDAD**

Se observa en diferentes ensayos que estudian la inestabilidad de  $R-T$  (Kuster et al., 2011; Outeda et al., 2014) la aparición de movimientos laterales transversales al desarrollo de la inestabilidad. Este movimiento de los dedos no se observa en todos los ensayos.

Al analizar las diferentes configuraciones experimentales se observa que cuando entre los fluidos existe una frontera física se producen desplazamientos transversales de los dedos a la dirección de propagación de la inestabilidad en la región cercana a la interfase de separación (figura 4.1). Esta frontera puede producirse por un fuerte aumento de densidad en la dirección del campo gravitacional, por ejemplo, en los casos de Líquido-Líquido ( $L-L$ ), o porque el sistema está compuesto por diferentes estados de agregación, como por ejemplo en experimentos Gas-Líquido ( $G-L$ ). Se nota, además, que este movimiento tiene características oscilatorias. Cuando la amplitud de la oscilación transversal es mayor que la distancia entre los dedos vecinos, este movimiento lateral produce colapso entre ellos, disminuyendo el número de onda ( $k$ ) en esa región y aumentando el tiempo de homogeneización del sistema completo. En base a estas observaciones, se realizan estudios experimentales de los movimientos laterales a la inestabilidad cuando existe una frontera física. Para comprobar la hipótesis se realizan ensayos en los cuales no se observan movimientos laterales. Estos ensayos tienen como finalidad desencadenar la inestabilidad de  $R-T$  pero sin que haya una frontera física que impida el paso de alguno de los fluidos. Finalmente, se realiza un estudio detallado de la velocidad y la amplitud del movimiento lateral oscilatorio, así como un análisis del  $k$  de la inestabilidad de  $R-T$  en función del número de Rayleigh ( $Ra$ ).

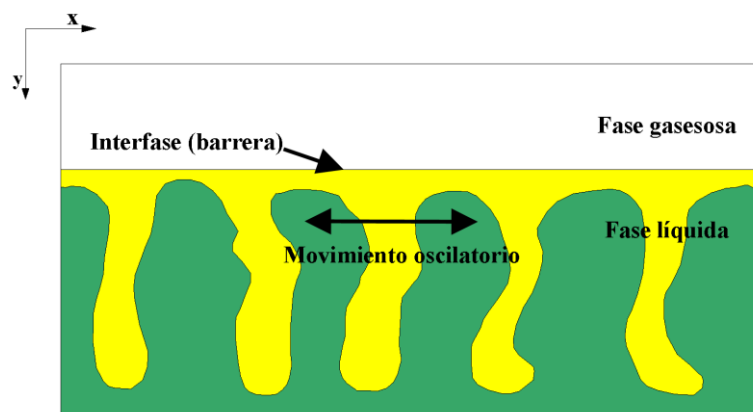


Fig. 4.1: Esquema del movimiento lateral de los dedos cerca de la interfase para sistema  $G-L$ .

## **4\_2: EQUIPO EXPERIMENTAL**

### **4\_2\_1: Experiencias con frontera física**

Todos los ensayos se llevan a cabo en un sistema integrado básicamente por una celda de Hele-Shaw orientada de modo vertical, utilizada en estudios previos de formación de patrones interfaciales, como los descritos en los capítulos 2 y 3, e iluminada según lo que se desee observar. Todo esto acoplado a un equipo de adquisición de imágenes.

En este capítulo se analizan tres casos diferentes con frontera física: sistema Líquido-Líquido ( $L-L$ ) y Gas-Líquido ( $G-L$ ), este último diferenciado en casos con y sin formación de precipitado ( $G-L_{SP}$  y  $G-L_{CP}$ , respectivamente). En cada caso, la configuración experimental fue acondicionada para obtener las imágenes apropiadas a cada sistema de estudio.

#### **4\_2\_1\_1: Sistema $L-L$**

Para el estudio de sistemas  $L-L$ , se analizan ensayos hechos anteriormente por el grupo de trabajo (Kuster et al., 2011). Es decir, en este trabajo se desarrollan los programas de procesamiento y análisis de imágenes pertinentes para el estudio de los movimientos laterales al desarrollo de la inestabilidad. Estos ensayos se llevaron a cabo en un sistema conformado por una celda de Hele-Shaw formada por dos semi-celdas, una superior y otra inferior.

En estos ensayos la inestabilidad es producida por una reacción de neutralización entre un ácido fuerte inorgánico (ácido clorhídrico, HCl) y un indicador de pH ( $NaBCG$ ). Los reactivos se eligieron de modo que hubiera una reacción de neutralización entre un ácido fuerte y un indicador de pH mientras se maximiza la diferencia en los coeficientes de difusión. El HCl tiene uno de los coeficientes de difusión más grandes entre los ácidos fuertes ( $D = 3,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ), mientras que la  $NaBCG$ , con una gran masa molecular ( $NaC_{21}H_{13}Br_4O_5S$ ), tiene un coeficiente de difusión al menos un orden de magnitud más pequeño ( $D = 1,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ), el cual fue medido en el capítulo 1 de esta tesis. Además, la gran diferencia entre la masa molecular de HCl y  $NaBCG$  permite lograr una diferencia de densidad considerable, incluso si las concentraciones de reactivos son similares. Desde el punto de vista experimental, el  $NaBCG$  tiene una solubilidad relativamente alta en agua, adecuada para trabajar con soluciones acuosas, y un fuerte contraste de color entre sus formas

ácidas (amarillo-naranja brillante) y básicas (verde-azul oscuro), lo que permite una buena visualización de la posición frontal de la reacción y la formación del patrón.

En cuanto a la configuración experimental, la misma consiste en dos placas cuadradas de vidrio Borofloat SCHOTT. Cada placa tiene unas dimensiones de 10,0 cm x 10,0 cm x 1,3 cm y son separadas por un espaciador polimérico en forma de U de 1 mm de espesor. El espaciador cubre tres lados de la celda, dejando el lado restante abierto (figura 4.2). La dinámica tiene lugar en el espacio entre las placas. Como las soluciones utilizadas son reactivas, para controlar el instante exacto en que comienza la reacción química y para asegurar que la condición inicial sea una interfase plana entre las soluciones de reactivos, se trabaja con dos celdas de Hele-Shaw, llenadas por separado y luego puestas en contacto. Ambas celdas se encuentran fijadas a un marco giratorio ajustable, lo que permite que las celdas se coloquen en una posición horizontal o vertical.

Cada celda se llena a través del punto de entrada (figura 4.2) con el reactivo correspondiente cuando las celdas se encuentran en posición horizontal. Luego, se orientan hacia la posición vertical (paralela al campo gravitacional), de manera que la celda que contiene la solución del reactivo menos denso (la solución de HCl) queda por encima de la celda que contiene la solución de reactivo más densa (la solución de indicador de pH). La solución de ácido en la celda superior no cae debido a la tensión superficial.

Para comenzar el experimento, las dos celdas de Hele-Shaw se ponen en contacto lentamente (figura 4.2.b) y se fijan juntas mientras comienza la reacción.

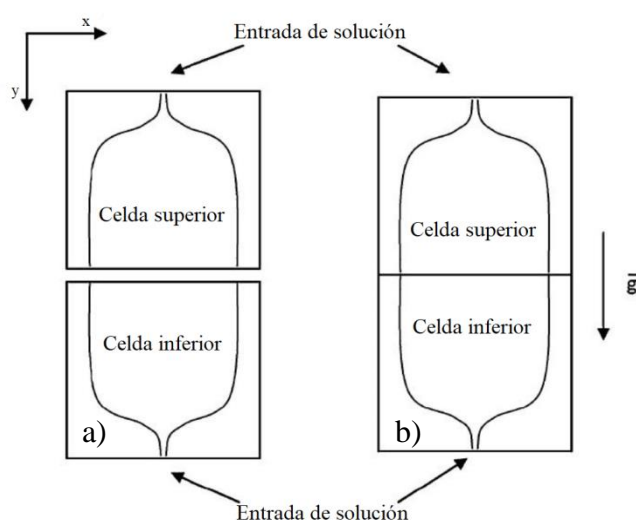


Fig. 4.2. Configuración experimental de experiencias *L-L*. a) Las celdas se mantienen separadas mientras se inyectan las soluciones. b) Las celdas se ponen en contacto para comenzar la reacción. Inicialmente, se encuentran el HCl en la celda superior y *NaBCG* en la inferior.

Las celdas se iluminan con luz blanca difusa transmitida desde atrás, y los ensayos se registran con una cámara digital Nikon D90 de 3072 x 2304 píxeles de resolución (figura 4.3). Para más información y detalles acerca de la configuración experimental desarrollada, puede consultarse el artículo Kuster et al. (2011).



Fig. 4.3: Configuración experimental de experiencias  $L-L$ . Puede verse la iluminación trasera a la celda de Hele-Shaw y la cámara de toma de imágenes.

#### 4\_2\_1\_2: Sistema $G-L$

Para el estudio de los movimientos laterales transversales al desarrollo de la inestabilidad en sistemas  $G-L$ , se utilizan y analizan las experiencias desarrolladas en los capítulos 2 y 3.

Estas experiencias pueden dividirse en dos grandes grupos. Por un lado, los sistemas  $G-L_{SP}$ , en los cuales no se forma precipitado producto de la reacción (capítulo 2). Por otro, se encuentran los sistemas  $G-L$  en los cuales la reacción entre las especies produce precipitado ( $G-L_{CP}$ ) (capítulo 3).

## 4\_2\_2: Experiencias sin frontera física

Para verificar la ausencia de movimientos laterales cuando no hay barrera física que impida el paso de uno de los fluidos a través de la interfase de separación entre las especies, se utiliza un sistema  $L-L$ . En este caso, se realiza el diseño y armado del experimento, además del análisis y procesamiento de datos específicos.

En esta experiencia, la inestabilidad es producida por la situación más simple que se puede dar en este tipo de fenómenos: colocar un fluido de mayor densidad sobre otro de menor densidad. Al poner ambos en contacto, se encuentran en una situación inestable por lo que cualquier perturbación, desde el propio movimiento browniano de las moléculas, puede desencadenar la inestabilidad. Justamente, el estar en una situación en la cual no hay una barrera física que impida a uno de los fluidos pasar la interfase de separación, al poner ambos en contacto el fluido más denso invade las zonas ocupadas por el fluido menos denso y el más liviano invade las zonas que ocupaba el otro. Esta transición que sucede hasta que se llega a la situación de equilibrio (que el fluido más denso se encuentre totalmente por abajo del menos denso) se da en forma de digitación hacia ambos lados de la interfase de separación. Es decir, aquí hay tanto dedos descendentes como ascendentes, sin que exista frontera que impida el movimiento de alguna de las especies.

Se utiliza una solución de agua destilada con sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) 0,04 M como solución más densa ( $1011,89 \text{ kg/m}^3$ ) y agua destilada como solución menos densa ( $998,29 \text{ kg/m}^3$ ). La densidad de los líquidos se mide con un densímetro Anton Paar ® DMA 35n. La inestabilidad ocurre mucho más rápido que la dilución del azúcar en agua, por lo que es posible observar la inestabilidad de  $R-T$ . Para lograr la situación inicial de tener agua con sacarosa por sobre agua pura, se utiliza la celda de Hele-Shaw especificada en las experiencias  $L-L$  con frontera física (figura 4.2). Se orienta en posición vertical (paralela al campo gravitacional) la celda que contiene la solución más densa (agua con sacarosa) para quedar por encima de la celda que contiene la solución menos densa (agua). La solución de agua con sacarosa en la celda superior no cae debido a la tensión superficial. Al poner ambas celdas en contacto, comienza a desencadenarse la inestabilidad.

Tanto el agua con sacarosa como el agua pura, son soluciones incoloras, por lo que es necesario algún medio específico para poder visualizar la reacción. Al no ocurrir una reacción ácido-base, la utilización de un indicador de pH carece de sentido en esta experiencia, debido a que no existen cambios en el pH del sistema. Tampoco tiene sentido modificar la iluminación, como fue el caso de las experiencias en la cual se forma precipitado. Por eso,



para poder observar la inestabilidad, se decide hacer uso del gradiente de densidad que hay entre ambos fluidos, lo que conlleva a una diferencia en el índice de refracción de las soluciones existentes. Como el índice de refracción del agua con azúcar es mayor al del agua pura, es posible visualizar el fenómeno a través de algún sistema óptico que logre distinguir y diferenciar ambos índices. Dada esta situación, se utiliza una técnica de interferometría denominada Schlieren.

## 4\_2\_2\_1: Técnica de Schlieren

La técnica Schlieren permite visualizar cambios sutiles en medios transparentes. Específicamente, los sistemas Schlieren son sensibles a las variaciones en el índice de refracción de los medios, lo que puede proporcionar una idea de la temperatura y los gradientes de densidad, tal el caso de estudio. A medida que la luz pasa a través de regiones con un índice de refracción variable, se desvía de su trayectoria original. Esta flexión se llama *schliere*, y proviene del alemán que significa *raya*. El efecto es similar a las sombras en el fondo de un estanque, o el espejismo que se da en días de mucho calor en la ruta o el desierto. Utilizando el filo de una cuchilla o un filtro en un sistema Schlieren, la pequeña variación de la temperatura o los pequeños cambios de densidad en un medio ubicado en la sección de prueba pueden ser vistos claramente.

La configuración de Schlieren que se monta y utiliza en esta investigación es un sistema que se denomina tipo Z, debido a la configuración de los elementos que lo componen. En la figura 4.4 se presenta esquemáticamente el diseño experimental. El dispositivo básico consiste en una fuente de luz brillante orientada hacia uno de los espejos cóncavos, ubicada específicamente a la distancia focal del mismo. Un obstáculo con una pequeña abertura (pinole) se interpone entre la fuente de luz y el primer espejo, para lograr una fuente de luz puntual. Este primer espejo cumple la función de colimar la luz produciendo rayos de luz paralelos en la región de análisis. Un segundo espejo hace converger los rayos paralelos provenientes del primer espejo hacia la cámara y, antes de llegar a la lente de la cámara, esta se filtra mediante el borde de una cuchilla. Cuando un rayo de luz pasa a través de la región de análisis, se desvía al cambiar los índices de refracción y provoca un corrimiento de fase (Settles, 2001).

Se utilizan dos espejos parabólicos de 203 mm de diámetro, enfrentados entre sí, y 747 mm de distancia focal. Un LED de luz blanca ubicado detrás de un pinhole de 500  $\mu\text{m}$  se utiliza como

fuentes puntual de luz. También se utiliza una cuchilla separadora de haces, ubicada frente a una cámara Nikon D5200, de 3072 x 2304 píxeles de resolución. En la zona de análisis, comprendida en una región intermedia entre los dos espejos, se coloca la celda de Hele-Shaw antes descrita (figura 4.2). Todo el dispositivo fue montado sobre una mesa anti vibratoria Thorlabs. La inestabilidad se desarrolla en la separación entre placas.

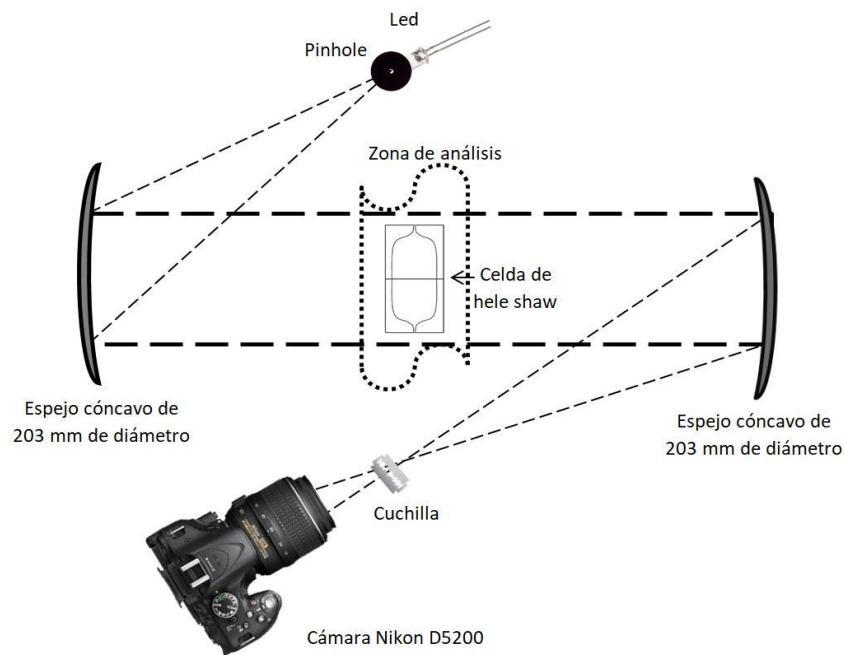


Fig. 4.4: Diseño experimental para experiencias  $L-L$  sin frontera física. Schilieren tipo  $Z$  conformado por dos espejos cóncavos de 747 mm de distancia focal.

En la figura 4.5 se puede ver la fotografía del dispositivo final. En la 4.5.a se muestra el dispositivo con la totalidad de sus elementos salvo la celda de Hele-Shaw, pues puede notarse que en la zona de análisis se coloca otro elemento para calibrar el dispositivo. En esta misma imagen, se marca con línea punteada la zona que se muestra en la figura 4.5.b. Esta es una foto del dispositivo sin la cámara, para poder apreciar en el segundo espejo cómo el haz de luz es cortado por la cuchilla.

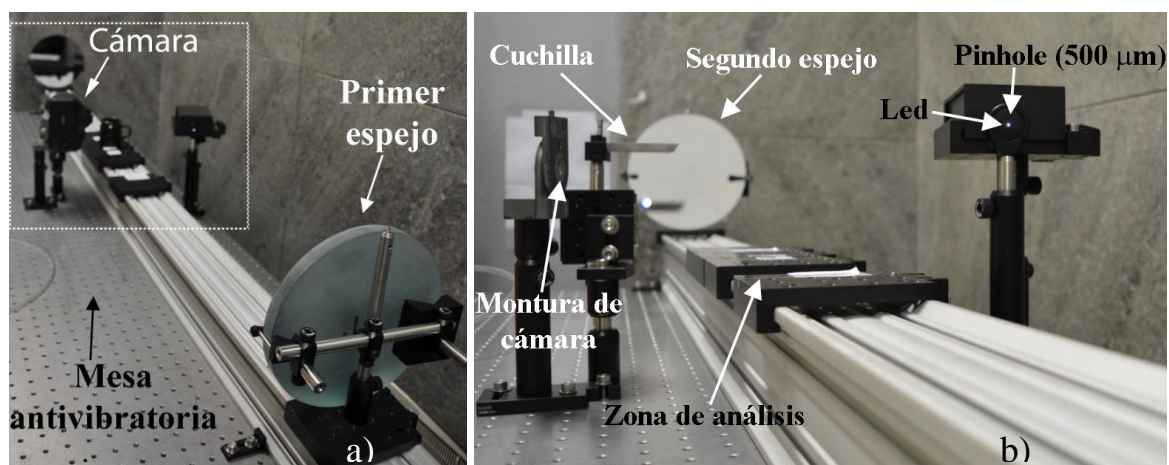


Fig. 4.5: Equipo Schlieren tipo Z montado en el laboratorio. a) Se muestra el dispositivo montado sobre la mesa antivibratoria, el primer espejo que recibe la luz proveniente de la fuente y la cámara de adquisición de imágenes. La zona dentro de la línea punteada blanca se muestra más en detalle en b. b) Esta imagen es tomada desde el primer espejo donde incide la luz LED (el que se ve en a). Se ve el pinhole de 500  $\mu\text{m}$  puesto delante de la luz LED, la zona de análisis, el segundo espejo y la cuchilla, cuya luz incidente puede verse en el segundo espejo. La cámara de fotos fue retirada para apreciar la configuración experimental, por lo que se ve solo su montura.

A modo de ejemplo, en la figura 4.6 se muestran distintas imágenes que pueden obtenerse con este dispositivo. La fotografía 4.6.a corresponde a una de las primeras pruebas que se hicieron con este método. La misma muestra los movimientos que se producen en el aire debido simplemente por la liberación de calor de la mano. La fotografía 4.6.b denota lo observado al dejar una taza con agua caliente en la zona de análisis. Se distinguen claramente los diferentes gradientes térmicos producidos en la zona alrededor de la taza. La fotografía 4.6.c muestra la disolución de  $\text{CO}_2$  gaseoso en solución acuosa de  $\text{NaOH}$ . Esta disolución produce inestabilidad de  $R-T$  y al utilizar este método no es necesaria la utilización de un indicador de pH para observar la digitación.

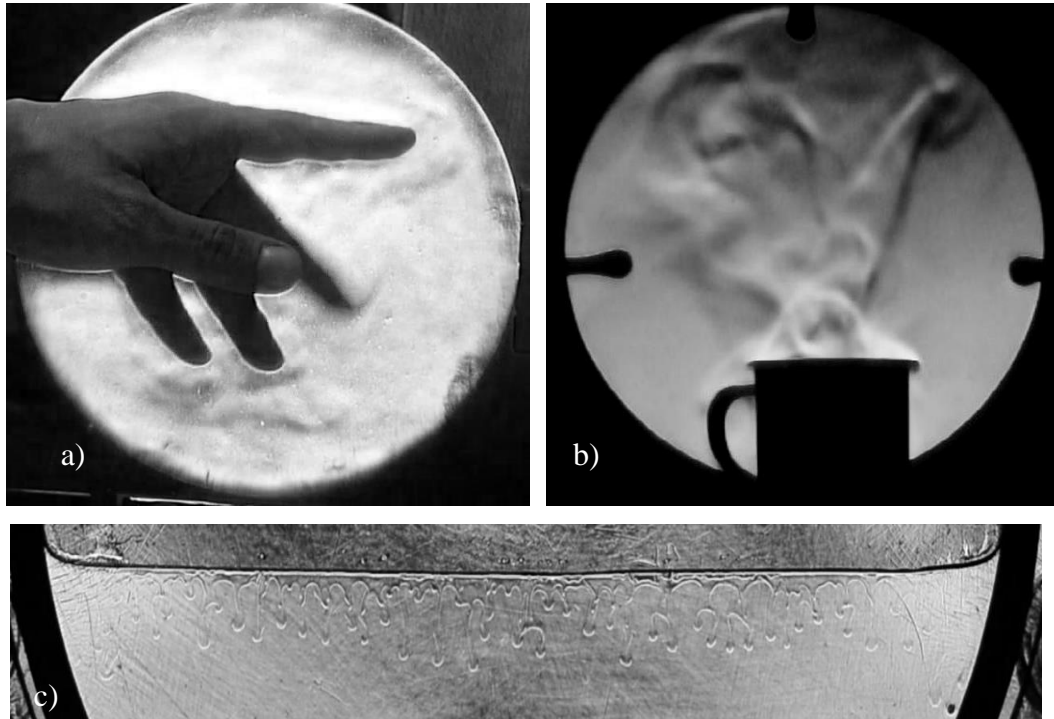


Fig. 4.6: Ejemplo de imágenes obtenidas con el dispositivo Schlieren tipo Z. a) Corrientes de aire generadas por la liberación de calor de la mano. b) Corrientes que se generan en el aire debido al vapor producido por una taza con agua caliente. c) Disolución de  $\text{CO}_2$  en solución acuosa de  $\text{NaOH}$ , que produce digitación.

Por último, se muestra un ejemplo de las imágenes que se analizan de un sistema sin frontera física. En la figura 4.7 se observa la inestabilidad producida por la diferencia de densidad entre agua con sacarosa (celda superior) y agua pura (celda inferior).

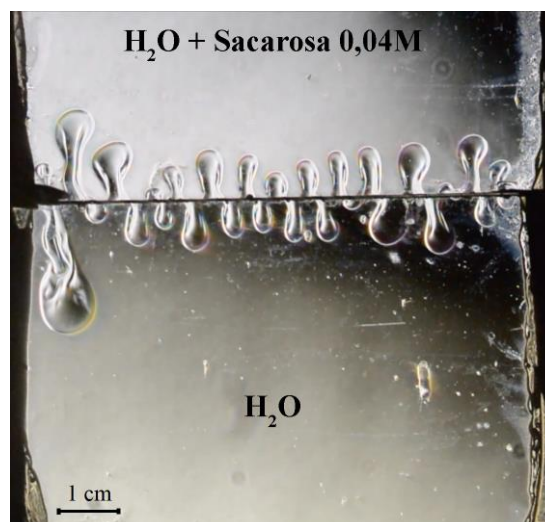


Fig. 4.7: Inestabilidad de Rayleigh–Taylor producto de colocar agua con sacarosa 0,04 M (celda superior) sobre agua pura (celda inferior). Imagen obtenida con el dispositivo Schlieren tipo Z.

### 4\_2\_3: Soluciones de estudio

A manera de resumen de todos los ensayos que se realizan y se analizan para corroborar el efecto de la presencia de frontera, se presentan en la tabla 4.1 los sistemas estudiados.

	Fluidos		Técnica de Visualización	Frontera física
	Capa superior	Capa inferior		
<i>L-L</i>	HCl (0,1 M)	H <sub>2</sub> O + NaBCG (0,01 M)	Indicador de pH	Si
<i>G-L<sub>SP</sub></i>	CO <sub>2</sub> (ac) ( $1,3 \times 10^{-1}$ M a $6,4 \times 10^{-2}$ M)	H <sub>2</sub> O + NaBCG ( $3,2 \times 10^{-4}$ M)	Indicador de pH	Si
<i>G-L<sub>CP</sub></i>	CO <sub>2</sub> (ac) ( $6,4 \times 10^{-2}$ M)	H <sub>2</sub> O + CaCl <sub>2</sub> (0,01 M)	Partículas como trazadoras	Si
<i>L-L</i>	H <sub>2</sub> O + sacarosa (0,04 M)	H <sub>2</sub> O	Técnica de Schlieren	No

Tabla 4.1: Resumen de los ensayos a las cuales se les estudia los movimientos laterales transversales al desarrollo de la inestabilidad por diferencia de densidad.

A su vez, los sistemas *L-L* con frontera física y *G-L<sub>SP</sub>* presentados en la tabla 4.1 se amplían en la tabla 4.2. En esta tabla se detallan específicamente cada una de estas soluciones estudiadas. Se muestra la composición química de los seis sistemas *L-L* y los nueve *G-L<sub>SP</sub>*. Además, se indica el *Ra* correspondiente a cada sistema de estudio.

<i>L – L</i>		
Capa superior	Capa inferior	<i>Ra</i>
HCl (M)	<i>NaBCG</i> (M)	
$5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	6,2
$2 \times 10^{-2}$		24,6
$5 \times 10^{-2}$		61,5
$1 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-2}$	194,7
	$5 \times 10^{-2}$	370,4
	$1 \times 10^{-2}$	428,9

<i>G – L</i>							
Capa Superior		Capa inferior				<i>Ra</i>	
<i>NaBCG</i> (M)	CO <sub>2</sub> (ac) (M)	<i>NaBCG</i> (M)	NaOH (M)	NaHCO <sub>3</sub> (M)	NaCl (M)		
$3,2 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-4}$	-	-	-	1068,7	
	$8,0 \times 10^{-2}$		-	-	-	1335,9	
	$1,0 \times 10^{-1}$		-	-	-	1603,0	
	$1,1 \times 10^{-1}$		-	-	-	1870,2	
	$1,3 \times 10^{-1}$		-	-	-	-	2137,4
			$2,3 \times 10^{-4}$	-	-	-	
			-	$7,1 \times 10^{-4}$	-	-	
			-	-	$1,0 \times 10^{-1}$	-	
			-	-	$2,5 \times 10^{-1}$	-	
			-	-	$5,0 \times 10^{-1}$	-	
			-	-	1,00	-	
			-	-	2,00	-	
			-	-	3,00	-	
			-	-	-	-	

Tabla 4.2. Composición química de los sistemas *L–L* y *G–L* analizados.

## ***4\_3: Análisis de imágenes***

Para el análisis de imágenes de todas las experiencias previamente descritas, se desarrolla con el software MatLab© los programas necesarios.

Se puede dividir el análisis en dos grandes etapas. Por un lado, obtener algún método visualmente sencillo para observar cómo es el movimiento lateral de cada dedo, en una zona cercana a la interfase de separación, a lo largo del tiempo. Para ello se construyen mapas espacio-temporales. Por otro lado, una vez obtenidos dichos mapas, el objetivo de la segunda etapa es obtener algún método capaz de medir de igual manera, para todas las experiencias, la velocidad de estos desplazamientos laterales y la amplitud de sus oscilaciones.

### **4\_3\_1: Obtención de mapas espacio-temporales**

Los mapas espacio-temporal son comunes en diferentes áreas del estudio de la física de fluidos. La importancia de los mapas espacio-temporales radica en que permiten visualizar de manera rápida y sencilla lo que sucede, en este caso, con el desplazamiento transversal de los dedos. Es decir, estos mapas equivalen a la idea de dejar una ventana fija por la cual se observa qué es lo que sucede a través de ella a medida que se desarrolla la inestabilidad.

Los mapas espacio-temporal consisten en tomar una sección de espesor fijo (en este caso 1 pixel) en el sentido perpendicular al desarrollo de la inestabilidad. Es decir, dada una matriz de dos dimensiones (lo que es equivalente a una imagen), se toma una fila de la misma. Al tomar la sección siempre a la misma distancia (en este caso a 1,5 mm de la interfase) en una secuencia de fotos del desarrollo de una experiencia, es posible tener una idea de lo que pasa a través de esa sección a lo largo del tiempo al ubicar cada una de estos recortes uno debajo del otro. En la figura 4.8 se muestra el procedimiento pertinente que se realiza a un ensayo de disolución de CO<sub>2</sub> en agua y cómo se llega a obtener el mapa espacio-temporal a partir de las imágenes obtenidas.

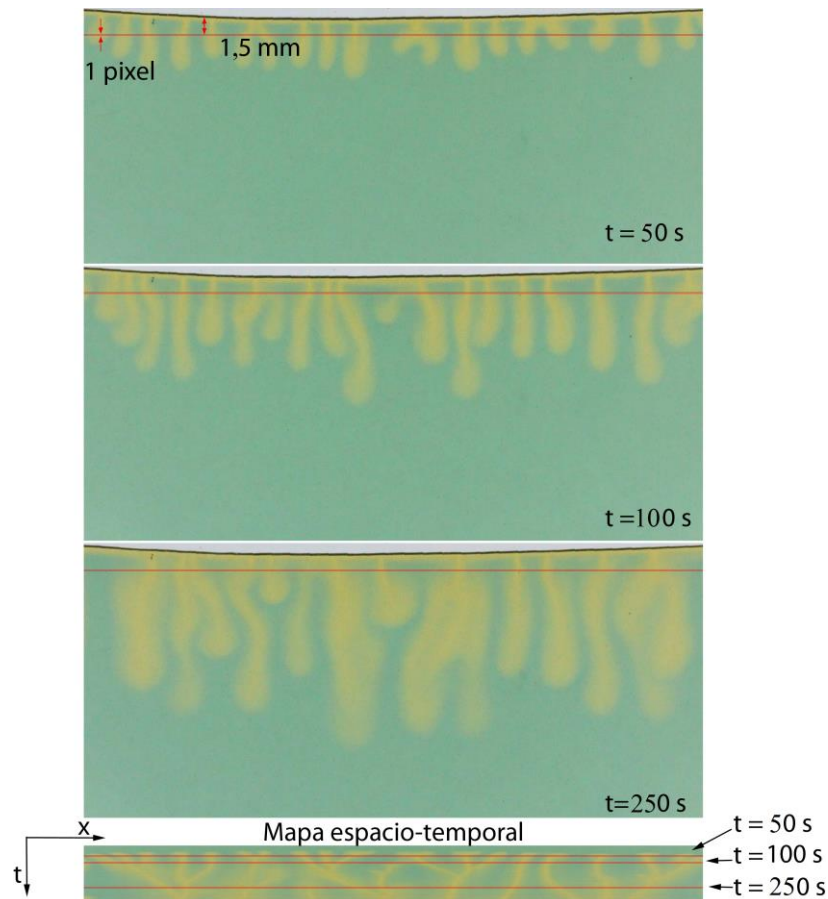


Fig. 4.8. Obtención del mapa espacio-temporal de un ensayo. Se toma una sección de 1 pixel de ancho a una distancia de 1,5 mm de la interfase para todos los tiempos. Aquí, se muestra para tres tiempos diferentes (50 s, 100 s y 250 s). Luego, esas secciones se ubican una debajo de la otra, conformando lo que se denomina mapa espacio-temporal del ensayo. El alto del mapa espacio-temporal es igual al tiempo transcurrido de análisis.

### 4\_3\_2: Medición de la velocidad lateral

Para medir la velocidad lateral, transversal al desarrollo de la inestabilidad, se utilizan los mapas espacio-temporales ya que en estos mapas se tienen las dos variables que se necesitan para medir la velocidad media del movimiento: la información del desplazamiento (en el eje horizontal) y el tiempo transcurrido (en el eje vertical). Con esta información y los datos de escalas espaciales (medidos previamente) y temporales (dado por el intervalo entre fotografía y fotografía), es sencillo poder determinar la velocidad media de este movimiento.



El software de medición se realiza íntegramente con MatLab©. Con el mismo se estima la velocidad media de cada dedo y luego se realiza un promedio de esta velocidad por cada ensayo.

Para estudiar el desplazamiento horizontal que tienen los dedos se comparan las traslaciones que sufren a lo largo del tiempo. Este movimiento es fácilmente observado en el mapa espacio-temporal, puesto que cualquier movimiento en el eje horizontal a lo largo del tiempo es fácilmente identificable. En situación de desplazamiento pueden ocurrir dos eventos. En un caso, si un dedo se mueve lateralmente y se fusiona con otro el desplazamiento se toma hasta esa unión. Por otro lado, si el dedo no tiene otro cercano y oscila, el desplazamiento se toma hasta que la oscilación llega a su máxima amplitud. Esto da cuenta de otra variable que se tiene que analizar y que es justamente la amplitud de la oscilación. En la figura 4.9 se muestra un ejemplo de cómo se mide la velocidad lateral y la amplitud de la oscilación para un ensayo en particular.



Fig. 4.9. Medición de la velocidad media de los movimientos laterales a partir del desplazamiento espacial (horizontal) y el desplazamiento temporal (vertical) para una experiencia. Además, puede determinarse la amplitud de la oscilación.

## 4\_4: RESULTADOS

En la figura 4.10 se destacan dos fenómenos importantes para el análisis. Por un lado, si hay dedos cercanos entre sí, éstos se unen, colapsan. Esto implica que la cantidad de dedos disminuye a medida que transcurre el tiempo o, lo que es lo mismo, que el número de onda ( $k$ ) disminuye. En la figura 4.10 esto puede visualizarse en los recuadros marcados con color azul. Se ve que a los 50 s pueden distinguirse tres dedos en la zona remarcada y cómo los mismos se acercan entre sí a los 100 s. Finalmente, se nota que a los 250 s los tres dedos se fusionan en uno solo. Esto se puede aplicar en el mapa espacio-temporal, donde se observa que los dedos colapsan y estos forman una especie de tridente. Por otro lado y marcado en un rectángulo rojo, se destaca el mismo movimiento. En este caso, al no tener dedos tan cercanos, puede notarse cómo el mismo oscila. Estando el recuadro siempre en la misma

ubicación, se ve que a los 50 s el dedo se encuentra en el centro del mismo. A los 100 s, el dedo se ha movido considerablemente hacia la izquierda, pero para los 250 s el dedo ha vuelto a la posición que tenía en un principio. Por eso se dice que este movimiento tiene características oscilatorias y, en ausencia de dedos cercanos, estas oscilaciones son fácilmente distinguibles en el mapa espacio-temporal. En el recuadro rojo del mapa espacio-temporal, se nota claramente un semi-período del movimiento oscilatorio, similar al movimiento oscilatorio sobre-amortiguado.

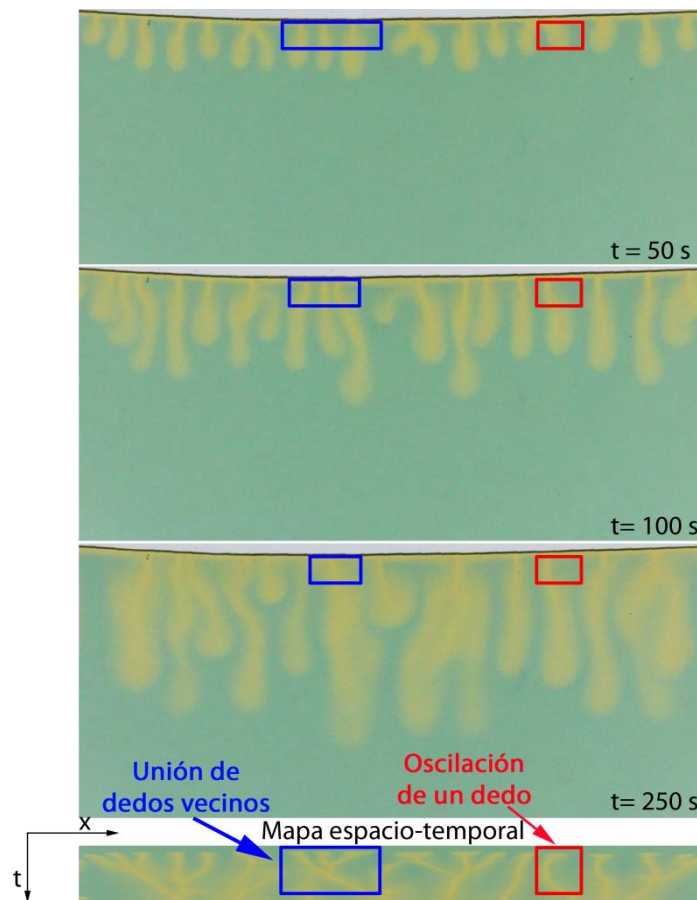


Fig. 4.10: En recuadro azul puede verse como el movimiento lateral, transversal al desarrollo de la inestabilidad, hace que los dedos cercanos se peguen entre sí. En recuadro rojo se ve que en ausencia de dedos próximos, los mismos realizan movimientos perfectamente oscilatorios.

#### 4\_4\_1: Ensayos con frontera física

A continuación, se muestran los movimientos laterales y los mapas espacio-temporales de los diferentes ensayos en los que existe una frontera física.

Los mapas espacio-temporales que muestran el movimiento transversal de los dedos son los explicados anteriormente. Los mismos se obtienen a partir de una secuencia de imágenes de 0,033 mm (1 píxel), tomados a una distancia específica (1,5 mm) de la interfase para cada ensayo. Los mapas espacio-temporales dados en la última fila de las siguientes figuras muestran los movimientos laterales de los dedos en el tiempo.

En el sistema  $L-L$  de la figura 4.11 se observan *plumas* amarillas que se mueven hacia arriba, correspondientes a la inestabilidad desarrollada en la celda superior. La solución de  $NaBCG$  es más densa que la solución en la celda superior (HCl). Las plumas presentan un movimiento lateral debido a la barrera de densidad producida por la presencia de  $NaBCG$  en la celda inferior (naranja). En este caso, dado que el coeficiente de difusión de  $HBCG$  (la forma ácida del indicador de pH) formado durante la reacción de neutralización es aproximadamente diez veces menor que el del HCl, la “invasión” más rápida del HCl hacia abajo produce una disminución de densidad local sobre el  $HBCG$ , y las líneas convectivas aparecen por encima de la línea de contacto inicial. Debido a la gran diferencia de densidad, la inestabilidad producida por este agotamiento permanece localizada por encima del área  $HBCG$  (amarillo), más denso. Esta se visualiza por las zonas amarillas que son arrastradas hacia arriba por convección (*plumas*).

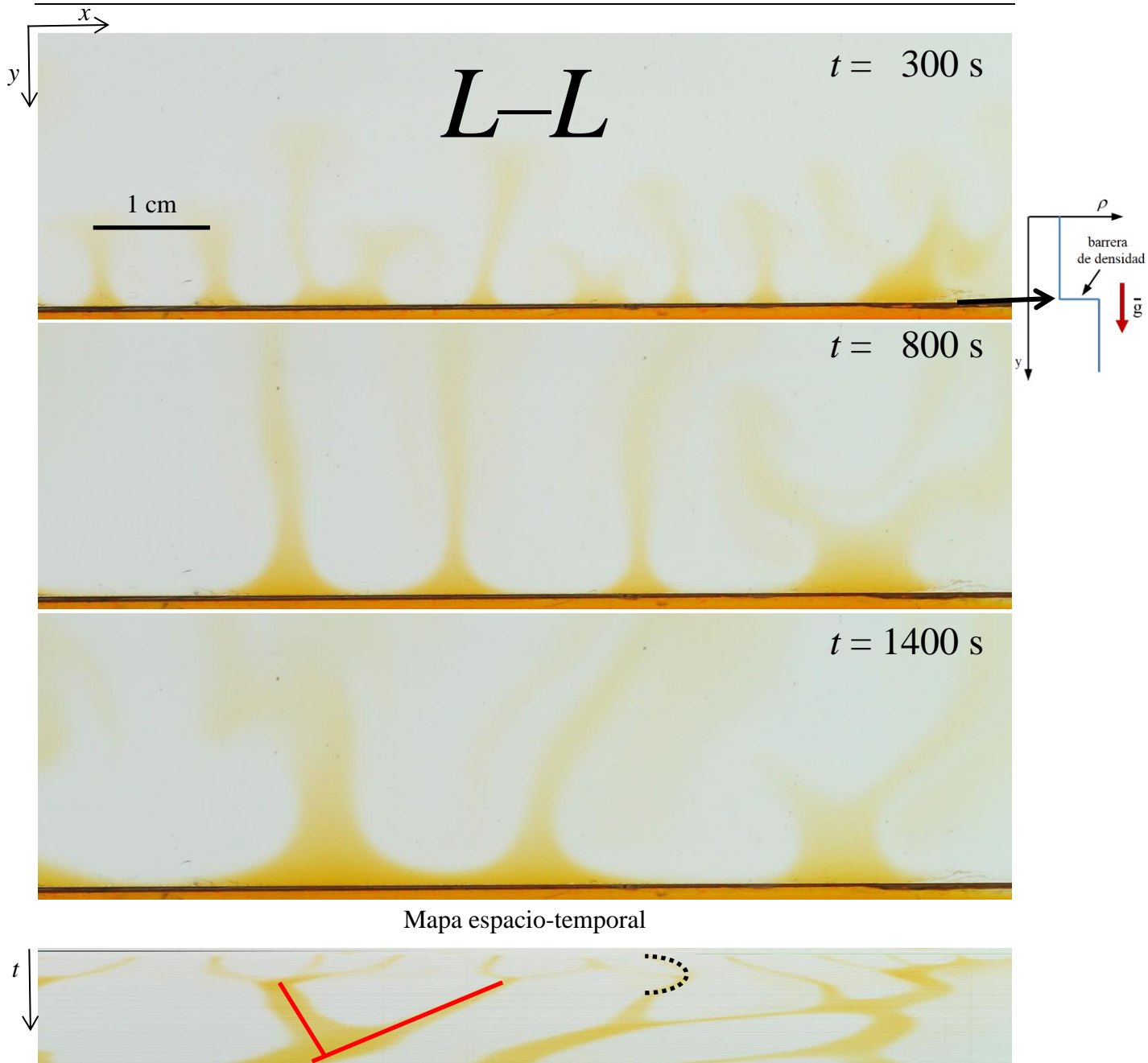


Fig. 4.11: Desarrollo de inestabilidad  $L-L$  con frontera física a los 300 s, 800 s y 1400 s. Las imágenes del mapa espacio-temporal se toman a 1,5 mm de la interfase durante 3450 s. Las líneas completas muestran colapsos, mientras que las líneas punteadas indican oscilaciones transversales. En el lado derecho, un boceto del perfil de densidad cuando la interfase es globalmente estable y hay una barrera de densidad para el movimiento de los dedos para el sistema  $L-L$ .

En el sistema  $G-L_{SP}$  mostrado en la figura 4.12 con una frontera física (debido a los diferentes estados de agregación) se observan movimientos laterales. Los desplazamientos se pueden ver en la interfase  $G-L$ , observando la base de los dedos.

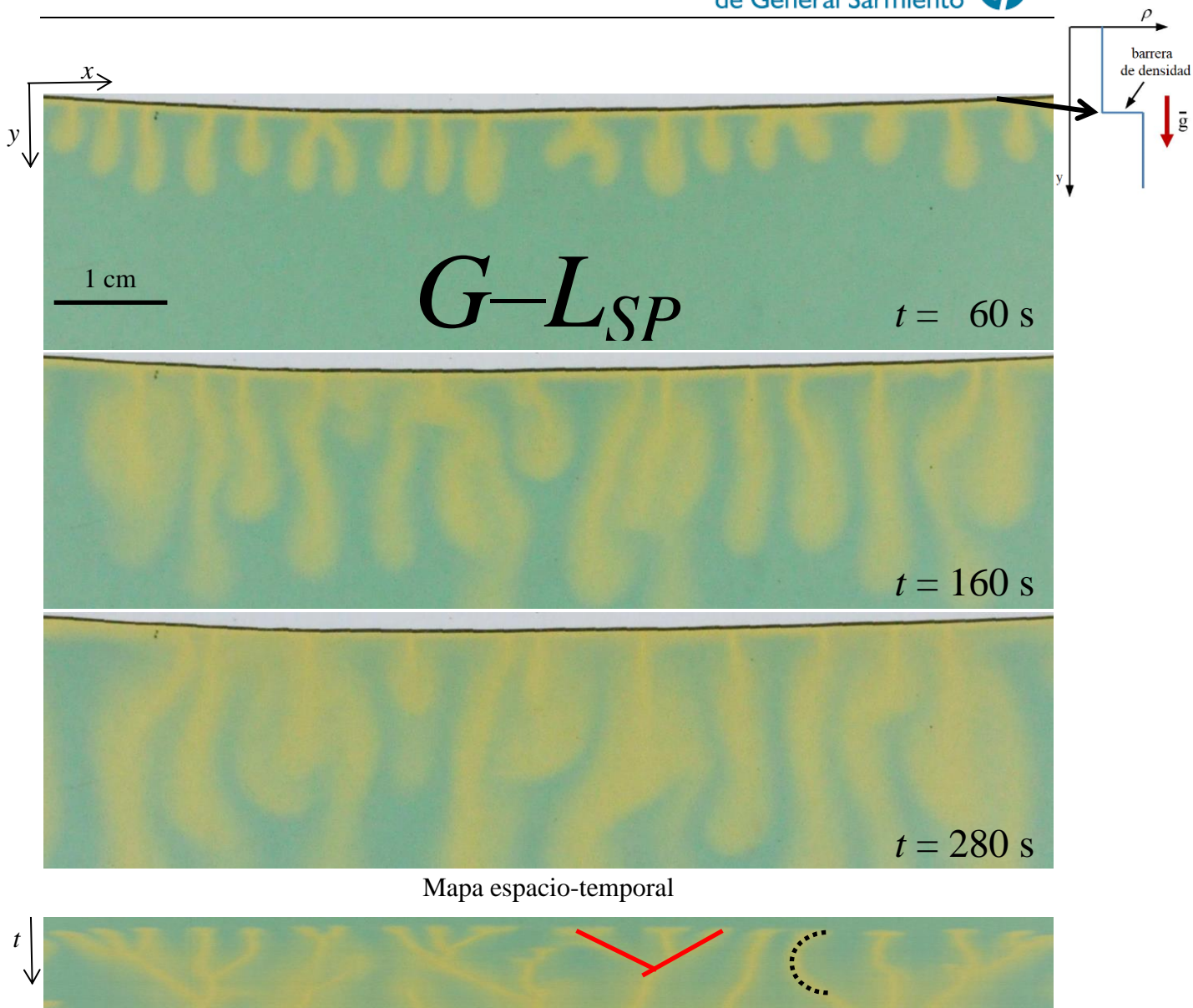


Fig. 4.12: Desarrollo de inestabilidad  $G-L_{SP}$  a los 60 s, 160 s y 280 s. Las imágenes del mapa espacio-temporal se toman a 1,5 mm de la interfase durante 354 s. Las líneas completas muestran colapsos, mientras que las líneas punteadas indican oscilaciones transversales. En el lado derecho, un boceto del perfil de densidad cuando la interfase es globalmente estable y hay una barrera de densidad para el movimiento de los dedos para el sistema  $G-L_{SP}$ .

En la figura 4.13 que incluye las imágenes obtenidas a los 60 s, 160 s y 280 s, se observa que la formación de partículas no afecta al movimiento lateral cerca de la interfase  $G-L_{CP}$ , lo que proporciona una herramienta para visualizar la inestabilidad sin utilizar un indicador de pH. Para simplificar la visualización de los fenómenos, en el mapa espacio-temporal se marca con una línea punteada la oscilación de uno de los dedos a modo de ejemplo y en línea roja el

colapso de dos dedos vecinos. A la derecha de esta imagen se hace un bosquejo del perfil de densidades presentes en los sistemas  $G-L_{CP}$ .

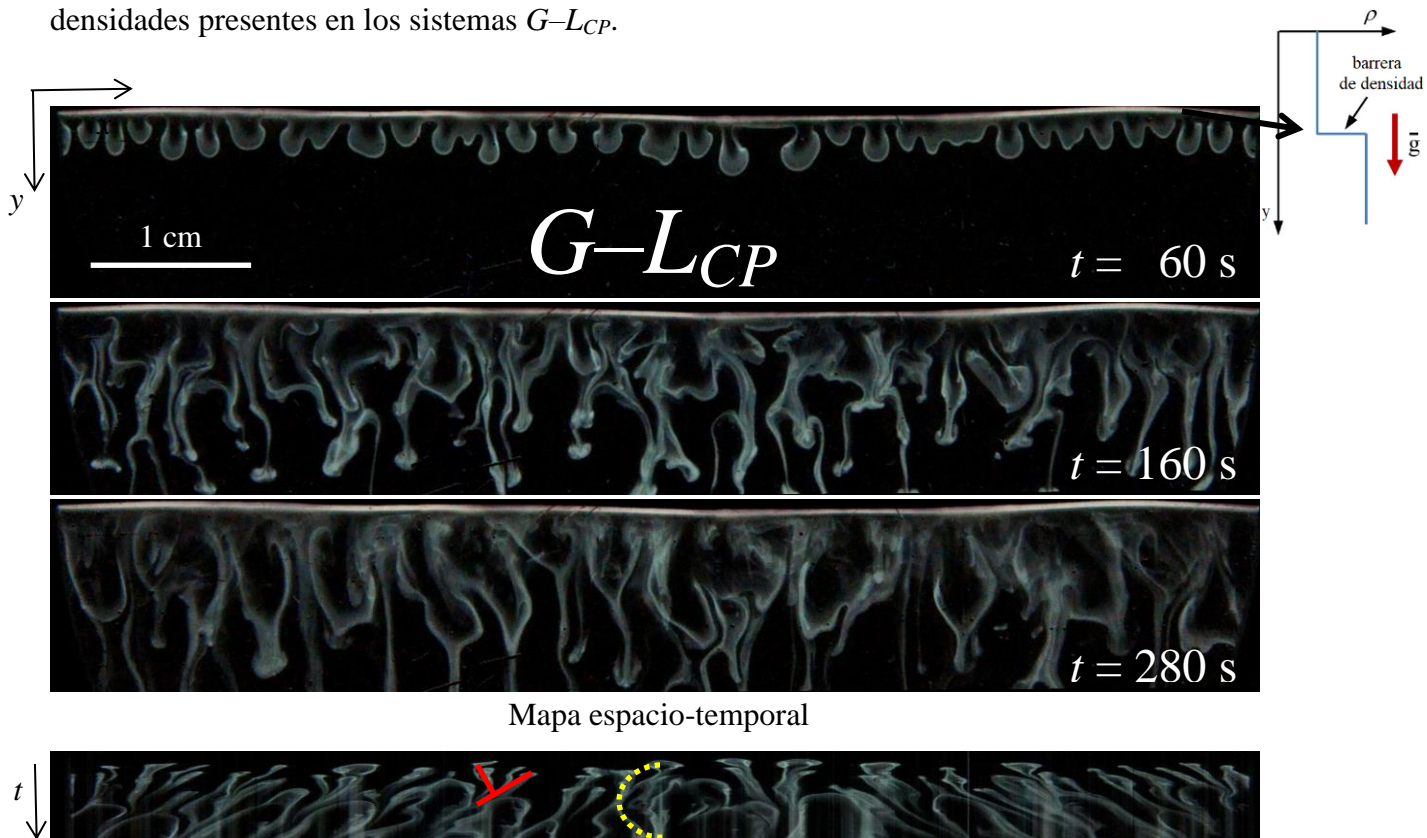


Fig. 4.13: Desarrollo de inestabilidad  $G-L_{CP}$  a los 60 s, 160 s y 280 s. Las imágenes del mapa espacio-temporal se toman a 1,5 mm de la interfase durante 354 s. Las líneas llenas muestran colapsos, mientras que las líneas punteadas indican oscilaciones transversales. En el lado derecho, un boceto del perfil de densidad cuando la interfase es globalmente estable y hay una barrera de densidad para el movimiento de los dedos para el sistema  $G-L_{CP}$ .

#### 4\_4\_2: Ensayos sin frontera física

Para verificar la ausencia de movimientos transversales en un sistema de  $R-T$  inestable sin una frontera física se realizan ensayos con soluciones de sacarosa 0,04 M y agua destilada. Se utiliza la misma celda de Hele-Shaw usada en los ensayos anteriores de  $L-L$  con frontera física. Para visualizar la inestabilidad, se utiliza la configuración Schlieren tipo Z descrita anteriormente.

En este caso no existe una frontera física entre las semi-celdas, y no se detectan movimientos laterales en el mapa espacio-temporal. El desarrollo de la inestabilidad a lo largo del tiempo y el mapa espacio-temporal de este sistema se muestran en la figura 4.14. Las áreas brillantes observadas en el mapa espacio-temporal corresponden al contorno de los dedos. En tiempos

cortos, se observa una zona brillante debido a la aparición de los dedos. El área brillante se ensancha con el paso del tiempo. Los bordes de la zona brillante corresponden al borde lateral de cada dedo. El dedo aumenta o disminuye su espesor a lo largo del tiempo debido a los movimientos convectivos. Este ensanchamiento no debe interpretarse como una oscilación del dedo. Se sugiere que, dado que no existe una frontera física, las soluciones pueden moverse libremente entre las celdas sin producir movimientos laterales de los dedos. La figura 4.14 cuenta con el perfil de densidades correspondiente al sistema  $L-L$  sin frontera física.

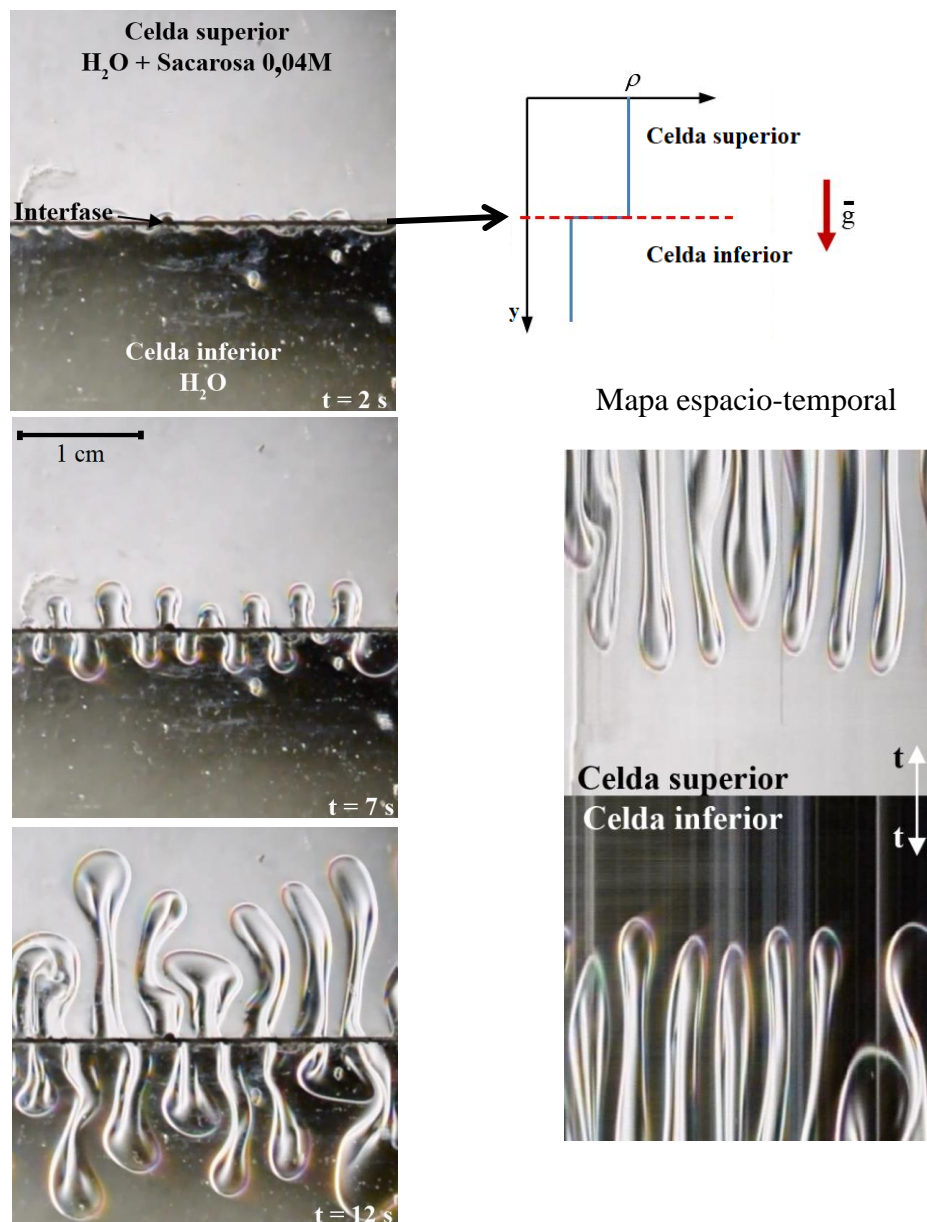


Fig. 4.14. Inestabilidad de  $R-T$  sin frontera física entre los fluidos, observada mediante la técnica de Schlieren. El mapa espacio-temporal se obtuvo durante 14 s a 1,5 mm a ambos lados de la interfase. No se observan movimientos laterales. En el lado derecho superior, un boceto de perfiles de densidad cuando el sistema es globalmente inestable y la barrera de densidad no está presente para un sistema  $L-L$ .

### 4\_4\_3: El número de Rayleigh (Ra)

Para lograr un análisis global, todas las experiencias se caracterizan a partir del número de Rayleigh.

El número de Rayleigh ( $Ra$ ) tiene en cuenta las fuerzas inerciales sobre las viscosas y en este caso permite estudiar todos los ensayos en conjunto teniendo en cuenta la diferencia de densidad existente entre los fluidos.

Dada la ecuación I.30 ( $Ra = Kl_0 g \Delta\rho / D\mu$ ) donde  $K$  es la permeabilidad ( $8,3 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ ),  $l_0$  es la longitud característica de la celda (separación entre placas = 0,001 m),  $g$  la aceleración de la gravedad terrestre ( $9,8 \text{ m/s}^2$ ),  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidad entre los fluidos cerca de la interfase,  $D$  es el coeficiente de difusión molecular de las especies ( $D_{HCl}$  en agua  $3,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $D_{CO_2}$  en agua  $2,15 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) y  $\mu$  es la viscosidad dinámica (1,005 g/ms).

Para el sistema  $L-L$ ,  $\Delta\rho$  es igual a  $\Delta\rho_{HCl} - \Delta\rho_{\min}$  donde  $\Delta\rho_{HCl}$  es la densidad inicial de la solución ácida superior (HCl) y  $\Delta\rho_{\min}$  es la densidad mínima en la semi-celda superior, extrapolada de los datos dados de Kuster et al. (2011). Para el sistema  $G-L$  se utiliza la ley de Henry para evaluar la solubilidad del  $CO_2$  a la presión de trabajo.

A partir de esto, se evalúa la influencia del  $Ra$  sobre los movimientos laterales en la inestabilidad de  $R-T$ . Se calculan los  $Ra$  para todos los ensayos a analizar y se obtienen los mapas espacio-temporales para los experimentos  $L-L$  y  $G-L_{CP}$  y  $G-L_{SP}$ , variando las concentraciones de los reactivos.

La figura 4.15 muestra que cuando  $Ra$  aumenta existe un aumento en el número de colapsos entre los dedos cerca de la interfase. Los dedos se unen antes, disminuyendo el número de onda cerca de la interfase, tanto en sistemas  $L-L$  como en  $G-L$ .



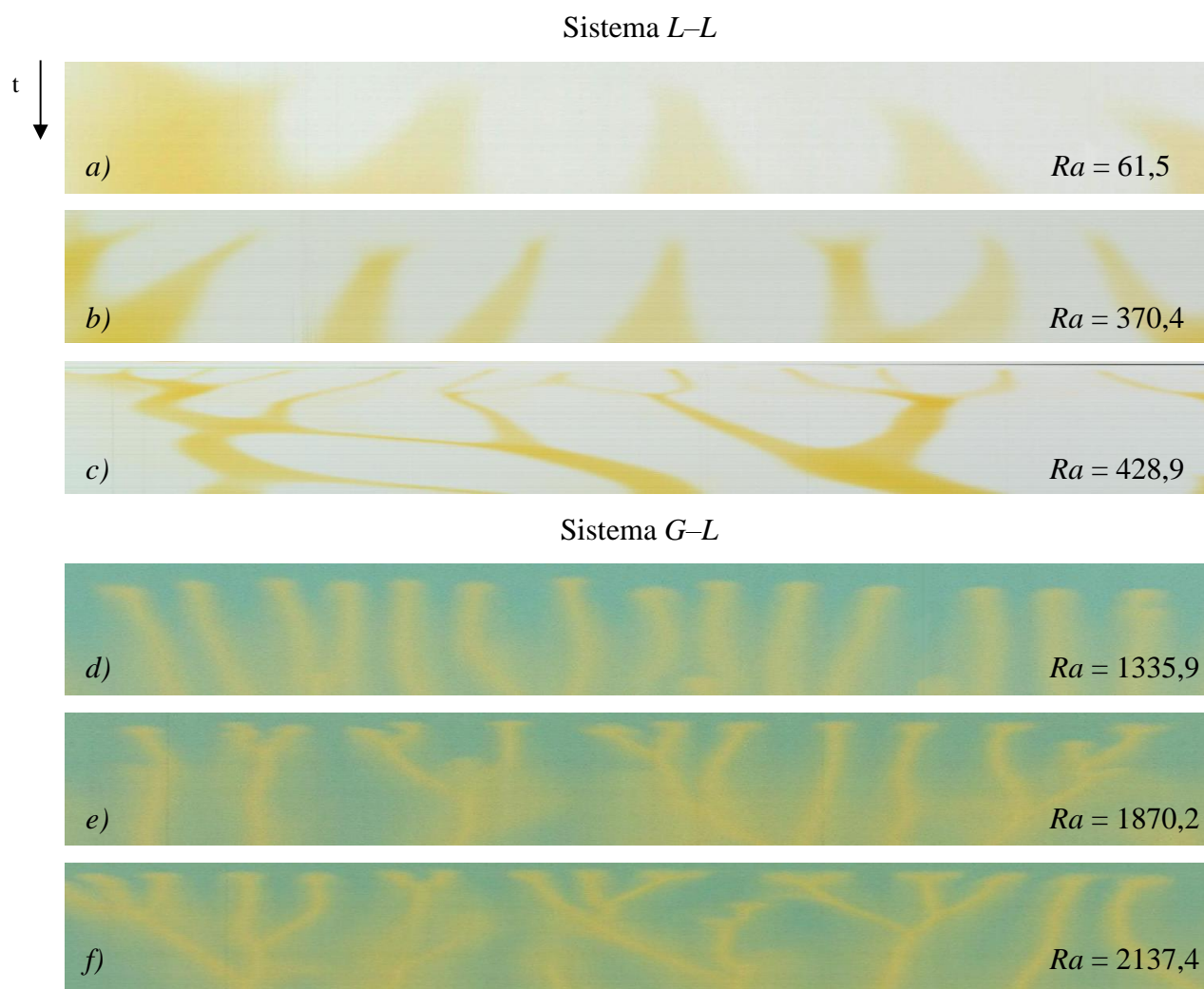


Fig. 4.15: Mapas espacio-temporales para diferentes  $Ra$ : los movimientos laterales de los dedos aumentan con  $Ra$ . Ancho de la imagen: 4,84 cm, imágenes obtenidas durante 1669 s (sistema  $L-L$ ) y 166 s (sistema  $G-L$ ). Composiciones químicas de los fluidos de los ensayos: *a*) HCl 0,05 M, NaBCG 0,01 M; *b*) HCl 0,1 M, NaBCG 0,02 M; *c*) HCl 0,1 M, NaBCG 0,01 M; *d*)  $\text{CO}_2$  (ac) 0,08 M, NaBCG  $3,2 \times 10^{-4}$  M; *e*)  $\text{CO}_2$  (ac) 0,11 M, NaBCG  $3,2 \times 10^{-4}$  M; *f*)  $\text{CO}_2$  (ac) 0,13 M, NaBCG  $3,2 \times 10^{-4}$  M.

Se realiza un análisis detallado de la velocidad y amplitud de los movimientos transversales de los dedos cerca de la interfase (cuando no existe colapso de dedos) para los sistemas  $L-L$  y  $G-L_{SP}$ , utilizando los programas desarrollados en MatLab©. La velocidad transversal se mide a partir del mapa espacio-temporal correspondiente a cada ensayo, ya que es posible determinar la información de desplazamiento ( $\Delta x$ ) y el tiempo transcurrido ( $\Delta t$ ). Para medir la amplitud de las oscilaciones de cada ensayo (cinco repeticiones por cada sistema), solo se tienen en cuenta los dedos en los que es posible observar al menos medio ciclo de la oscilación en los mapas espacio-temporales.

## 4\_5: DISCUSIÓN

La figura 4.16 se muestra que la velocidad transversal adimensional  $V$  de los dedos cerca de la interfase aumenta con el  $Ra$  (y por lo tanto, con  $\Delta\rho$ ). La velocidad transversal se hace adimensional con  $4D/l_0$  (siendo  $D$  el coeficiente de difusión molecular para la especie HCl en agua para el sistema  $L-L$  y  $\text{CO}_2$  en el agua para el sistema  $G-L$ ).  $Ra$  se encuentra en el rango de 60 a 500 para el sistema  $L-L$  y de 1000 a 3000 para el  $G-L$ . Estos datos se obtienen variando las concentraciones de los fluidos.

Para los ensayos del sistema  $L-L$  con  $\text{NaBCG } 1 \times 10^{-2} \text{ M} - \text{HCl } 5 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $Ra = 6,2$ ) y  $\text{NaBCG } 1 \times 10^{-2} \text{ M} - \text{HCl } 2 \times 10^{-2} \text{ M}$  ( $Ra = 24,6$ ), es importante aclarar que cuando  $Ra$  es lo suficientemente pequeño no se observa inestabilidad porque los efectos difusivos son más importantes que los efectos convectivos. Otro aspecto a destacar en la figura 4.16 es la existencia de una relación lineal entre la velocidad transversal adimensional  $v^*$  y  $Ra$ , independientemente del tipo de frontera. Al elegirse  $v^* = vl_0/4D$  y  $Ra = Kl_0g\Delta\rho/\mu D$ , donde  $v$  es la velocidad transversal dimensional, y ambas cantidades son proporcionales entre sí, se puede concluir que la relación entre  $v$  y  $\Delta\rho$  es independiente de  $l_0/D$ .

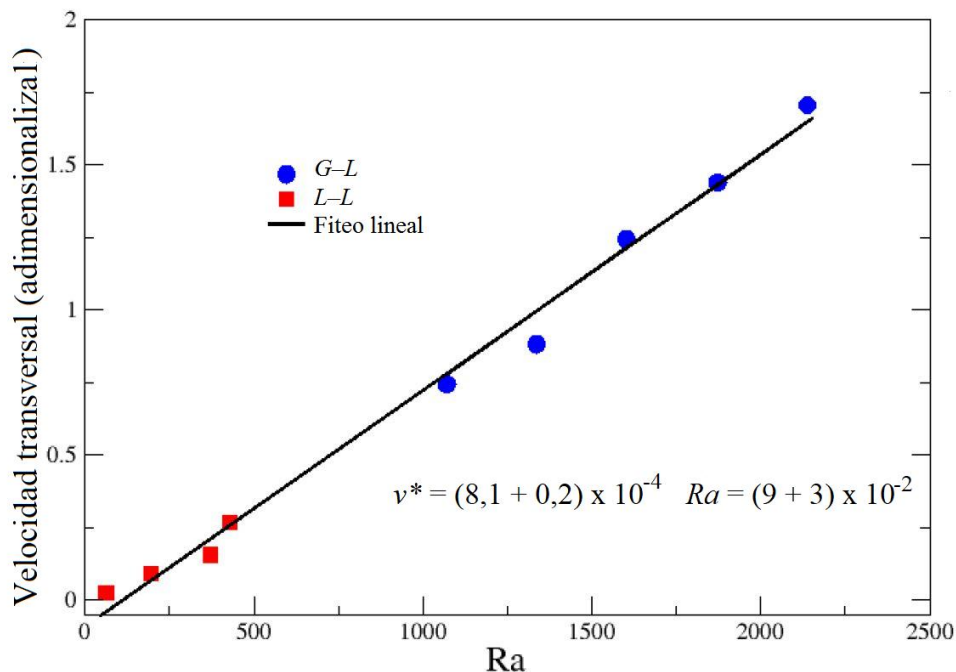


Fig. 4.16: Velocidad transversal adimensional  $v^*$  en función del  $Ra$ . Cada punto es un promedio de cinco ensayos. Errores de  $Ra$ : 1% para  $L-L$  y 10% para  $G-L$ . Errores de  $v^*$ : 10%.

Un aumento del contraste entre las densidades aumenta la dinámica del sistema, lo que se evidenciada en una mayor velocidad transversal de los dedos. Por otro lado, las velocidades de ambos sistemas siguen la misma ley de crecimiento, validando la estimación del  $Ra$  para ambos. Para calcular  $Ra$  para el caso  $G-L$ , se propone que solo se tenga en cuenta la diferencia de densidad entre una solución de  $CO_2$  acuoso y agua pura, ya que cualquier otra especie química del sistema se encuentra presente en toda la solución (en la región con  $CO_2$  acuoso y en la región con agua pura), sin afectar el  $\Delta\rho$  entre ambas regiones. Para verificar esta afirmación, se utilizan varias soluciones acuosas de  $NaBCG$ ,  $NaOH$ ,  $NaHCO_3$  y  $NaCl$  que están presentes en las regiones con y sin  $CO_2$  acuoso. Si la hipótesis es válida, su presencia no afectaría la diferencia de densidad y la velocidad transversal sería independiente de las soluciones acuosas.

La figura 4.17 muestra que no se observan diferencias significativas en las velocidades transversales para estas soluciones. Por lo tanto, el uso de un indicador de pH, así como las soluciones utilizadas anteriormente para visualizar la inestabilidad en el sistema  $G-L$ , no afectan su dinámica ni el cálculo de  $Ra$ .

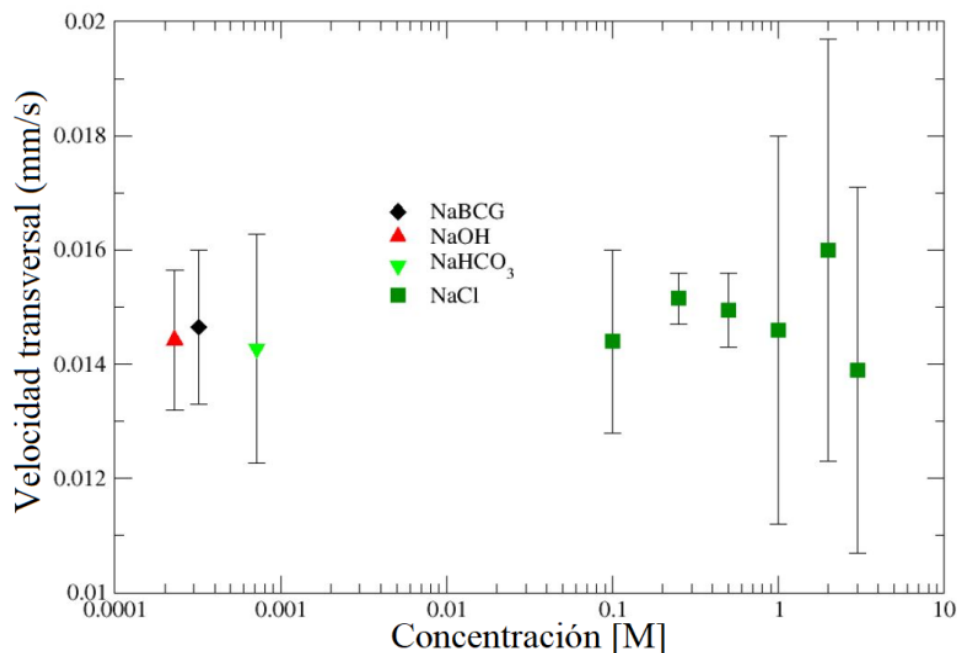


Fig. 4.17: Velocidades transversales correspondientes a los sistemas  $G-L$  indicados en la tabla 4.2. No se observan diferencias significativas ( $Ra = 2137,4$ ).

La figura 4.18 muestra que la amplitud de las oscilaciones es independiente del  $Ra$  y, por lo tanto, es independiente de la variación de densidad de las soluciones. En cambio, cuando se

producen oscilaciones, su frecuencia aumenta debido a que la velocidad transversal aumenta para la misma amplitud (véanse las figuras 4.16 y 4.17).

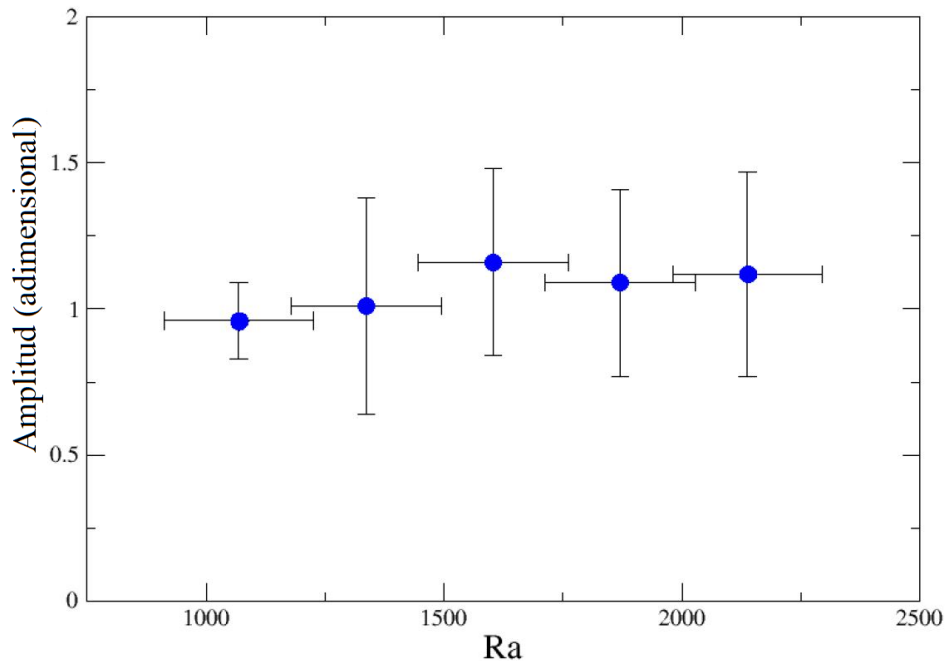


Fig. 4.18. Amplitud adimensional de las oscilaciones de los dedos (sistema  $G-L$ ) en función del  $Ra$ . La amplitud se hace adimensional con  $l_0$ .

Por otro lado, el número de onda para la inestabilidad del sistema  $G-L$  se mide a 1,5 mm de la interfase en dos momentos: a) cuando comienza a desarrollarse la inestabilidad, y b) al final del ensayo, cuando los dedos han colapsado. Para hacer esto, la transformada de Fourier se aplica al perfil de escala de grises de las imágenes de inestabilidad.

La figura 4.19 muestra el  $k$  al comienzo ( $k_0$ ) y al final ( $k_f$ ) de los ensayos. El  $k$  inicial muestra un ligero aumento cuando el  $Ra$  aumenta pero, al final de los ensayos, se observa una tendencia decreciente del  $k$ . Esta disminución del número de onda se produce porque con un  $Ra$  más alto, más dedos colapsan debido a una mayor velocidad transversal (figura 4.16). Sobre la base de estos resultados, se llega a la conclusión de que a medida que la velocidad transversal aumenta cuando el  $Ra$  aumenta, el número de onda en la interfase  $G-L$  o  $L-L$ , disminuye.

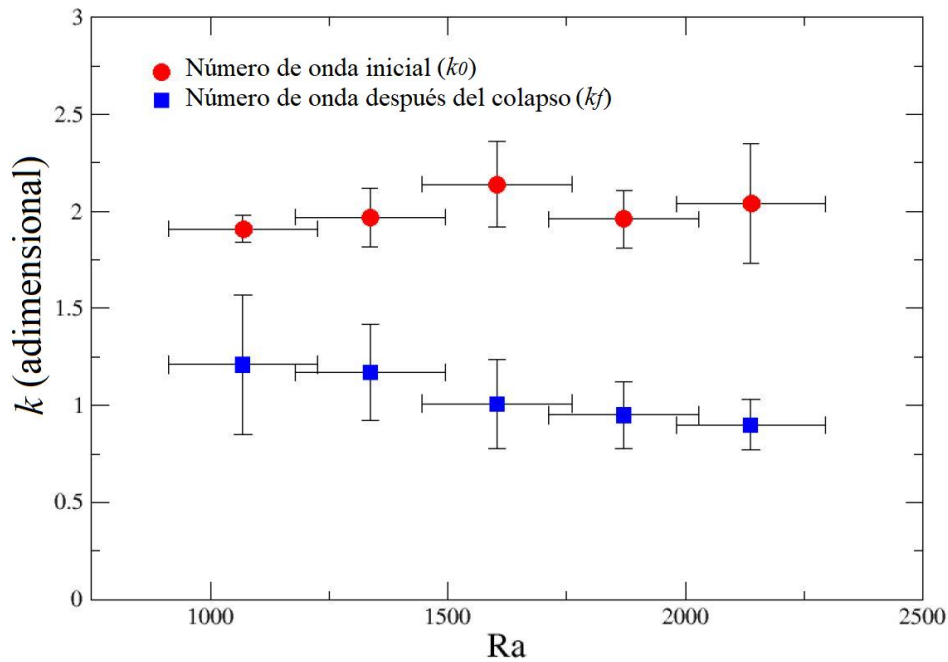


Fig. 4.19: Número de onda inicial ( $k_i$ ) y después del colapso ( $k_f$ ) adimensional a 1,5 mm de la interfase para el sistema  $G-L$  en función del  $Ra$ . Cada punto es un promedio de cinco repeticiones de ensayos. El número de onda se hace adimensional con  $l_0$ .

El mismo fenómeno ha sido observado previamente por diferentes autores (Outeda et al., 2014; Wylock et al., 2014): los números de onda en la interfase disminuyen con el tiempo debido al movimiento transversal de los dedos en esta área, pero hasta la realización de este estudio no se habían dado más explicaciones a esta observación. Por eso a partir del análisis realizado, se propone que la existencia de una frontera física es el origen de los movimientos transversales. Como los dedos hacia abajo o hacia arriba en el sistema  $L-L$  o en los sistemas  $G-L$  no pueden cruzar la frontera, deben cambiar su dirección cuando llegan a esta área. Esto da lugar a un movimiento transversal del dedo, que produce oscilaciones y, cuando es posible, al colapso con el/los dedo/s vecino/s.

Por otro lado, si la difusión transversal de los dedos contribuye al mecanismo de homogeneización de la mezcla, se sugiere que el tiempo necesario para homogeneizar la mezcla es mayor en el área donde el número de onda es menor. Por ejemplo, esto se verifica para el ensayo con  $Ra = 2137,4$  en el frente de digitación, con un  $k$  de  $2,04 \text{ mm}^{-1}$  (figura 4.19), donde el tiempo de mezclado es de 28 segundos con un  $D$  de  $2,15 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . En cambio, para la misma experiencia en la frontera, los colapsos reducen el número de onda a  $0,9 \text{ mm}^{-1}$  y el tiempo de mezcla aumenta a 143 s. Aunque estos resultados sugieren que sería posible obtener sistemas en los que se pudieran observar los dedos cerca de la interfase y que se

podiera producir una mezcla homogénea en áreas suficientemente alejadas de la frontera física, no fue posible verificar experimentalmente esta situación, debido al tamaño de la celda. En base en estos resultados, se sugiere que en todos los sistemas con frontera física que impidan el libre movimiento de inestabilidades hidrodinámicas (originadas por el desplazamiento de un fluido de menor movilidad por uno con mayor movilidad, como en el caso de la digitación viscosa o de un cambio en la permeabilidad en un medio poroso), podrían esperarse movimientos laterales de los dedos, con la consiguiente disminución del número de onda en esa zona.

En este trabajo se muestra experimentalmente que la velocidad de movimiento lateral de los dedos aumenta linealmente cuando el  $Ra$  aumenta. Esto fue probado experimentalmente para  $60 < Ra < 2200$  y coincide con los resultados numéricos encontrados por Fernández et al. (2018) para  $800 < Ra < 2700$ . En la figura 4.20 se muestran los valores experimentales (figura 4.16) junto con los obtenidos numéricamente.

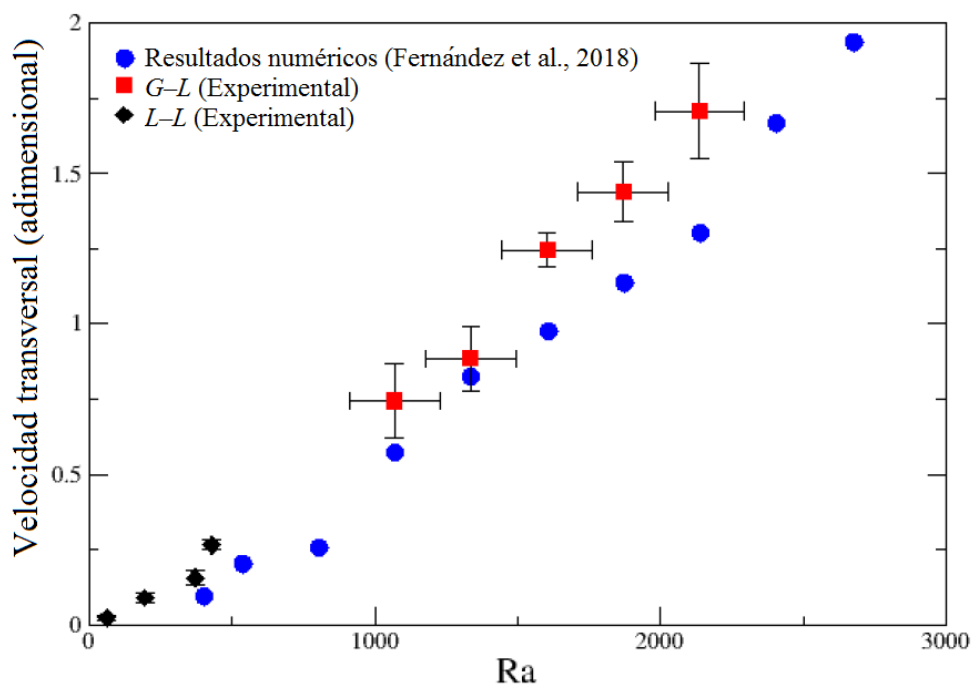


Fig. 4.20: Velocidad transversal adimensional  $v^*$  en función del  $Ra$ . Se comparan los resultados experimentales (figura 4.16) con los numéricos obtenidos por Fernández et al. (2018).

De la figura 4.20 se ve, por ejemplo, que para  $Ra \sim 1336$  el valor de la velocidad transversal adimensional obtenida experimentalmente es  $V_{EXP} = 0,88 \pm 0,08$  y el valor obtenido numéricamente es  $V_{NUM} = 0,83$ , que se encuentra dentro del error experimental. Las

pendientes obtenidas experimental y numéricamente son:  $m_{EXP} = (8,1 \pm 0,2) \times 10^{-4}$  y  $m_{NUM} = (8,3 \pm 0,4) \times 10^{-4}$  respectivamente.

En cuanto a los valores numéricos obtenidos de la amplitud, en la figura 4.21 se muestra el gráfico comparativo. Aunque el valor experimental de la amplitud adimensional de las oscilaciones, cuando se producen,  $A_{EXP} \sim 1,0$  difiere del valor numérico en un 50% ( $A_{NUM} \sim 1,5$ ), en la figura 4.21 se ve que ambas tienen un comportamiento similar. Ambos son independientes de las variaciones en  $Ra$ .

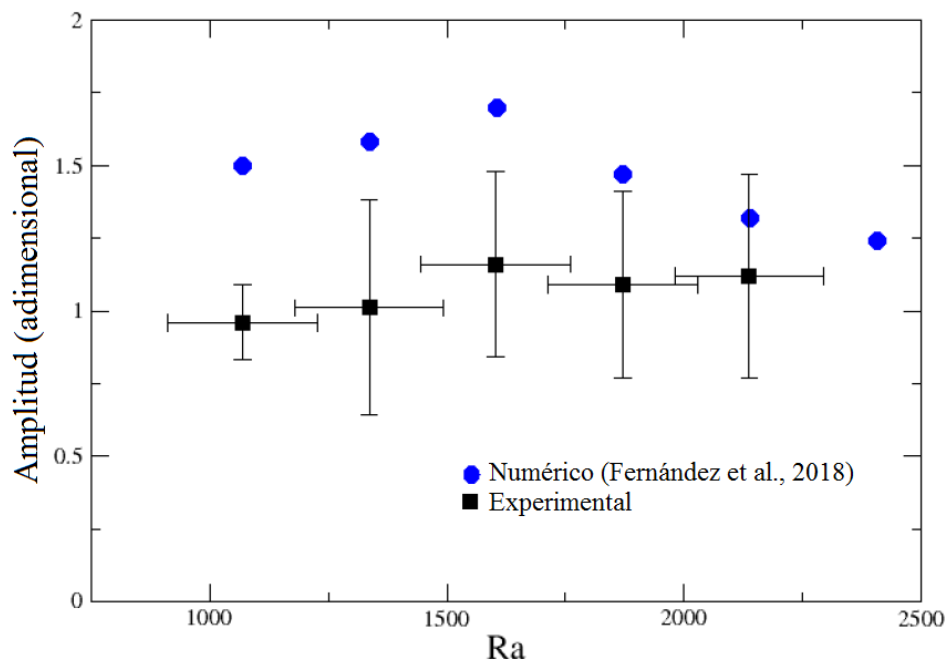


Fig. 4.21. Valores experimentales de la amplitud adimensional de las oscilaciones de los dedos (sistema  $G-L$ ) junto con los valores obtenidos numéricamente (Fernández et al., 2018), todos en función del  $Ra$ . Si bien hay una diferencia de casi el 50 %, el comportamiento es similar.

La comparación respecto al número de onda  $k$  se puede ver en la figura 4.22. Se nota claramente una misma tendencia en ambos casos. Con respecto al número de onda adimensional inicial ( $k_0$ ), se puede observar que los resultados experimentales y numéricos aumentan de 1,5 a 2,5 cuando el  $Ra$  aumenta para ambos. El número de onda después del colapso ( $k_f$ ) disminuye entre los valores 1,75 y 0,25 para ambos resultados.

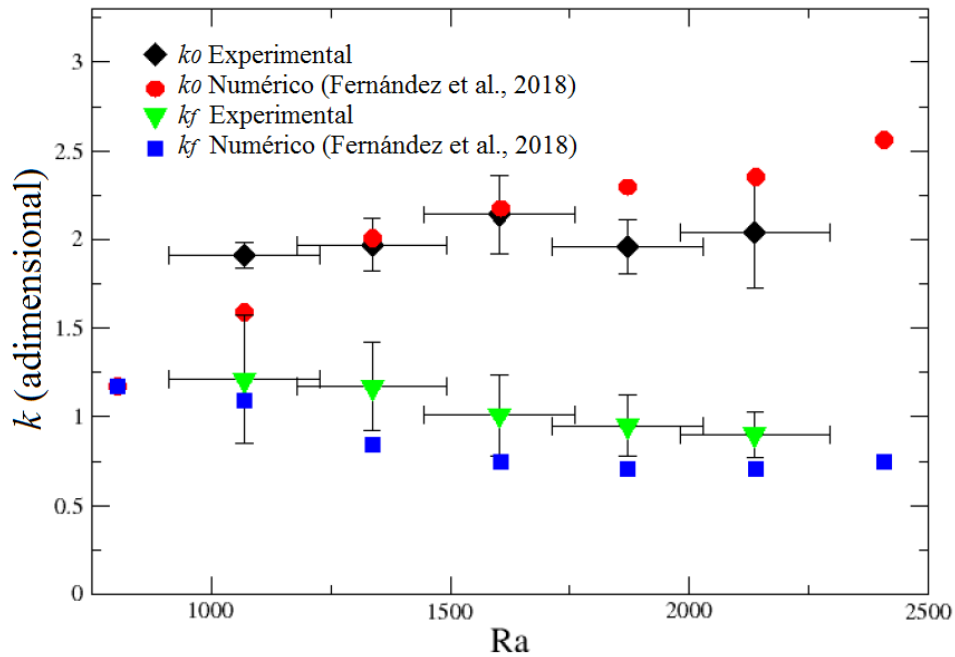


Fig. 4.22. Comparación de los  $k$  experimentales y los obtenidos numéricamente (Fernández et al., 2018), todos en función del  $Ra$ . Se nota claramente una misma tendencia en ambos casos.

## 4\_6: CONCLUSIONES

En este capítulo se demuestra que la presencia de una frontera física da lugar a movimientos laterales, que son transversales al desarrollo de los dedos. El origen de estos movimientos no se había explicado hasta el momento en la bibliografía. Estos movimientos transversales podrían producir el colapso de los dedos vecinos si los mismos se encuentran próximos y la disminución del número de onda de la inestabilidad durante su desarrollo. Si no se encuentran cerca entre sí, los dedos producen un movimiento oscilatorio transversal a la digitación. Se ha verificado que la velocidad transversal de los dedos es mayor cuando el  $Ra$  aumenta, produciendo colapso de los dedos en tiempos más cortos. La evolución del número de onda se ve afectada por la presencia de una frontera, independientemente de su origen.

Por otro lado, todos estos resultados se han podido corroborar con las simulaciones numéricas realizadas por el grupo de trabajo.

## 4\_7: MATERIAL EXTRA

El trabajo de investigación experimental que se detalla en este capítulo, ha sido publicado por la revista *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* con el título *Lateral*



*movements in Rayleigh–Taylor instabilities due to frontiers. Experimental study.* El mismo se encuentra en el Anexo 3 de esta tesis.

Además, las simulaciones numéricas que corroboran y confirman los resultados experimentales, fueron publicados por la misma revista bajo el título *Lateral movements in Rayleigh–Taylor instabilities due to frontiers. Numerical analysis.* Este artículo se encuentra en el Anexo 4.



## CONCLUSIONES GENERALES

Esta tesis tiene un fuerte aporte experimental y a partir de todo lo expuesto en este trabajo de investigación son muchas las conclusiones que se pueden sacar al respecto.

Se pudo desarrollar un procedimiento relativamente sencillo basado en el análisis de imágenes obtenidas en dispositivos microfluídicos para la medición de coeficientes de difusión  $D$ . Se pudo obtener el coeficiente de difusión de un indicador de pH ( $NaBCG$ ), el cual es utilizado para estudiar la digitación producida por la disolución de  $CO_2$  en sistemas acuosos.

Se ha podido poner a punto un equipo experimental para observar la evolución de la inestabilidad de Rayleigh–Taylor que se genera por la disolución de  $CO_2$  en solución acuosa. Se pudo ver que a medida que aumenta la presión parcial del gas, la zona de mezcla aumenta. Esta tendencia se observa para soluciones con o sin sales disueltas. El agregado de sales tales como bicarbonato de sodio o hidróxido de sodio en concentraciones pequeñas (que no modifican significativamente la densidad de la solución), reducen la zona de mezcla en comparación con soluciones sin estas sales. Se determinó que los efectos que hacen que la misma disminuya son distintos. El agregado de bicarbonato de sodio a la solución hace que se forme una solución buffer y bajo estas condiciones el indicador no tiene la sensibilidad suficiente como para distinguir cambios en el pH. La adición de hidróxido de sodio consume parte del  $CO_2$  que sería utilizado para aumentar la zona de mezcla. Por otro lado, el agregado de cloruro de sodio en distintas concentraciones genera una leve tendencia a disminuir la zona de mezcla en función del aumento de densidad de la solución.

En cuanto al estudio del número de onda de la inestabilidad se ha podido medir correctamente, pero no se ha encontrado una relación estrecha entre las presiones parciales del gas y el agregado de bicarbonato de sodio o hidróxido de sodio con el aumento o disminución del  $k$ . Se pudo observar una leve disminución del número de onda a medida que aumenta la densidad de la solución (con el agregado de cloruro de sodio). Se atribuye esta leve reducción del número de onda debido al efecto de la difusión transversal a los dedos

Se ha diseñado por completo y con mucho éxito un equipo experimental capaz de estudiar la inestabilidad de  $R-T$  en la cual se forma precipitado producto de la disolución de  $CO_2$  en solución. Se esperaba que las perturbaciones en el frente de inestabilidad debido a la caída de las partículas, las cuales originan movimientos convectivos en regiones donde no existiría sin la presencia de las mismas, produzcan un aumento de la longitud de la zona de mezcla. Sin

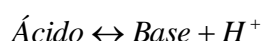
embargo, los resultados muestran que la fuerza de arrastre creada por las partículas que caen no producen un aumento en la zona de mezcla de la inestabilidad. Por otra parte, se observa que la zona de mezcla es fuertemente afectada por la reducción del  $\text{CO}_2$  disponible para el desarrollo de la inestabilidad. Se atribuye esto a que una gran parte del  $\text{CO}_2$  se consume para formar el precipitado, de modo que la fase acuosa restante tiene menor densidad porque contiene menos soluto, retardando el progreso de la inestabilidad. Para probar esta hipótesis, se aumentó la presión de  $\text{CO}_2$  en soluciones donde se forma precipitado, obteniendo mayores zonas de mezcla. Por lo tanto, en sistemas donde la inestabilidad se produce debido a la disolución de  $\text{CO}_2$  en un medio acuoso con condiciones experimentales adecuadas para la formación de precipitado, la longitud del dedo disminuye comparado con lo que sucede en ausencia de formación de precipitado.

Además, en esta tesis se demostró que la presencia de una frontera física da lugar a movimientos laterales, transversales al desarrollo de la digitación en inestabilidad de  $R-T$ . El origen de estos movimientos no se había explicado hasta el momento en la bibliografía. Estos movimientos transversales producen el colapso de los dedos vecinos si los mismos se encuentran próximos y la disminución del número de onda de la inestabilidad durante su desarrollo. Si no se encuentran cerca entre sí, los dedos producen un movimiento oscilatorio transversal a la digitación. Se ha verificado que la velocidad transversal de los dedos es mayor cuando el número de Rayleigh aumenta (es decir, cuando la diferencia de densidad entre los fluidos es mayor), produciendo colapso de los dedos en tiempos más cortos. La evolución del número de onda se ve afectada por la presencia de una frontera, independientemente de su origen. Por otro lado, todos los resultados vinculados al movimiento transversal observado se han podido corroborar con simulaciones numéricas realizadas por el grupo de trabajo.

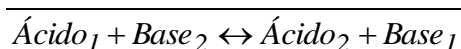
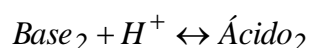
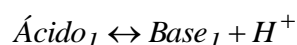
## ANEXO 1: REACCIONES ÁCIDO-BASE

La reacción de neutralización entre un ácido y una base fue tal vez la primera reacción química que se estudió en forma sistemática en la historia de la química. El hecho de que ambas especies perdieran sus propiedades dio lugar a múltiples conjeturas.

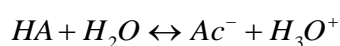
Según la teoría de Bronsted-Lowry (Levine, 1996; Mahan, 1980), la cual es la más adecuada para el estudio de equilibrios en disoluciones acuosas (Burriel-Martí, 1996), los ácidos se definen como especies capaces de ceder protones y las bases como especies capaces de aceptar protones. Todo ácido tiene una base conjugada con la que se encuentra en equilibrio, y toda base tiene su ácido conjugado



Sin embargo, dado que el ion  $H^+$  no puede existir libre en disolución, para que un ácido se pueda transformar en su base conjugada liberando protones tiene que haber simultáneamente una base, de otro sistema ácido-base, que acepte los protones. Se tiene entonces una reacción ácido-base:



La fuerza de una especie como ácido o como base es en realidad la medida del desplazamiento con que se produce la reacción ácido base con el disolvente. En el caso del disolvente agua, un ácido es tanto más fuerte cuanto más desplazada está hacia el término de la derecha la reacción:

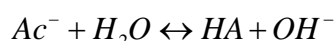


Donde  $HA$  es la especie ácida y  $Ac^-$  el ácido conjugado. La medida del desplazamiento de la reacción está dada por la constante de acidez del ácido  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad (\text{Ec. A.1})$$

Si  $K_a$  es alta, el ácido es fuerte, lo que indica que reacciona completamente con el agua cediéndole protones. Si  $K_a$  es más baja, el ácido es más débil y cede menos cantidad de protones al agua.

La fuerza de una base se corresponde con el desplazamiento con que se produce la reacción ácido-base con el disolvente, con agua es la reacción de captación de protones por la base



Se puede conocer el grado de desplazamiento de la reacción a partir de la constante de equilibrio  $K_b$ :

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[Ac^-]} \quad (\text{Ec. A.2})$$

Respecto a los valores de  $K_b$  y la fuerza de las bases se puede hacer las mismas consideraciones que se hacen para  $K_a$  y la fuerza de los ácidos. Valores altos de  $K_b$  corresponden a bases fuertes y valores bajos, a bases débiles.

Si un ácido es fuerte y cede protones al agua, la reacción inversa estará poco favorecida. Por lo que la base conjugada de un ácido fuerte será débil y viceversa.

Si de las ecuaciones A.1 y A.2 se despejan los pares conjugados en el mismo término, se obtiene respectivamente:

$$\frac{[Ac^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} \quad \text{y} \quad \frac{[Ac^-]}{[HA]} = \frac{[OH^-]}{K_b}$$

Si se igualan y se despeja el producto de las constantes de equilibrio se obtiene:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b} \quad \Rightarrow \quad K_a \cdot K_b = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w$$

Entonces los valores de las constantes  $K_a$  y  $K_b$ , de un mismo par conjugado están relacionados entre sí por la constante de autoprotólisis del agua  $K_w$ .

La concentración del agua no figura en la ecuación anterior porque en soluciones diluidas (disolvente casi puro) su actividad se considera igual a la unidad. La constante de equilibrio, también denominada producto iónico del agua, adquiere el valor de  $1 \times 10^{-14}$  a  $25^\circ\text{C}$ , aumentando ligeramente con la temperatura. En agua pura, a  $25^\circ\text{C}$  y exenta de otro ácido o base distinta del agua

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = (K_w)^{1/2} = 10^{-7} \text{ moles/litro}$$

Esto indica que el agua está muy poco dissociada, y se comporta como un ácido débil y una base débil.

Si el agua contiene disueltas especies ácidas, su concentración en iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  será mayor que en iones  $\text{OH}^-$ . Si contiene bases, la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  será menor que la de  $\text{OH}^-$ . Por lo tanto tenemos un medio

Neutro si:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$

Ácido si:  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M}, [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M}$

Básico si:  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}, [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ M}$

La concentración de los protones suele expresarse de forma logarítmica mediante el concepto de  $pH$ :

$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \log \left( \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right); \text{ Por consiguiente } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH}$$

Análogamente se puede expresar la concentración de iones  $\text{OH}^-$

$$pOH = -\log [\text{OH}^-] = \log \left( \frac{1}{[\text{OH}^-]} \right); [\text{OH}^-] = 10^{-pOH}$$

Y de la expresión de la constante de autoprotólisis del agua, tomando el logaritmo y cambiando el signo a ambos lados de la ecuación resulta  $pH + pOH = 14$  y por tanto,

En medio ácido:  $pH < 7$  ;  $pOH > 7$

En medio neutro:  $pH = pOH = 7$

En medio básico:  $pH > 7$  ;  $pOH < 7$

Si reaccionan cantidades iguales de moles de un ácido fuerte, por ejemplo HCl, con una base fuerte, por ejemplo NaOH, se neutralizan mutuamente sus iones y  $OH$ , manteniendo la solución final neutra,  $pH = 7$ . Si están en cantidades diferentes la solución final será ácida o básica dependiendo de la especie que esté en mayor concentración.



## ANEXO 2

### Experimental analysis of density fingering instability modified by precipitation

L. Binda, C. El Hasi, A. Zalts, and A. D'Onofrio

Citation: *Chaos* **27**, 053111 (2017); doi: 10.1063/1.4983670

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4983670>

View Table of Contents: <http://aip.scitation.org/toc/cha/27/5>

Published by the [American Institute of Physics](#)

---

#### Articles you may be interested in

[Dissolution in anisotropic porous media: Modelling convection regimes from onset to shutdown](#)

*Physics of Fluids* **29**, 026601 (2017); 10.1063/1.4975393

---

Welcome to a

Smarter Search 

PHYSICS  
TODAY

with the redesigned  
*Physics Today Buyer's Guide*

Find the tools you're looking for today!

## Experimental analysis of density fingering instability modified by precipitation

L. Binda,<sup>1,2</sup> C. El Hasi,<sup>2</sup> A. Zalts,<sup>2</sup> and A. D'Onofrio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Medios Porosos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850, C1063ACV Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup>Instituto de Ciencias, Universidad Nacional de General Sarmiento, Juan M. Gutiérrez 1150, B1613GSX, Los Polvorines, Provincia de Buenos Aires, Argentina

(Received 19 December 2016; accepted 4 May 2017; published online 19 May 2017)

We analyze the effect of precipitate formation on the development of density induced hydrodynamic instabilities. In this case, the precipitate is  $\text{BaCO}_3$ , obtained by reaction of  $\text{CO}_2$  with aqueous  $\text{BaCl}_2$ .  $\text{CO}_2(\text{g})$  dissolution increases the local density of the aqueous phase, triggering Rayleigh–Taylor instabilities and  $\text{BaCO}_3$  formation. It was observed that at first the precipitate was formed at the finger front. As the particles became bigger, they began to fall down from the front. These particles were used as tracers using PIV technique to visualize the particle streamlines and to obtain the velocity of that movement. This falling produced a downward flow that might increase the mixing zone. Contrary to expectations, it was observed that the finger length decreased, indicating that for the mixing zone development, the consumption of  $\text{CO}_2$  to form the precipitate is more important than the downward flow. The mixing zone length was recovered by increasing the availability of the reactant (higher  $\text{CO}_2$  partial pressure), compensating the  $\text{CO}_2$  used for  $\text{BaCO}_3$  formation. Mixing zone development rates reached constant values at shorter times when the precipitate is absent than when it is present. An analysis of the nonlinear regime with and without the precipitate is performed. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4983670>]

**Formation of precipitates is a widespread phenomenon that appears in several fields. In particular, its incidence on fingering instability might be important for geological sequestration of  $\text{CO}_2$ . Density driven instabilities are formed when a denser fluid is put on top of a less dense fluid. This triggers fingering in both, the upper and lower fluids. If the density difference is caused by a chemical reaction which produces precipitating particles, changes might be expected in the instabilities. In this article, we have studied the effect of precipitate formation on Rayleigh–Taylor instabilities analyzing the mixing zone evolution. On the other hand, the velocity of the falling particles was studied, both inside and outside the fingers in order to understand the importance of the dragging forces on the fingers. It was found that when there was precipitation, mixing zone diminished considerably. We checked that this decrease was due to the consumption of part of the reagent ( $\text{CO}_2$ , in this case) to form the solid particles instead of producing instabilities. The particle dragging force was not strong enough to compensate the reagent lack.**

particular, the role of reactions in processes such as geological sequestration of anthropogenic  $\text{CO}_2$  is beginning to be recognized through several  $\text{CO}_2$  trapping mechanisms, where  $\text{CO}_2$  dissolution and the process of forming *in situ* interstitial carbonate minerals would take place.<sup>7</sup> On the other hand, the buoyancy-driven instability pattern due to the density increase, brought by  $\text{CO}_2$  dissolution itself, is an established fact in literature.<sup>8–11</sup>

As it is known,  $\text{CO}_2$  is a soluble and reactive gas in water. Once it enters the aqueous phase, there is a local density increase into the gas–water interface due to the dissolution of the gas, and a temperature increase is produced by the acid–base neutralization reaction. A fingering pattern could be originated in this region, and the buoyancy-driven instability should be highly related to double-diffusive mixing, a phenomenon usually described in oceanography.<sup>12</sup> As  $\text{CO}_2$  is a weak acid in water, acid–base reactions will take place producing  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonate anion) and  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonate anion), increasing the gas dissolution and acidifying the medium. The heat produced by the exothermic neutralization reactions will decrease the density of the liquid layer containing  $\text{HCO}_3^-$  at the gas–liquid interface. If the density is controlled by two variables (mass and heat) that diffuse at different rates, the layer becomes susceptible to vertical mixing and a fast acquisition of the heat of the surrounding solution takes place when falling under gravity. Heat diffuses approximately 100 times faster than solute: heat diffusion ( $1.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ) is higher than the solutal mass diffusion ( $1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ). These conditions would give rise to double-diffusive mixing. On the other hand, if the aqueous phase is alkaline, we obtain a greater dissolution of  $\text{CO}_2$  and

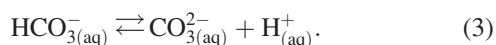
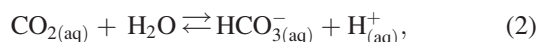
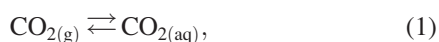
### I. INTRODUCTION

The interest on studying the instabilities in flows caused by local differences in density lies in the wide range of related phenomena, such as reactive-diffusive systems,<sup>1,2</sup> transport processes, mobility of species,<sup>3</sup> and heterogeneities in porous media.<sup>4–6</sup> The understanding of dissolution–convection processes in the presence of precipitation reactions is an emerging field that is gaining in importance. In

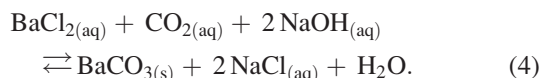
more  $\text{CO}_3^{2-}$  in the solution, originating more favourable conditions for the precipitation of slightly soluble carbonates such as  $\text{CaCO}_3$  or  $\text{BaCO}_3$ . The formation of carbonates removes carbon dioxide from the liquid phase.<sup>13,14</sup> Such a reaction would attenuate convective motion.

Regarding deep geologic  $\text{CO}_2$  sequestration, instabilities can be expected<sup>15,16</sup> when  $\text{CO}_2$  is injected into depleted oil wells or deep saline aquifers, unfit as drinking water sources. It is important to understand this phenomenon for geological storage of this gas, taking into account that instabilities may affect the dissolution rate and long term sequestration. Many articles have been published on experimental and theoretical aspects of geological sequestration of  $\text{CO}_2$ .<sup>17,18</sup> The effect of temperature,  $\text{CO}_2$  pressure, and different salt concentrations have been theoretically<sup>19</sup> and experimentally analysed.<sup>20</sup> On the other hand, the previous studies underline the interest on precipitation reactions during flow displacements in porous media in  $\text{CO}_2$  sequestration experiences.<sup>21–24</sup> Mineralization yielding carbonates is a promising process for a permanent safe storage of  $\text{CO}_2$  in different geological strata. Therefore, understanding the precipitation effects on the stability of  $\text{CO}_2$  diffusion is particularly important.<sup>25,26</sup> Nagatsu *et al.*<sup>25</sup> reported studies on precipitation reactions in a horizontal Hele Shaw cell.  $\text{CaCO}_3$  formation in porous media by *in situ* generation of reactants was reported by Redden *et al.*<sup>27</sup> In complex natural and engineered systems, the relative importance of individual sub-processes cannot be fully assessed without considering them as part of dynamic processes at work, where individual time and space-dependent processes are fully linked.<sup>28</sup> In this sense, solid phase growth and precipitation phenomena are related to different physical processes, in disciplines as diverse as atmospheric aerosol transport,<sup>29</sup> mineral formation in soils and other porous media,<sup>30</sup> transport and deposition mechanisms of nanoparticles,<sup>31,32</sup> formation and inhibition of scale deposition in industrial or domestic equipment<sup>33</sup> or geological  $\text{CO}_2$  sequestration,<sup>34</sup> among others. The goal of this work is to analyze the interplay of this instability with the formation of precipitate undergoing gravitational sedimentation.

By injecting  $\text{CO}_2$  in a porous medium or Hele-Shaw cell, the gas dissolves in the aqueous phase, which becomes denser, triggering an instability pattern. As  $\text{CO}_2$  reacts with water, its solubility will depend on the chemical equilibria between the species



If the aqueous phase is a solution containing  $\text{BaCl}_2$  and  $\text{NaOH}$  we obtain  $\text{BaCO}_3$  (solid) which precipitates according to the following equation:



Among the different techniques to visualize acid-base related instabilities, the use of a colour indicator is a well

known tool to obtain images to analyze. Despite that there is a reaction between  $\text{CO}_2$  and the colour indicator,  $\text{CO}_2$  consumption is negligible due to the low indicator concentration.

In the previous works<sup>20,35–37</sup> we have studied, both experimentally and numerically, fronts of the acid-base instabilities when an aqueous solution of a strong acid was put above a denser aqueous solution. In this work, the strong acid was replaced by  $\text{CO}_2$ , a weak acid that can give rise to the precipitation of carbonates. The development of instabilities was studied in different conditions, with and without precipitate, to determine the effect that these particles generate in the system. Also, using the PIV (Particle Image Velocimetry) technique, the streamlines traced by the precipitate were displayed to determine the effect of the particle flow.

## II. EXPERIMENTAL

The experimental setup consists of a vertically oriented Hele-Shaw cell specially designed to work with gases at different pressures. The cell was built with two 12 mm thick, 10 cm diameter acrylic plates with a 1 mm gap obtained with a spacer. The cell has four inlets, with different valves to allow the injection of rinsing and working solutions, as well as purging with  $\text{N}_2$  or filling with  $\text{CO}_2$  at a desired pressure. In each experiment, to observe the effects of  $\text{CO}_2$  dissolution, a constant  $\text{CO}_2$  pressure is held in contact with the aqueous solution contained in the lower half of the cell. For avoiding a premature reaction of  $\text{CO}_2$  with the solution during the injection of the aqueous phase, the cell is previously purged and loaded with  $\text{N}_2$ , and then, the solution is injected with a syringe. Once the solution is in place, we replace  $\text{N}_2$  by  $\text{CO}_2$  to start the experiment.<sup>20</sup> We use Bromocresol Green (BCG) sodium salt as a colour indicator to visualize the instabilities produced by  $\text{CO}_2$  dissolution. As it was shown in previous works,<sup>38</sup> Bromocresol Green (BCG) sodium salt is a suitable pH indicator to observe this kind of instabilities. The experimental data obtained with this indicator match those observed by Schlieren technique.<sup>38</sup> When studying pressure induced changes in the instabilities, it was checked that concentration changes of the indicator do not substantially alter the development of the instabilities.<sup>20</sup> All experiments were done at room temperature (22 °C).

The correct illumination of the cell is crucial to visualize the acid base and precipitate formation reactions with the greatest possible contrast. To visualize the colour changes due to pH indicator we use white background and back light, but to visualize the precipitate, a black background and overhead lights are employed. For observing both phenomena simultaneously in the same experiment, black background for half of the cell and white background for the other half are used (Fig. 1). The experiments were recorded with a digital camera (3072 × 2304 pixels). Images, obtained every 2 s, were stored and analyzed splitting in RGB (Red, Green, Blue channels), choosing the channel with the highest black-white contrast. The mixing zone is defined as the region parallel to the interface where the concentration of the acidic solution lies between 5% and 95% either with or without precipitate. We estimate this concentration as the average length

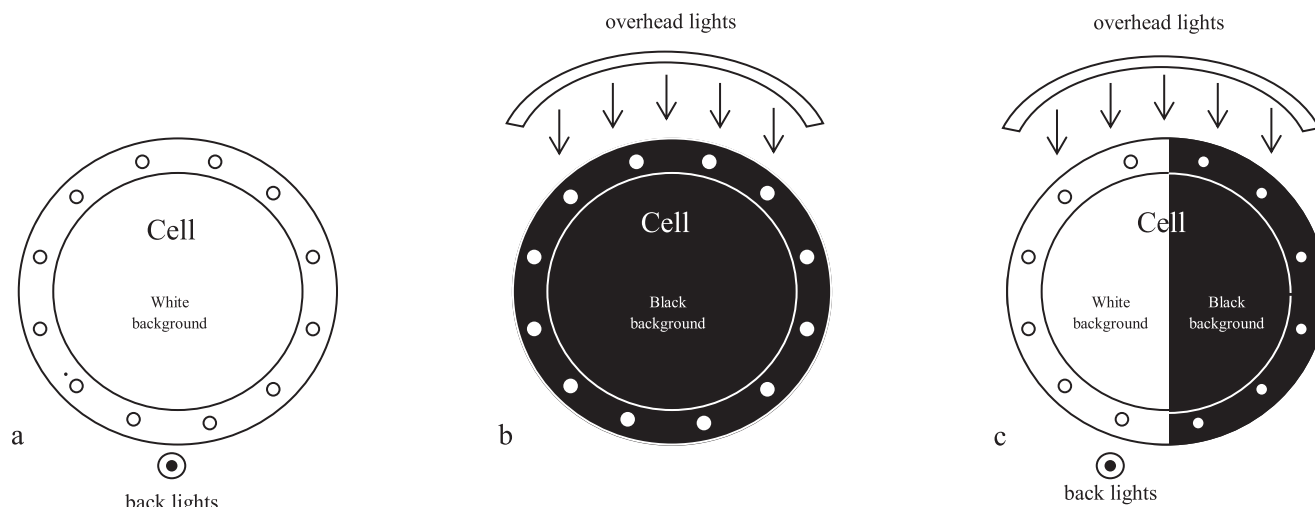


FIG. 1. Illumination set up (for more experimental details see Outeda *et al.*<sup>20</sup>) (a) Visualization through colour indicator changes: back lighting and white background; (b) precipitate visualization: black background and upper lighting. (c) Combination of both systems, for simultaneous visualization of precipitate formation and pH indicator.

of the fingers taking this length as the distance between the lower and upper end. This procedure is employed to determine the length of the mixing zone as a function of time.

### III. RESULTS

In this paper, we examine the instabilities driven by the dissolution of  $\text{CO}_2$  (at a fixed pressure) in an alkaline solution containing  $\text{BaCl}_2$ . Figure 2 (supplementary material, video) shows the development of instabilities visualized by the formation of precipitate of  $\text{BaCO}_3$  at various times (acid–base reactions are taking place, but as there is no colour indicator, the effect on the pH is not observable). As the gas dissolves, it increases the local density at the interface, triggering the instabilities and reacting with the components of the solution. When  $\text{BaCl}_2$  was present, the formation of a thin layer of precipitate was seen at the interface. The precipitate particles can be used as tracers. During the early development of the instabilities, the particles of precipitate follow the fingering pattern, taking the shape of the fingering front. As time evolved, many particles grow and fall down freely, creating convective precipitate currents.

On the other hand, Fig. 3(a) shows fingering by density difference, observed using a pH indicator, when  $\text{CO}_2$  is injected into the cell containing no  $\text{BaCl}_2$  (without formation of a precipitate). Figure 3(b) shows a combination of both visualization techniques used in the same experiment, to observe simultaneously the precipitate and the variation of pH. For each working condition, we performed six replicates. There were only negligible differences between the growth of the mixing zones of both visualization ways at time  $t = 50$  s. The particles falling down outside the fingers were not considered. For longer times, differences are clearly observable: the mixing zone with precipitate production decreases compared to the experiment without  $\text{BaCl}_2$ . A complete temporal evolution of the mixing zone is shown in Fig. 4. The differences in behaviour become significant at  $t = 70$  s; at  $t = 150$  s,

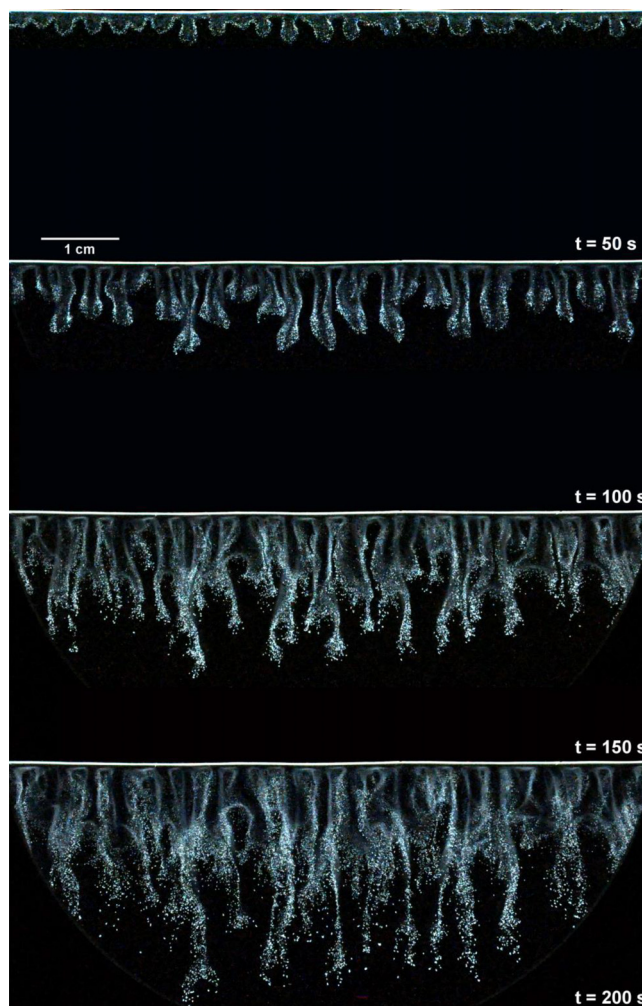


FIG. 2. Development of instabilities at  $t = 50$  s,  $t = 100$  s, and  $t = 150$  s, caused by  $\text{CO}_2$  (g) dissolution at 2.5 atm in an aqueous solution containing  $\text{NaOH}$  (0.01 M) and  $\text{BaCl}_2$  (0.01 M). White particles are solid  $\text{BaCO}_3$  (see supplementary material, video).

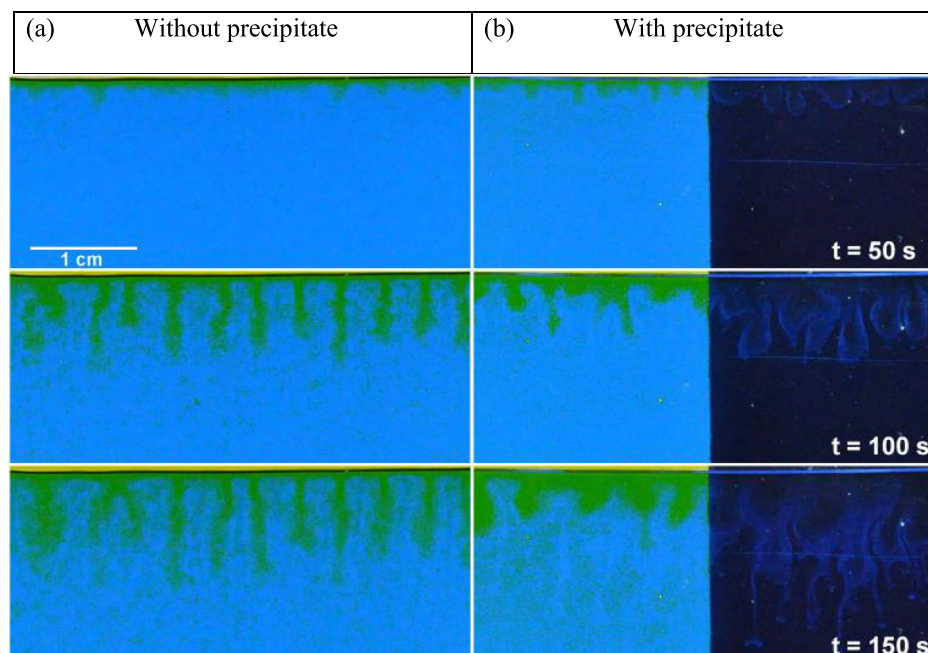


FIG. 3. Development of density driven instabilities at  $t=50$  s,  $t=100$  s and  $t=150$  s, induced by  $\text{CO}_2$  (g) dissolution at 2.5 atm in an aqueous solution. (a) pH changes observed using BCG ( $3.2 \times 10^{-4}$  M) in NaOH 0.01 M; and (b) simultaneous visualization of pH changes and  $\text{BaCO}_3$  precipitation (BCG  $3.2 \times 10^{-4}$  M, NaOH 0.01 M and  $\text{BaCl}_2$  0.01 M).

the mixing zone in the experiment where  $\text{BaCO}_3$  was formed was about 65% of that of the non perturbed system.

Figure 3(b) shows that initially, the pattern of the precipitate matches the shape of the colour indicator changes. As the particles grow in size and number, their falling velocity exceeds the fingering growth, and convective currents appear inwards to the bulk of the solution. These convective currents are shown in Fig. 5(a), where the PIV technique is applied to the precipitate particles as tracers, to obtain their velocities and streamlines in order to describe the convective motion into the cell. On the other hand, these particles are initially formed in the contour of the fingers, where the acid base reaction was taking place, describing the streamlines within them. As the particles grew in volume, a point is reached that caused them to fall faster than the downward movement of the finger in which they were originated. This

situation creates streamlines in the middle and sides of the fingers. These flows are shown in Fig. 5(b). The velocity field given in Fig. 5 matches the numerical results reported by Pau *et al.*<sup>39</sup>

By using PIV technique, it was determined that the average velocity of the particles, once they leave the fingers, is  $81 \pm 10 \mu\text{m/s}$ , while the average velocity of the particles that were inside them is  $47 \pm 10 \mu\text{m/s}$ . The average velocity of particles following the instability front (fingers) matches that obtained from the mixing zone development shown in Fig. 4 ( $50 \pm 8 \mu\text{m/s}$ ). This velocity was calculated taking into account the data between  $t=40$  s and  $t=80$  s, where the behavior was approximately linear.

The neutralization reaction is exothermic, so we can define thermal Peclet number  $\text{Pe}_T = Lv/D_T$ , where  $L$  is the Hele Shaw cell width (1 mm),  $D_T$  is the thermal diffusion

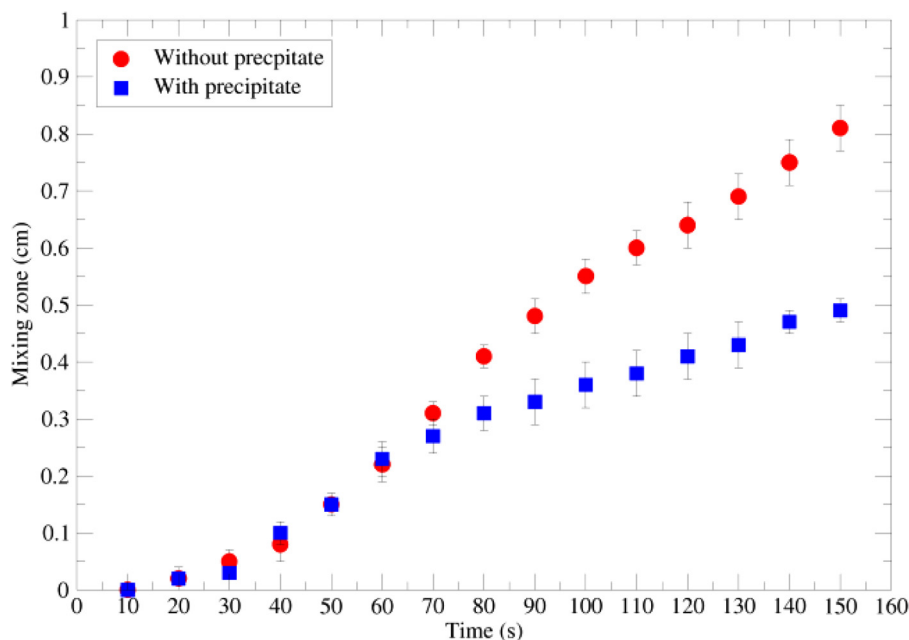


FIG. 4. Temporal evolution of the mixing zone caused by  $\text{CO}_2$  (g) dissolution at 2.5 atm in aqueous solutions containing: ● BCG ( $3.2 \times 10^{-4}$  M) and NaOH (0.01 M); ■ BCG ( $3.2 \times 10^{-4}$  M), NaOH (0.01 M) and  $\text{BaCl}_2$  (0.01 M). Each point is the average of 6 replicas.

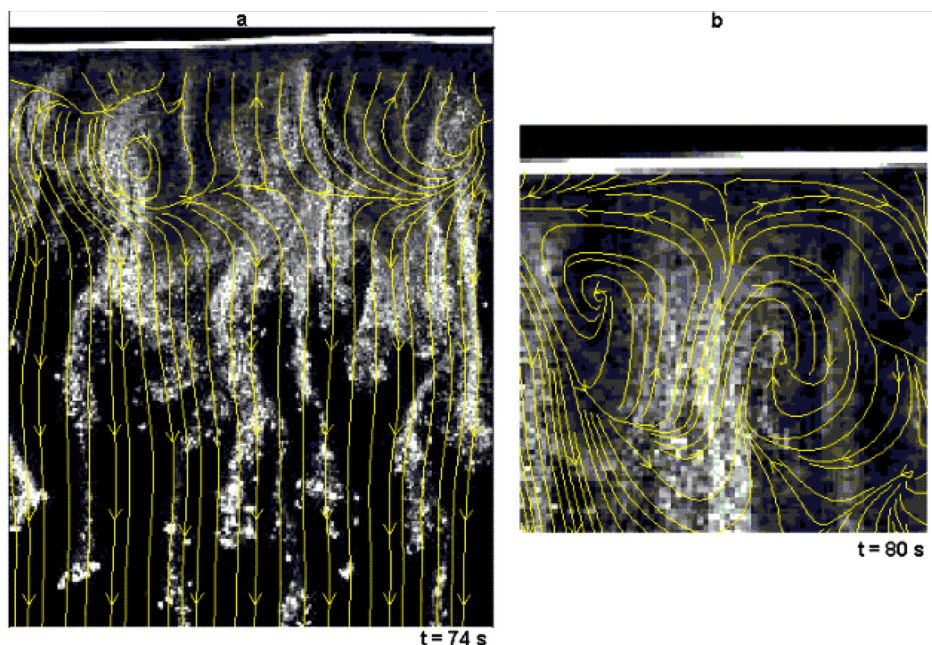


FIG. 5. (a) PIV visualization of streamlines (yellow version online) using BaCO<sub>3</sub> particles as tracers. Precipitate was produced by CO<sub>2</sub> dissolution in a NaOH 0.01 M and BaCl<sub>2</sub> 0.01 M solution at t = 74 s (view field is 0.73 cm × 0.59 cm). (b) Detail of movement pattern of the particles (streamlines) within a finger at t = 80 s (view field is 0.27 cm × 0.27 cm).

coefficient ( $1.4 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ ), and  $v$  corresponds to the mixing zone growth rate when a constant speed is reached (90 s for the experiments done at 2.5 atm, Fig. 8). This gives  $Pe_T = 2.4 \times 10^{-1}$ , showing that the heat exchange is faster than the advancement of the fingers. Therefore, heat exchange with the solution and through the walls of the cell does not affect the development of the instabilities. These results coincide with what was discussed by Almarcha *et al.*<sup>36</sup> and Kuster *et al.*,<sup>37</sup> where instabilities created by neutralization reactions of a strong acid with a strong base are analyzed. If on the other hand, we calculate the value of solutal Peclet number  $Pe_s = Lv/D_m$ , where  $D_m$  is the mass diffusion coefficient ( $1.6 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ), we obtain  $Pe_s = 2.1 \times 10^1$ . Based on this result, we suggest that the convective effects generated by the instability are more important than the solutal diffusion, pointing out to a negligible contribution of the diffusion mechanism to mass transport.

**IV. DISCUSSION**

In the previous works, it was shown that a local disturbance of an instability front could strongly modify the instability. These disturbances may be produced by changes in the permeability of the medium or the viscosity of the solution as reported by D’Onofrio *et al.*<sup>40</sup> and Paterson *et al.*<sup>41</sup> In our case, we have the evidence of a disturbance due to an additional convective motion created by the fall of the precipitate particles. Based on this evidence, the hypothesis was that the presence of these dragging forces of the particles will perturb the instabilities produced by the dissolution of CO<sub>2</sub>, increasing the mixing zone and its growth rate as the fingers would be guided by the particles, as shown in Fig. 6. Instead, from Fig. 4 it is clear that the mixing zone decreased sharply when the precipitate was formed, contrary to previous expectations on dragging force effects. One of the possible explanations could be that when the precipitate was formed, there was less CO<sub>2</sub> available for developing instabilities. Previous results reported by Outeda *et al.*<sup>20</sup> show that

mixing zone length decreases sharply when CO<sub>2</sub> pressure (and therefore its concentration in the aqueous phase) is diminished. In that work, it was also shown that changing the concentration of the pH indicator does not affect the mixing zone length.

In order to have more CO<sub>2</sub> available for the development of the instabilities and to compensate the amount used in the BaCO<sub>3</sub> formation, we performed an experiment increasing the gas pressure over 2.5 atm, which lead to an enhanced CO<sub>2</sub> dissolution and a higher concentration of the carbonate species in the aqueous phase. The aim was to compensate the amount of CO<sub>2</sub> used to produce the precipitate, recovering the mixing zone length shown in Fig. 3(a). According to the reports of Loodts *et al.*<sup>11</sup> and Andres and Cardoso,<sup>42</sup> from the point of view of the development of the

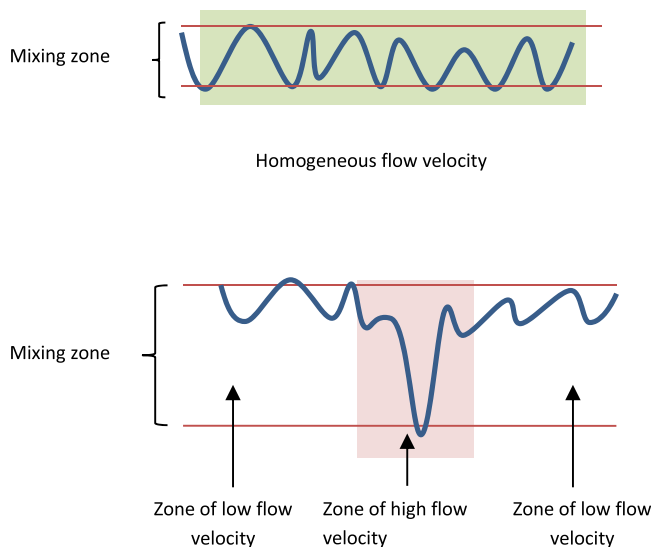


FIG. 6. Scheme of mixing zone evolution in absence and presence of zones of high flow velocity produced by perturbations of the unstable front, increase in permeability or local viscosity changes.<sup>40,41</sup>

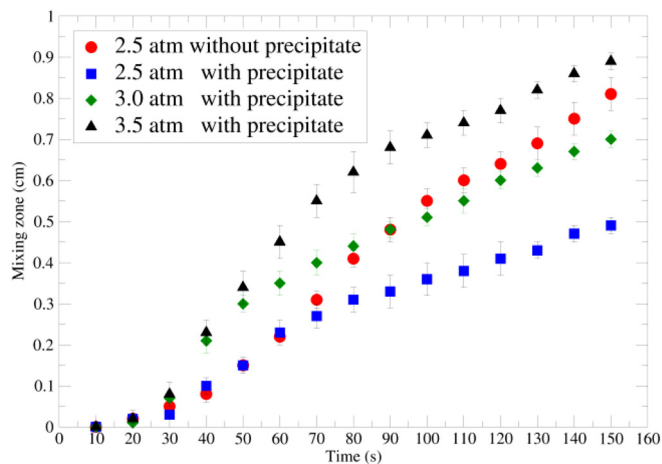


FIG. 7. Comparison of the temporal evolution of the mixing zone without formation of precipitate (red circles) with the mixing zones when BaCO<sub>3</sub> is formed at different CO<sub>2</sub> pressures. Data of Fig. 4 are included for better comparison of the results.

instability, a decrease of CO<sub>2</sub> due to the formation of a precipitate would stabilize the system. Therefore, an increase of CO<sub>2</sub> pressure would favor its destabilization. Figure 7 shows that the mixing zone obtained without precipitate (red circles), at 2.5 atm, and  $t > 100$  s, lies between the mixing zones of the experiences made with the precipitate formation, but at 3 and 3.5 atm. This result suggests that part of the CO<sub>2</sub> is actually used to form the precipitate and it is not available for the development of the original instability. But, when CO<sub>2</sub> pressure is increased, the mixing zone develops faster and increases (from 0.5 cm to 0.9 cm for 2.5 atm and 3.5 atm, respectively, at  $t = 150$  s) because more CO<sub>2</sub> is available.

The development rates of the mixing zones when BaCO<sub>3</sub> is formed (Fig. 8) shows that at times  $t$  between  $t = 20$  s to  $t = 50$  s they increase with CO<sub>2</sub> pressure. From about  $t = 50$  s a decrease is observed until the growth rates

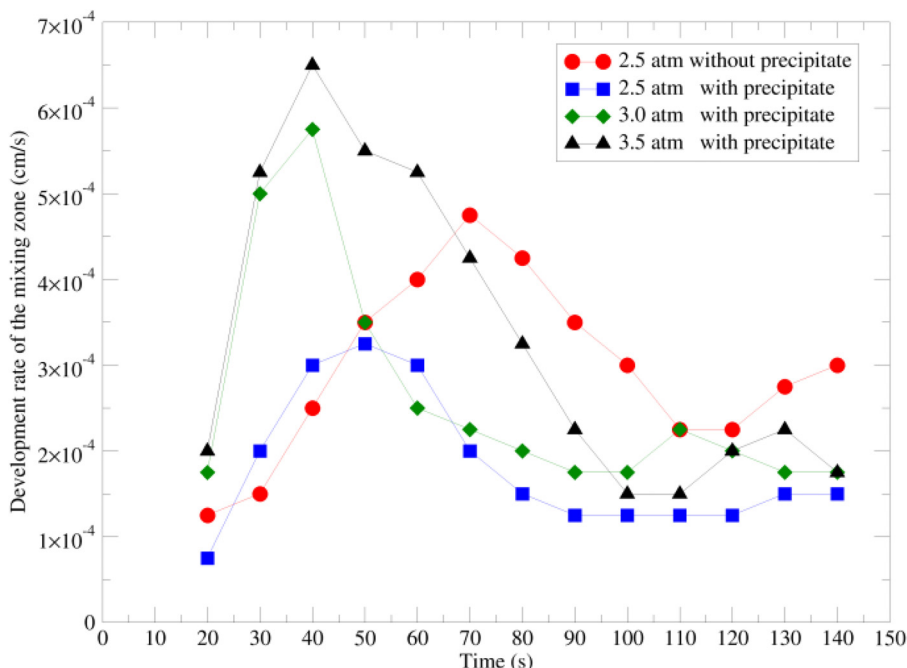


FIG. 8. Mixing zone development rates as a function of time with and without precipitate formation at different CO<sub>2</sub> pressures.

reach approximately constant velocities at about  $t = 100$  s. Note that as the pressure is increased, the system takes longer to reach this zone of constant velocity. Finally, it was clear that at  $t > 100$  s, the growth rates of the mixing zone are greater in experiments without precipitate than in experiments with precipitate, independently of the increase of the pressure.

V. CONCLUSIONS

Based on previous works, it was expected that disturbances in the instability front due to falling particles would produce an increase of the mixing zone length. Nevertheless, in the particular case of the dissolution of CO<sub>2</sub> gas in an aqueous solution and the concomitant formation of solid particles of carbonates, the results show that the dragging force created by the falling particles does not produce an increase in the mixing zone of the instabilities. Moreover, it is observed that the mixing zone is greatly diminished by the reduction of the CO<sub>2</sub> available for the development of the instabilities. A large portion of the CO<sub>2</sub> is consumed to form the precipitate, so the remaining aqueous phase will have lower density because it will contain less solute, slowing the progress of the instability. To test this hypothesis, we found that by increasing the pressure of CO<sub>2</sub> when the precipitate is formed, we regain greater mixing zones. In other words, if the partial pressure of CO<sub>2</sub> is increased when some of the CO<sub>2</sub> is consumed by the precipitation reaction, the same kind of dynamics is observed as if there were no precipitate.

Therefore, in systems where instabilities occur due to the dissolution of CO<sub>2</sub> in an aqueous medium with experimental conditions suitable for the formation of precipitates, the finger length would decrease. An example of this case could be the fingering produced in the geological sequestration of CO<sub>2</sub>, where the instability caused by CO<sub>2</sub> dissolution would tend to disappear.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

See [supplementary material](#) for movies of the experiments. The images shown here correspond to the whole Hele Shaw cell (two circular parallel plates, 10 cm diameter). 20× playback speed.

## ACKNOWLEDGMENTS

Special thanks to R. Martino for the fruitful discussions about the PIV technique and ANPCyT and CONICET for financial support.

- <sup>1</sup>J. Yang, A. D'Onofrio, S. Kalliadasis, and A. De Wit, *J. Chem. Phys.* **117**, 9395 (2002).
- <sup>2</sup>I. Cherezov and S. S. S. Cardoso, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 23727 (2016).
- <sup>3</sup>G. M. Homsy, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **19**, 271 (1987).
- <sup>4</sup>L. Macias, D. Müller, and A. D'Onofrio, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 094501 (2009).
- <sup>5</sup>C. T. Tan and G. M. Homsy, *Phys. Fluids A* **4**, 1099 (1992).
- <sup>6</sup>A. C. Slim, *J. Fluid. Mech.* **741**, 461 (2014).
- <sup>7</sup>R. M. Dilmore, D. Allen, J. R. M. Jones, S. W. Hedges, and Y. Soong, *Environ. Sci. Technol.* **42**, 2760 (2008).
- <sup>8</sup>V. Loodts, C. Thomas, L. Rongy, and A. De Wit, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 114501 (2014).
- <sup>9</sup>A. Riaz *et al.*, *J. Fluid Mech.* **548**, 87 (2006).
- <sup>10</sup>M. T. Elenius and K. Johannsen, *Comput. Geosci.* **16**, 901 (2012).
- <sup>11</sup>V. Loodts, L. Rogny, and A. De Wit, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 29814 (2015).
- <sup>12</sup>W. J. Merryfield, G. Holloway, and A. E. Gargett, *J. Phys. Oceanogr.* **29**, 1124 (1999).
- <sup>13</sup>L. Marini, *Geological Sequestration of Carbon Dioxide: Thermodynamics, Kinetics, and Reaction Path Modeling* (Elsevier, 2007), Vol. 11.
- <sup>14</sup>S. Bachu, W. D. Gunter, and E. H. Perkins, *Energy Convers. Manage.* **35**, 269 (1994).
- <sup>15</sup>R. T. Okwen, M. T. Stewart, and J. Cunningham, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **4**, 102 (2010).
- <sup>16</sup>P. Stauffer, H. Viswanathan, R. Pawar, and G. Guthrie, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 565 (2009).
- <sup>17</sup>R. Farajzadeh, A. Barati, H. A. Delil, J. Bruining, and P. L. J. Zitha, *Pet. Sci. Technol.* **25**, 1493 (2007).
- <sup>18</sup>B. Liu and Y. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* **45**, 3504 (2011).
- <sup>19</sup>V. Loodts, L. Rongy, and A. De Wit, *Chaos*, **24**, 043120 (2014).
- <sup>20</sup>R. Outeda, C. El Hasi, A. D'Onofrio, and A. Zalts, *Chaos* **24**, 013135 (2014).
- <sup>21</sup>J. Ennis-King and L. Paterson, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **1**, 86 (2007).
- <sup>22</sup>S. Berg and H. Ott, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **11**, 188 (2012).
- <sup>23</sup>O. Hammer, D. K. Dysthe, B. Lelu, H. Lund, P. Meakin, and B. Jamtveit, *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 5009 (2008).
- <sup>24</sup>C. Zhang, K. Dehoff, N. Hess, M. Oostrom, T. W. Wietsma, A. J. Valocchi, B. W. Fouke, and C. J. Werth, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 7833 (2010).
- <sup>25</sup>Y. Nagatsu, Y. Ishii, Y. Tada, and A. De Wit, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 024502 (2014).
- <sup>26</sup>P. Shukla and A. De Wit, *Phys. Rev. E* **93**, 023103 (2016).
- <sup>27</sup>G. Redden, D. Fox, C. Zhang, Y. Fujita, L. Guo, and H. Huang, *Environ. Sci. Technol.* **48**, 542 (2014).
- <sup>28</sup>C. I. Steefel, D. J. De Paolo, and P. C. Lichtner, *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 539 (2005).
- <sup>29</sup>T. M. Gaydos, R. Pinder, B. Koo, K. M. Fahey, G. Yarwood, and S. N. Pandis, *Atmos. Environ.* **41**, 2594 (2007).
- <sup>30</sup>G. J. D. Kirk, A. Versteegen, K. Ritz, and A. E. Milodowski, *Geochim. Cosmochim. Acta* **165**, 108 (2015).
- <sup>31</sup>W. Fan, X. H. Jiang, W. Yang, Z. Geng, M. X. Huo, Z. M. Liu, and H. Zhou, *Sci. Total Environ.* **511**, 509 (2015).
- <sup>32</sup>A. E. Bayat, R. Junin, M. N. Derahman, and A. A. Samad, *Chemosphere* **134**, 7 (2015).
- <sup>33</sup>D. Peronno, H. Cheap-Charpentier, O. Horner, and H. Perrot, *J. Water Process Eng.* **7**, 11 (2015).
- <sup>34</sup>S. M. Amin, D. J. Weiss, and M. J. Blunt, *Chem. Geol.* **367**, 39 (2014).
- <sup>35</sup>A. Zalts, C. El Hasi, D. Rubio, A. Ureña, and A. D'Onofrio, *Phys. Rev. E* **77**, 015304(R) (2008).
- <sup>36</sup>C. Almarcha, P. M. J. Trevelyan, L. Riolfo, A. Zalts, C. El Hasi, A. D'Onofrio, and A. De Wit, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 752 (2010).
- <sup>37</sup>S. Kuster, L. A. Riolfo, A. Zalts, C. El Hasi, C. Almarcha, P. M. J. Trevelyan, A. De Wit, and A. D'Onofrio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17295 (2011).
- <sup>38</sup>C. Thomas, L. Lemaigre, A. Zalts, A. D'Onofrio, and A. De Wit, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **42**, 525 (2015).
- <sup>39</sup>G. S. H. Pau, J. B. Bell, K. Pruess, A. S. Almgren, M. J. Lijewski, and K. Zhang, *Adv. Water Res.* **33**, 443 (2010).
- <sup>40</sup>A. D'Onofrio, V. M. Freytes, M. Rosen, C. Allain, and J. P. Hulin, *Eur. Phys. J. E* **7**, 251 (2002).
- <sup>41</sup>A. Paterson, A. D'Onofrio, C. Allain, J. P. Hulin, M. Rosen, and C. Gauthier, *J. Phys. France* **6**, 1639 (1996).
- <sup>42</sup>J. T. H. Andres and S. S. S. Cardoso, *Chaos* **22**, 037113 (2012).



## ANEXO 3

### Lateral movements in Rayleigh–Taylor instabilities due to frontiers. Experimental study

L. Binda, D. Fernández, C. El Hasi, A. Zalts, and A. D'Onofrio

Citation: *Chaos* **28**, 013107 (2018);

View online: <https://doi.org/10.1063/1.4995395>

View Table of Contents: <http://aip.scitation.org/toc/cha/28/1>

Published by the [American Institute of Physics](#)

---

---

Welcome to a

Smarter Search 

PHYSICS  
TODAY

with the redesigned  
*Physics Today Buyer's Guide*

Find the tools you're looking for today!

# Lateral movements in Rayleigh–Taylor instabilities due to frontiers. Experimental study

L. Binda,<sup>1,2</sup> D. Fernández,<sup>2</sup> C. El Hasi,<sup>2</sup> A. Zalts,<sup>2</sup> and A. D’Onofrio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Medios Porosos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850, 1063 Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup>Instituto de Ciencias, Universidad Nacional de General Sarmiento, Juan M. Gutiérrez 1150, B1613GSX Los Polvorines, Provincia de Buenos Aires, Argentina

(Received 11 July 2017; accepted 15 December 2017; published online 9 January 2018)

Lateral movements of the fingers in Rayleigh–Taylor hydrodynamic instabilities at the interface between two fluids are studied. We show that transverse movements appear when a physical boundary is present; these phenomena have not been explained until now. The boundary prevents one of the fluids from crossing it. Such frontiers can be buoyancy driven as, for example, the frontier to the passage of a less dense solution through a denser solution or when different aggregation states coexist (liquid and gaseous phases). An experimental study of the lateral movement velocity of the fingers was performed for different Rayleigh numbers ( $Ra$ ), and when oscillations were detected, their amplitudes were studied. Liquid–liquid (L–L) and gas–liquid (G–L) systems were analysed. Aqueous HCl and Bromocresol Green (sodium salt, NaBCG) solutions were used in L–L experiments, and CO<sub>2</sub> (gas) and aqueous NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, and CaCl<sub>2</sub> solutions were employed for the G–L studies. We observed that the lateral movement of the fingers and finger collapses near the interface are more notorious when  $Ra$  increases. The consequences of this, for each experience, are a decrease in the number of fingers and an increase in the velocity of the lateral finger movement close to the interface as time evolves. We found that the amplitude of the oscillations did not vary significantly within the considered  $Ra$  range. These results have an important implication when determining the wave number of instabilities in an evolving system. The wave number could be strongly diminished if there is a boundary. *Published by AIP Publishing.*

<https://doi.org/10.1063/1.4995395>

Density driven instabilities (Rayleigh–Taylor instabilities) are formed when a denser fluid is put on top of a less dense fluid. This triggers fingering in both the upper and lower fluids. In this paper, we show experimentally that in Rayleigh–Taylor instabilities, transverse movements of the fingers appear close to the interface between two fluids when a physical boundary is present. The boundaries are buoyancy driven for liquid–liquid systems and the gas–liquid interface. The experiments were carried out in a quasi-two-dimensional vertically oriented system, the so-called Hele–Shaw cell that allows fluid flow between two parallel flat plates separated by a small gap. Three different cases with a physical frontier are analysed: Liquid–Liquid and Gas–Liquid with and without precipitate formation. To verify the absence of lateral movements when there are no barriers, a Liquid–Liquid system without a frontier was used. An experimental study of the lateral finger velocity is performed for the density difference between both fluids (different Rayleigh numbers). This is a general situation: when a physical barrier is present, lateral movements and, eventually, finger collapses near the interface appear. Since the fingers cannot cross as there is a frontier, they must change their direction when they arrive to this area. The collapses are more notorious when the density difference increases. As a consequence, there is a decrease in the number of fingers close to the interface as time evolves. If finger transverse diffusion contributes to the homogenization mechanism of the mixture, we suggest that the time it

takes to homogenize the mixture will be longer in the area where the wave number is smaller.

In case the oscillations are detected, their amplitudes are analysed. We have found that the oscillation amplitudes are independent of the density variation of the solutions.

We propose that the existence of a physical frontier is the origin of the transversal movements.

## I. INTRODUCTION

Hydrodynamic instabilities play a crucial role in many industrial processes and scientific problems. In this work, we addressed Rayleigh–Taylor (RT) instabilities, which are produced when a less dense fluid is put below a denser one. RT instabilities were described in many papers (e.g., Wooding 1969 and Sharp 1984);<sup>1,2</sup> the presence of chemical reactions that trigger these instabilities extended their interest.<sup>3–10</sup> In particular, characteristic RT patterns were observed when, for example in an autocatalytic reaction, a reaction front moving in the direction of the gravity field can produce an unstable hydrodynamic configuration (see, for example, Yang 2002, Lima 2006, Casado 2007, and Macias 2009).<sup>7–10</sup> It was also observed that with an initially stable configuration, chemical reactions can lead to instabilities.<sup>11–13</sup> Lately, RT instabilities were reported in studies related to CO<sub>2</sub> geologic sequestration in deep saline aquifers or oil wells<sup>14–26</sup> and in systems where CO<sub>2</sub> dissolution is coupled to carbonate precipitation.<sup>27,28</sup>

Analysing different experimental configurations we observed that, when the fluids have a physical frontier, transversal finger oscillations to the instability propagation direction were produced near the interface between both fluids (Fig. 1). This frontier can be produced by a sharp density change in the direction of the gravity field, for example, in Liquid-Liquid (L-L) cases,<sup>12,13</sup> or because the system is composed of different aggregation states, as for example, in Gas-Liquid (G-L) experiments.<sup>22,25</sup> When the amplitude of the transverse oscillation is greater than the distance between neighboring fingers, this lateral movement produces their collapse, decreasing the wavenumber in that region and possibly increasing the whole system homogenization time. Based on these observations, we performed experimental and numerical<sup>29</sup> studies of the lateral movements of the instabilities observed in the presence of a frontier. A detailed study of speed and amplitude of the lateral oscillatory movement and an analysis of the wavenumber of the RT instabilities as a function of the Rayleigh number (Ra) were done.

**II. EXPERIMENTAL**

The experiments were carried out in a quasi-two-dimensional vertically oriented system, a Hele-Shaw cell used in previous studies of interfacial pattern formation.<sup>11-13,25,30</sup> In this work, three different cases with a physical frontier are analysed: L-L and G-L with and without precipitate formation. To verify the absence of lateral movements when there is no barrier, an L-L system without a frontier was used. The experiments were recorded with a digital camera (3072 × 2304 pixels). Images were obtained every 20 s (L-L) and every 2 s (G-L) and stored for further analysis. In each case, the experimental setup was conditioned in order to obtain the best images. For L-L and G-L experiments without a precipitate, both with a physical frontier, the Hele Shaw cell was illuminated with transmitted diffuse white light from behind, whereas for the G-L experiments with precipitate formation, a LED light array was placed on the

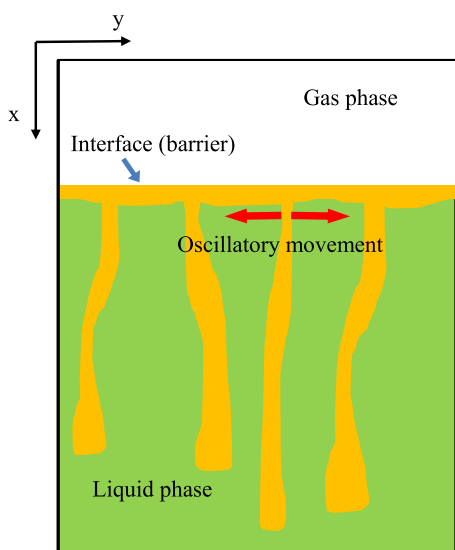


FIG. 1. Sketch of the lateral movement of the fingers close to the border for Gas-Liquid experiments (G-L).

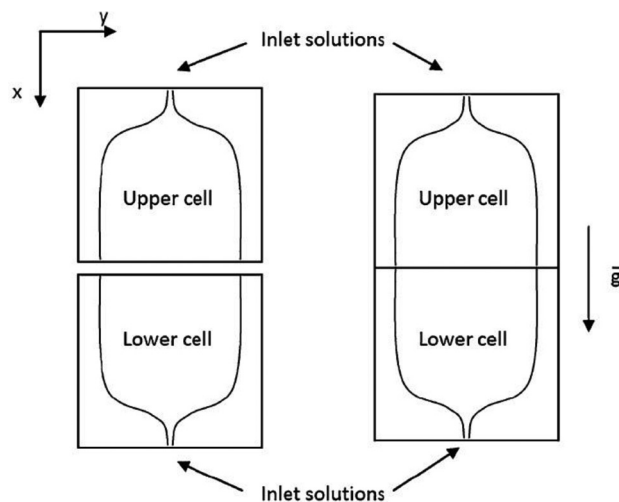


FIG. 2. Experimental setup. (a) The cells are kept apart while the solutions are injected and (b) the cells are put in contact to start the reaction.

contour of the cell and a black background was used to obtain the images. The Schlieren technique was employed to observe the L-L instabilities without a frontier. For the L-L system, the experimental setup consisted of a Hele-Shaw cell split into upper and lower hemi-cells of Borofloat SCHOTT 1.3 cm thick glass plates (10 cm × 10 cm), with 1.0 mm gap, obtained with a U-shaped polymeric spacer that leaves one side of the hemi-cells open. As the solutions were reactive, we filled each of the hemi-cells with different solutions and brought them into contact through their open sides to trigger the instabilities. The dynamics took place in the space between the plates<sup>11,12</sup> (Fig. 2). For the G-L system, the experimental setup consisted of a closed circular Hele Shaw cell, designed to work with gases as shown in Fig. 3. The cell was built with two 12.0 mm thick and 10.0 cm diameter acrylic plates, with a 1.0 mm gap obtained with a spacer.<sup>25,27</sup> To observe the effects of gas dissolution, during each experiment, a constant gas pressure was held in contact

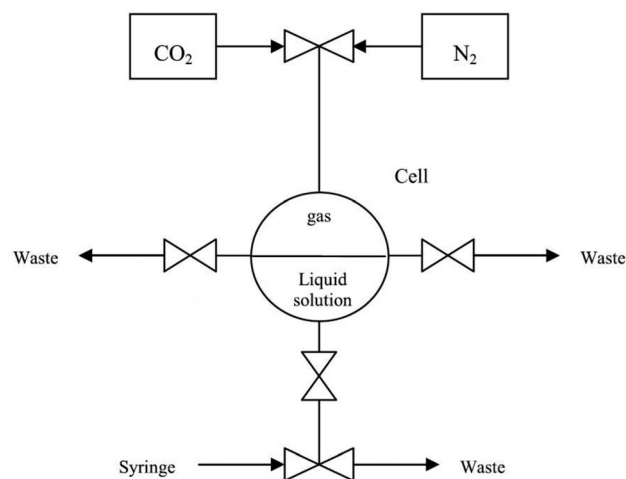


FIG. 3. Experimental setup for G-L: to load, the CO<sub>2</sub> or the N<sub>2</sub> valve 1 is used; valves 2 and 3 level the liquid; the solutions are injected into the cell using valve 4; and valve 5 is an auxiliary device used for rinsing or loading the cell.

TABLE I. Summary of the experiments. 1: this article, 2: Kuster *et al.*,<sup>12</sup> and 3: Outeda *et al.*<sup>25</sup>

	Fluids		Visualization technique	Frontier
	Top layer	Bottom layer		
L–L <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> O + saccharose (0.04 M)	H <sub>2</sub> O	Schlieren technique	No
L–L <sup>1,2</sup>	HCl (0.1 M)	H <sub>2</sub> O + NaBCG (0.01 M)	Colour indicator	Yes
G–L <sup>1,3</sup>	CO <sub>2(aq)</sub> ( $1.3 \times 10^{-1}$ M)	H <sub>2</sub> O + NaBCG ( $3.2 \times 10^{-4}$ M)	Colour indicator	Yes
G–L <sup>1</sup>	CO <sub>2(g)</sub> ( $6.4 \times 10^{-2}$ M)	H <sub>2</sub> O + CaCl <sub>2</sub> (0.01 M)	Precipitate particles as tracers	Yes

with the aqueous solution filling about half of the cell. To avoid a premature reaction of the gas with the solution during the injection of the aqueous phase, the cell was previously purged and loaded with inert gas (N<sub>2</sub>); then, the solution was injected with a syringe. Once the solution was in place, N<sub>2</sub> was replaced by reactive gas to start the experiment. Bromocresol Green was used as a colour indicator to visualize the reactive gas dissolution pattern. In the experiments with precipitate formation, no colour indicator was added; instead, the precipitate solid particles were used as tracers to observe the instability pattern. At the beginning of the precipitation reaction, the particles were small enough to remain at the interface between the two reactive solutions, showing the contour of the fingers. As the precipitate particles became bigger, they began to fall down from the interface.<sup>27</sup> Table I summarizes the analysed experiments.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 4 (Multimedia view) shows the lateral movements and space-time maps of different experiments in which there is a physical frontier. We observed that particle formation does not affect the lateral movement near the G–L interface, giving us a tool to visualize the instabilities without using a

pH indicator. For the L–L system in Fig. 4, yellow upwards moving “feathers,” corresponding to the instabilities developed in the upper cell, are observed. The NaBCG solution is denser than the solution in the upper cell (HCl). The feathers exhibit a lateral movement due to the density barrier produced by the presence of NaBCG in the lower cell (orange).<sup>12</sup> In this case, as the diffusion coefficient of HBCG (the acid form of the color indicator) formed during the neutralization reaction is about ten times smaller than that of HCl, the faster invasion of HCl downwards produces a local density depletion on top of HBCG, and convective cells appear above the initial contact line (see density profiles shown in Figs. 4 and 5 by Kuster *et al.*<sup>12</sup>). Due to the large density difference, the instabilities produced by this depletion remain localized above the denser yellow HBCG area. They are visualized by the yellow zones that are entrained upwards by convection.

In the G–L systems shown in Fig. 4 with a physical frontier due to different aggregation states, both with or without a precipitate, lateral movements are observed. The displacements can be seen at the G–L interface observing the base of the fingers (see the Multimedia view for movies of the experiments). Space-time maps showing the transverse movement of the fingers were obtained from a sequence of images of

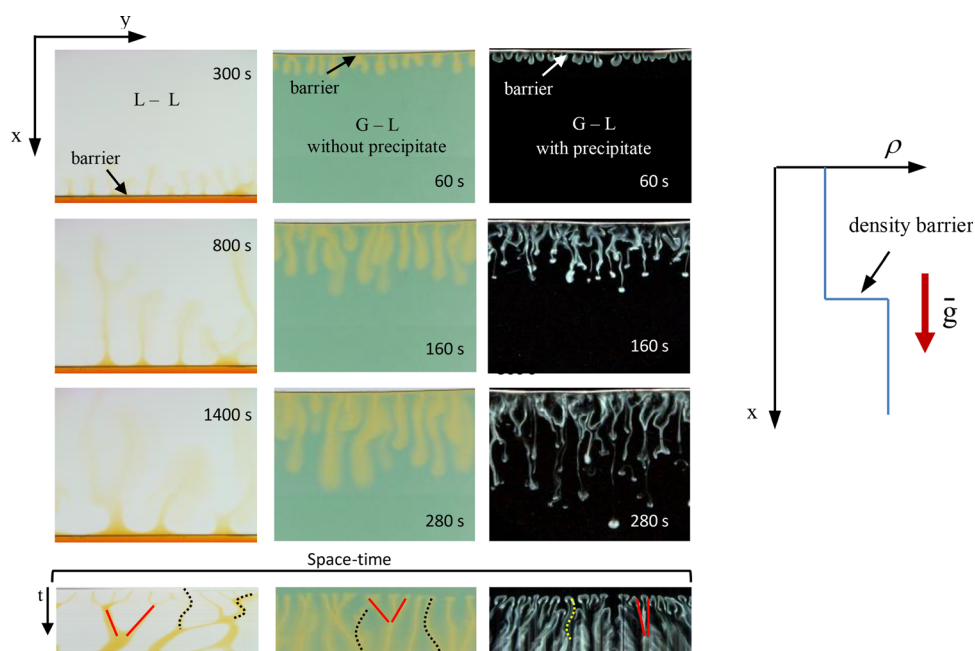


FIG. 4. Development of instabilities in L–L,<sup>12</sup> G–L without a precipitate, and G–L with precipitate formation. The images for the space–time maps were taken at 1.5 mm from the interface during 3450 s for L–L experiments and 354 s for G–L experiments. Full lines show collapses, whereas dotted lines indicate transverse oscillations (each image width: 4.84 cm). On the right side is a sketch of density profiles when the interface is globally stable, and there is a density barrier to the motion of fingers for L–L and G–L systems. Multimedia view: <https://doi.org/10.1063/1.4995395.1>

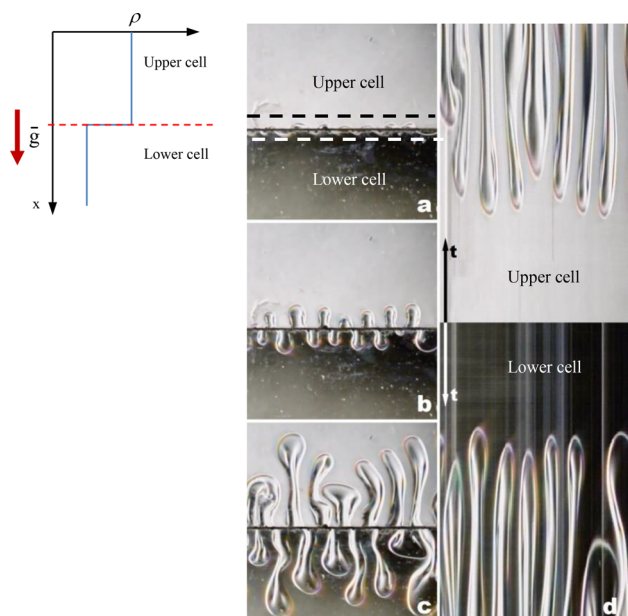


FIG. 5. RT instabilities without a frontier, observed by the Schlieren technique at different times: (a)  $t = 2$  s, (b)  $t = 7$  s, and (c)  $t = 12$  s. (d) Space-time map was obtained during 14 s at 1.5 mm from the interface (dotted line in a). No lateral movements are observed (Image width: 1.53 cm). On the left side is a sketch of density profiles when the system is globally unstable, and the density barrier is not present.

0.033 mm (1 pixel), taken at a specific distance from the interface for each experiment. The space-time maps given in the last row in Fig. 4 show the lateral movements of the fingers over time.

To verify that no transversal movements were observed in an unstable RT system without a physical frontier (the direction of the density gradient of the system is opposite to the direction of the gravity field), a saccharose solution was put on top of distilled water in the same Hele-Shaw cell used in previous L-L experiments. To visualize the instabilities, a Z-type Schlieren setup with two parabolic mirrors (diameter = 20.3 cm and focal length = 74.7 cm), a LED white light source, a knife edge, and a Nikon D5200 camera were used. In this case, as the system is unstable in the gravity field, there is no physical frontier between the hemi-cells, and no lateral movements could be detected in the space-time map. The development of the instabilities over time and the space-time map for this system are shown in Fig. 5. The visualization of

this space-time map differs from the previous ones due to the technique used. The bright areas observed in the space-time map correspond to the contour of the fingers. At short times, a bright zone is observed due to the appearance of the fingers. The bright area is widening with the passage of time. Edges of the bright area correspond to the lateral border of each finger. The finger increases or decreases its thickness over time due to convective movements. This widening should not be interpreted as an oscillation of the finger. We suggest that as there is no physical frontier, the solutions can move freely between the cells without producing lateral movements of the fingers.

In order to evaluate the influence of the Rayleigh number (Ra) on the lateral movements in RT instabilities, space-time maps were obtained for L-L and G-L experiments varying the concentrations of the reactants (Fig. 6). Ra was calculated according to the following equation:

$$Ra = KL_0g\Delta\rho/D\mu, \quad (1)$$

where  $K$  is the permeability ( $8.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ ),  $L_0$  is a characteristic length of the cell (gap width = 0.001 m),  $g$  is the gravitational acceleration ( $9.8 \text{ m/s}^2$ ),  $\Delta\rho$  is the density difference between the fluids far from the interface,  $D$  is the molecular diffusion coefficient for the respective species (HCl in water,  $3.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , and  $\text{CO}_2$  in water,  $2.15 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ), and  $\mu$  is the dynamic viscosity (1.005 g/ms). For the L-L system,  $\Delta\rho$  is equal to  $\rho_{\text{HCl}} - \rho_{\text{min}}$ , where  $\rho_{\text{HCl}}$  is the initial density of the upper acid solution (HCl) and  $\rho_{\text{min}}$  is the minimum density in the upper hemi-cell, extrapolated from the data given by Kuster *et al.*<sup>12</sup> For the G-L system, Henry's law was used to evaluate the solubility of  $\text{CO}_2$  at the working pressure. Figure 6 shows that when Ra increased, there was an increase in the number of collapses between the fingers near the interface. The fingers joined earlier, diminishing the wave number near the interface, both in L-L or G-L.

A detailed analysis of the velocity and amplitude of the transversal movements of the fingers close to the interface (when there was no finger collapse) for the L-L and G-L (without precipitate) systems was performed using MATLAB programs. The transverse velocity was measured from the space-time maps corresponding to each experiment since we can determine the displacement information ( $\Delta y$ ) and the elapsed time ( $\Delta t$ ). In order to measure the amplitude (from

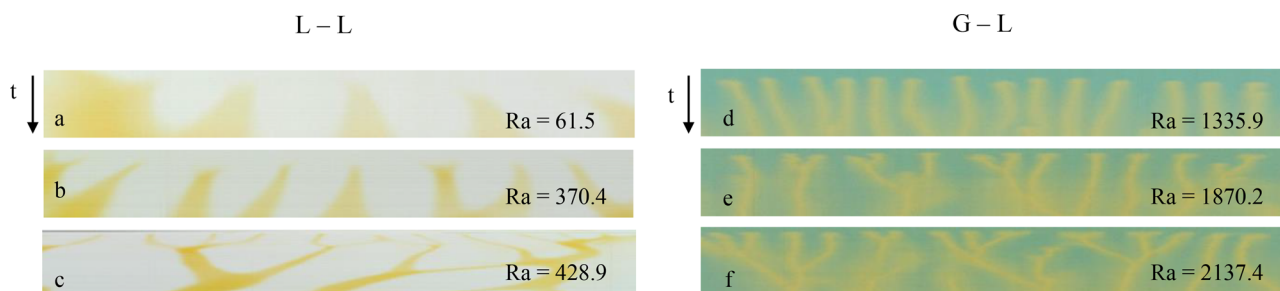


FIG. 6. Space-time maps varying Ra: lateral movements of the fingers increase with Ra. Image width: 4.84 cm; images obtained during 1669 s (L-L system) and 166 s (G-L system) are shown. Chemical compositions of the fluids for different experiments: (a) HCl 0.05 M, NaBCG 0.01 M; (b) HCl 0.1 M, NaBCG 0.02 M; (c) HCl 0.1 M, NaBCG 0.01 M; (d)  $\text{CO}_2$  aq 0.08 M, NaBCG  $3.2 \times 10^{-4}$  M; (e)  $\text{CO}_2$  aq 0.11 M, NaBCG  $3.2 \times 10^{-4}$  M; and (f)  $\text{CO}_2$  aq 0.13 M, NaBCG  $3.2 \times 10^{-4}$  M.

TABLE II. Chemical composition of the analysed L-L and G-L systems.

L-L		G-L			
Top layer	Bottom layer	Bottom layer			
HCl (M)	NaBCG (M)	Top layer	NaOH (M)	NaHCO <sub>3</sub> (M)	NaCl (M)
$5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	CO <sub>2(aq)</sub> : $(0.6 \text{ to } 1.3) \times 10^{-1}$ M	NaBCG: $3.2 \times 10^{-4}$ M	...	...
$2 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$			...	...
$5 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$			$2.3 \times 10^{-4}$	...
		and	...	$7.1 \times 10^{-4}$	...
			...	...	$1 \times 10^{-1}$
			...	...	$2.5 \times 10^{-1}$
			...	...	$5 \times 10^{-1}$
$1 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-2}$	NaBCG $3.2 \times 10^{-4}$ M	...	...	1
$1 \times 10^{-1}$	$2 \times 10^{-2}$		...	...	2
$1 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-2}$		...	...	3

displacement information  $\Delta y$ ) of the oscillations of each experiment, only the fingers in which it is possible to observe at least half cycle of the oscillation in the space-time maps were taken into account. To determine the transverse velocity and amplitude of the oscillation, the average of five experiments was taken for each Ra. Table II shows the chemical composition of the six different L-L and nine G-L systems, indicating the concentration of chemical species that were used for this analysis.

Figure 7 shows dimensionless transverse velocity  $V$  of the fingers close to the interface. The transverse velocity is made dimensionless with  $4D/L_0$ <sup>29</sup> ( $D$  is the molecular diffusion coefficient for the species HCl in water for the L-L system and CO<sub>2</sub> in water for the G-L system). We observe an increase in the dimensionless transverse velocity with Ra (and thus with  $\Delta\rho$ ). These data were obtained varying the concentrations of the fluids. Ra is in the range of 60 to 500 for the L-L system, and 1000 to 3000 for the G-L system. For the L-L system experiments with NaBCG  $1 \times 10^{-2}$  M - HCl  $5 \times 10^{-3}$  (Ra = 6.2) and NaBCG  $1 \times 10^{-2}$  - HCl  $2 \times 10^{-2}$  M (Ra = 24.6), when Ra is small enough, no instabilities are observed because the diffusive effects are more important than the convective effects. Figure 7 shows that there is a linear relationship between the dimensionless transverse velocity

$V$  and Ra, independent of the type of frontier. From the proportionality between  $V$  (defined as  $V = vL_0/4D$ ) and Ra (described by  $Ra = KL_0g\Delta\rho/\mu D$ ), the dimensional transverse velocity  $v$  results are proportional to  $\Delta\rho$ , and independent of  $L_0/D$ . On increasing the contrast between the densities, a higher transversal velocity of the fingers is observed. On the other hand, the velocities of both systems follow the same growth law, validating the estimation of Ra for both of them. To calculate Ra for the G-L case, we propose that only the density difference between an aqueous CO<sub>2</sub> solution and pure water was taken into account because any other chemical species of the system will be present in all the solution (in the region with aqueous CO<sub>2</sub> and in the region with pure water) without affecting  $\Delta\rho$  between both regions. To verify this statement, several aqueous solutions of NaBCG, NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, and NaCl have been used which will be present in the regions with and without aqueous CO<sub>2</sub>. If our hypothesis is valid, their presence would not affect the density difference and the transversal velocity would be independent of the aqueous solutions. Figure 8 shows that no significant differences in transversal velocities are observed for these solutions. Thus, the use of a pH indicator, as well as the previously used solutions, to visualize the instabilities in the G-L system does not affect its dynamics nor Ra calculus.

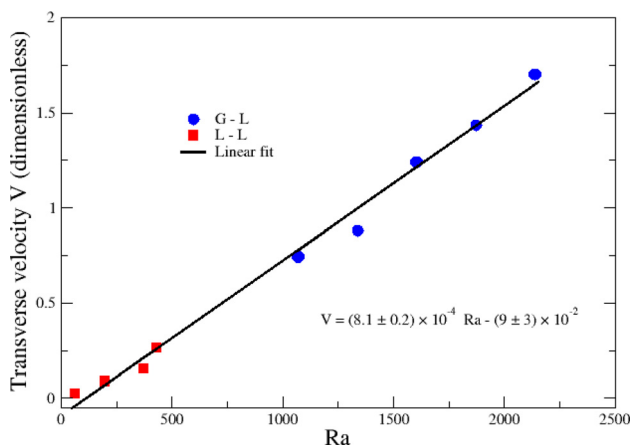


FIG. 7. Dimensionless transverse velocity varying Ra. Each point is an average for 5 experiments. Ra errors: 1% for L-L and 10% for G-L and velocity errors: 10%.

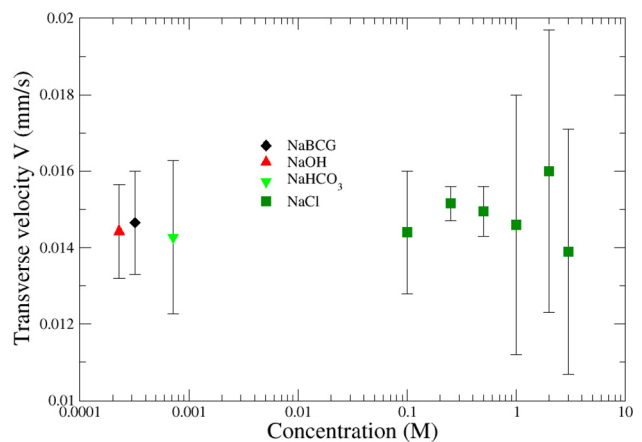


FIG. 8. Transverse velocities corresponding to the G-L systems given in Table II. No significant differences are observed (Ra = 2137).

Figure 9 shows that the dimensionless amplitude of the oscillations (the amplitude is made dimensionless dividing by  $L_0$ ) is independent of  $Ra$ , and thus, it is independent of the density variation of the solutions (the average value of the experimental amplitude is equal to  $1.1 \pm 0.1$ ). Instead, when oscillations are produced, their frequency would increase because the transverse velocity increases for the same amplitude (see Figs. 7 and 9).

On the other hand, the wave number for the instabilities of the G–L system was measured at 1.5 mm from the interface at two times: (a) when the instabilities began to develop and (b) at the end of the experiment, when the fingers have collapsed. To do this, Fourier transform was applied to the gray scale profile of the instability images. Figure 10 shows the wave number at the beginning and the end of the experiments. The initial wave number shows a slight increase when  $Ra$  increases but, at the end of the experiments, a decreasing trend of the wave number is observed. This decrease in the wave number is produced because with a higher  $Ra$ , more fingers collapse due to an increased transverse velocity (Fig. 6). Based on these results, we concluded that as the transverse velocity increases when  $Ra$  increases, the wave number at the G–L or L–L interface decreases.

The same phenomenon was observed by Outeda *et al.*<sup>25</sup> and Wylock *et al.*<sup>22</sup> the wave numbers at the interface decrease over time due to the transverse movement of the fingers in this area, but no further explanations were given to this observation. We propose that the existence of a physical frontier is the origin of the transversal movements. As the downwards going fingers in the L–L system or upwards going fingers in G–L systems cannot cross the frontier, they must change their direction when they arrive to this area. This gives rise to a transverse finger movement yielding to oscillations and, when it is possible, to neighboring finger collapse.

On the other hand, if finger transverse diffusion contributes to the homogenization mechanism of the mixture, we suggest that the time it takes to homogenize the mixture will be longer in the area where the wave number is smaller. For example, for the experiment with  $Ra = 2137$  at the fingering front, with a wave number of  $2.04 \text{ mm}^{-1}$  (Fig. 10), the mixing time will be 28 s with a diffusion coefficient of  $2.15 \times 10^{-9}$

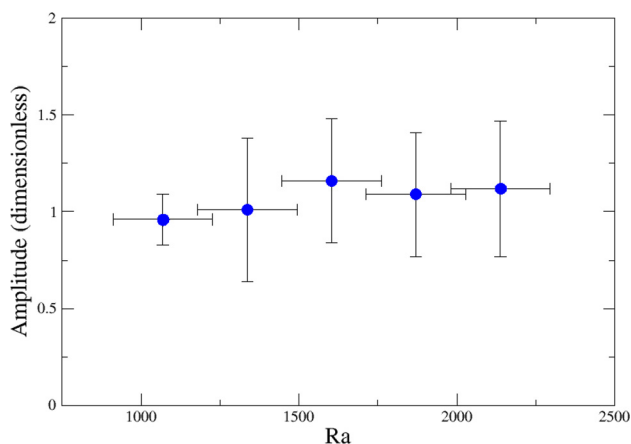


FIG. 9. Dimensionless amplitude of the oscillations of the fingers (G–L system) vs.  $Ra$ . The amplitude is made dimensionless with  $L_0$ .

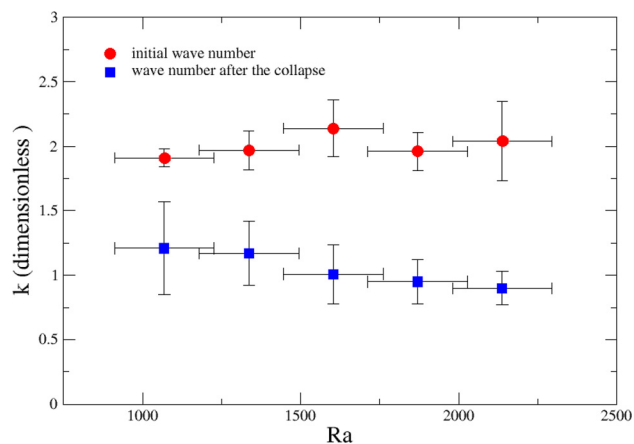


FIG. 10. Dimensionless wave number at 1.5 mm from the interface for the G–L system vs.  $Ra$ . Each point is an average of 5 replicated experiments. The wave number is made dimensionless with  $1/L_0$ .

$\text{m}^2/\text{s}$ . Instead, for the same experience at the frontier, the collapses reduce the wave number to  $0.9 \text{ mm}^{-1}$  and the mixing time increases to 143 s. Although these results suggest that it would be possible to obtain systems where fingering could be observed near the interface and a homogeneous mixture could be produced in areas that are far enough from the physical border, we could not experimentally verify this situation, probably due to the limited cell size.

Based on these results, we suggest that in every system with a frontier which prevents the free movement of hydrodynamic instabilities (originating from the displacement of a fluid of lower mobility by one with higher mobility, as in the case of viscous fingering<sup>31</sup> or of a change in permeability in a porous medium<sup>32</sup>), lateral movements of the fingers could be expected, with a consequent decrease in the wave number in that area. All the experimental results given in this work are verified numerically by Fernández *et al.*<sup>29</sup> We show experimentally that the lateral movement velocity of the fingers increases linearly when  $Ra$  increases: this was tested experimentally for  $60 < Ra < 2200$  which matches with the numerical results found by Fernández *et al.* for  $800 < Ra < 2700$ . For example, for  $Ra \sim 1336$ , the value of the dimensionless transverse velocity obtained experimentally is  $V_{\text{exp}} = 0.88 \pm 0.08$  and the value obtained numerically is  $V_{\text{num}} = 0.83$ , which is within the experimental error. The slopes obtained experimentally and numerically are  $m_{\text{exp}} = (8.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$  and  $m_{\text{num}} = (7.9 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ , respectively. On the other hand, although an experimental value of the dimensionless amplitude of the oscillations was obtained, when they are produced,  $A_{\text{exp}} \sim 1$  which differs from the numerical value by 50% ( $A_{\text{num}} \sim 1.5$ ), both seem to be independent of the variations in  $Ra$ . With respect to the initial dimensionless wave number ( $k_0$ ), we can observe that the experimental and the numerical results increase from 1.5 to 2.5 when  $Ra$  increases for both of them. The wave number after collapse ( $k_f$ ) decreases between values 1.75 and 0.25 for both results.

#### IV. CONCLUSIONS

We have shown that the presence of a physical frontier gives rise to transverse movements of the fingers. The origin of

these movements was not explained until now. These transverse movements could produce collapse of neighboring fingers and the decrease in the wave number of the instability during its development. We have verified that transversal velocity of the fingers is higher when Ra increases, producing finger collapse at shorter times. The evolution of the wave number will be affected by the presence of a frontier, independent of its origin. In the study by Fernández *et al.*,<sup>29</sup> we show numerically this behavior for Liquid–Liquid, Gas–Liquid, or Solid–Liquid systems.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CONICET Argentina, Universidad de Buenos Aires, and Universidad Nacional de General Sarmiento.

- <sup>1</sup>R. A. Wooding, *J. Fluid Mech.* **39**, 477 (1969).
- <sup>2</sup>D. H. Sharp, *Physica D* **12**, 3 (1984).
- <sup>3</sup>T. Bánsági, Jr., D. Horváth, and A. Tóth, *J. Chem. Phys.* **121**, 11912 (2004).
- <sup>4</sup>T. Rica, D. Horváth, and A. Tóth, *Chem. Phys. Lett.* **408**, 422 (2005).
- <sup>5</sup>D. Horváth, S. Tóth, and A. Tóth, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 194501 (2006).
- <sup>6</sup>D. Horváth, T. Bánsági, Jr., and A. Tóth, *J. Chem. Phys.* **117**, 4399 (2002).
- <sup>7</sup>J. Yang, A. D’Onofrio, S. Kalliadasis, and A. De Wit, *J. Chem. Phys.* **117**, 9395 (2002), and references therein.
- <sup>8</sup>D. Lima, A. D’Onofrio, and A. De Wit, *J. Chem. Phys.* **124**, 014509 (2006), and references therein.
- <sup>9</sup>G. García Casado, L. Tofaletti, D. Müller, and A. D’Onofrio, *J. Chem. Phys.* **126**, 114502 (2007).
- <sup>10</sup>L. Macias, D. Müller, and A. D’Onofrio, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 094501 (2009).
- <sup>11</sup>A. Zalts, C. El Hasi, D. Rubio, A. Ureña, and A. D’Onofrio, *Phys. Rev. E* **77**, 015304(R) (2008).
- <sup>12</sup>S. Kuster, L. A. Riolfo, A. Zalts, C. El Hasi, C. Almarcha, P. M. J. Trevelyan, A. De Wit, and A. D’Onofrio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17295 (2011).
- <sup>13</sup>C. Almarcha, P. M. J. Trevelyan, L. Riolfo, A. Zalts, C. El Hasi, A. D’Onofrio, and A. De Wit, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 752 (2010).
- <sup>14</sup>A. Okhotsimskii and M. Hozawa, *Chem. Eng. Sci.* **53**, 2547 (1998).
- <sup>15</sup>B. Arendt, D. Dittmar, and R. Eggers, *Int. J. Heat Mass Transfer* **47**, 3649 (2004).
- <sup>16</sup>Y. Song, B. Chen, M. Nishio, and M. Akai, *Energy* **30**, 2298 (2005).
- <sup>17</sup>T. J. Kneafsey and K. Pruess, *Transp. Porous Media* **82**, 123 (2010).
- <sup>18</sup>T. J. Kneafsey and K. Pruess, *Energy Procedia* **4**, 5114 (2011).
- <sup>19</sup>A. Kilpatrick, C. Rochelle, and D. Noy, Flows and mechanics in natural porous media from pore to field scale, Pore2Field (2011).
- <sup>20</sup>C. Wylock, S. Dehaeck, T. Cartage, P. Colinet, and B. Haut, *Chem. Eng. Sci.* **66**, 3400 (2011).
- <sup>21</sup>C. Wylock, S. Dehaeck, D. Alonso Quintans, P. Colinet, and B. Haut, *Chem. Eng. Sci.* **100**, 249 (2013).
- <sup>22</sup>C. Wylock, A. Rednikov, B. Haut, and P. Colinet, *J. Phys. Chem. B* **118**, 11323 (2014).
- <sup>23</sup>T. F. Faisal, S. Chevalier, and M. Sassi, *Energy Procedia* **37**, 5323 (2013).
- <sup>24</sup>S. Mojtaba, R. Behzad, N. M. Rasoul, and R. Mohammad, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **21**, 600 (2014).
- <sup>25</sup>R. Outeda, C. El Hasi, A. D’Onofrio, and A. Zalts, *Chaos* **24**, 013135 (2014).
- <sup>26</sup>K. Kirk, H. Vosper, C. Rochelle, D. Noy, and A. Chadwick, Geophysical Research Abstract, EGU2014–10001–2 (2014), Vol. 16.
- <sup>27</sup>L. Binda, C. El Hasi, A. Zalts, and A. D’Onofrio, *Chaos* **27**, 053111 (2017).
- <sup>28</sup>S. S. S. Cardoso and J. T. H. Andres, *Nat. Commun.* **5**, 5743 (2014), and references therein.
- <sup>29</sup>D. Fernández, L. Binda, A. Zalts, C. El Hasi, and A. D’Onofrio, “Lateral movements in Rayleigh–Taylor instabilities due to frontiers. Numerical analysis,” *Chaos* **28**, 013108 (2018).
- <sup>30</sup>C. Thomas, L. Lemaigre, A. Zalts, A. D’Onofrio, and A. De Wit, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **42**, 525 (2015).
- <sup>31</sup>G. M. Homsy, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **19**, 271 (1987).
- <sup>32</sup>Y. Nagatsu, Y. Ishii, Y. Tada, and A. De Wit, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 024502 (2014), and references therein.



## ANEXO 4

### Lateral movements in Rayleigh–Taylor instabilities due to frontiers. Numerical analysis

D. Fernandez, L. Binda, A. Zalts, C. El Hasi, and A. D'Onofrio

Citation: *Chaos* **28**, 013108 (2018);

View online: <https://doi.org/10.1063/1.4995396>

View Table of Contents: <http://aip.scitation.org/toc/cha/28/1>

Published by the [American Institute of Physics](#)

---

---

Welcome to a

Smarter Search 

PHYSICS  
TODAY

with the redesigned  
*Physics Today Buyer's Guide*

Find the tools you're looking for today!

# Lateral movements in Rayleigh–Taylor instabilities due to frontiers. Numerical analysis

D. Fernandez,<sup>1</sup> L. Binda,<sup>1,2</sup> A. Zalts,<sup>1</sup> C. El Hasi,<sup>1</sup> and A. D’Onofrio<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Ciencias, Universidad Nacional de General Sarmiento, Juan M. Gutiérrez 1150, B1613GSX Los Polvorines, Provincia de Buenos Aires, Argentina*

<sup>2</sup>*Grupo de Medios Porosos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850, 1063 Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina*

(Received 11 July 2017; accepted 15 December 2017; published online 9 January 2018)

Numerical simulations were performed for Rayleigh–Taylor (RT) hydrodynamic instabilities when a frontier is present. The frontier formed by the interface between two fluids prevents the free movement of the fingers created by the instability. As a consequence, transversal movements at the rear of the fingers are observed in this area. These movements produce collapse of the fingers (two or more fingers join in one finger) or oscillations in the case that there is no collapse. The transversal velocity of the fingers, the amplitude of the oscillations, and the wave number of the RT instabilities as a function of the Rayleigh number (Ra) were studied near the frontier. We verified numerically that in classical RT instabilities, without a frontier, these lateral movements do not occur; only with a physical frontier, the transversal displacements of the fingers appear. The transverse displacement velocity and the initial wave number increase with Ra. This leads to the collapse of the fingers, diminishing the wave number of the instabilities at the interface. Instead, no significant changes in the amplitude of the oscillations are observed modifying Ra. The numerical results are independent of the type or origin of the frontier (gas-liquid, liquid-liquid, or solid-liquid). The numerical results are in good agreement with the experimental results reported by Binda *et al.* [Chaos 28, 013107 (2018)]. Based on these results, it was possible to determine the cause of the transverse displacements, which had not been explained until now. *Published by AIP Publishing.* <https://doi.org/10.1063/1.4995396>

**In this paper, we report the results of numerical simulations for Rayleigh–Taylor (RT) instabilities when there is a frontier in the system. The RT instabilities are formed when a denser fluid is put on top of a less dense fluid. We demonstrated numerically that the frontier prevents the free movement of the fingers giving rise to lateral movements in the area near the interface. These movements produce collapse of the fingers or oscillations in the case that there is no collapse. The transversal velocity of the fingers, the amplitude of the oscillations, and the wave number of the RT instabilities as a function of the density difference between both fluids (Rayleigh number, Ra) were studied near the frontier. We also demonstrated numerically that in classical RT instabilities, without a frontier, these lateral movements were not produced. The numerical results show that lateral movements of the instabilities are independent of the type or origin of the frontier (gas-liquid, liquid-liquid, or solid-liquid). Based on numerical results, we show that the frontiers are the cause of the transversal displacements, a fact that had not been explained until now. The present work can be extended to instabilities originating from the displacement of a fluid of lower mobility by one of higher mobility.**

miscible fluids. In particular, the gravity driven instabilities [Rayleigh–Taylor (RT) instabilities] have deserved great attention for a long time in fields as wide as the stability of viscous fluids immersed in magnetic fields,<sup>6</sup> laser driven ablation problems,<sup>7,8</sup> simulations of magnetohydrodynamic (MHD) instabilities in magnetized stars,<sup>9</sup> and the study of immiscible two-component Bose-Einstein condensates.<sup>10</sup>

Recently, particular attention has been paid to the case of bimolecular reactions of the form  $A + B \rightarrow C$  and also to the dissolution of  $\text{CO}_2$  (g) in aqueous solutions<sup>11–13</sup> and references therein. Rayleigh–Taylor, Double Diffusion (DD), and/or Dynamic Layer Convection type instabilities appear in all these systems. The case of the liquid-liquid interfaces has deserved detailed studies, both numerically and experimentally. It has been shown that generally, in *a priori* stable systems, occurrence of hydrodynamic instabilities is regulated by the existence of chemical reactions.<sup>14–16</sup> In situations that could give rise to both Rayleigh–Taylor and Double-Diffusion processes, the existence of chemical reactions causes important changes in the fingering pattern.<sup>5</sup>

$\text{CO}_2$  dissolution has also been extensively analyzed in the context of its geological sequestration. The dissolved solute usually regulates the convection at the gas-liquid interface; both experiments and numerical simulations have been performed.<sup>17,18</sup> The interaction of  $\text{CO}_2$  with other media solutes can alter the properties that regulate diffusion and convection processes in a way that can trigger or suppress the hydrodynamic instability.<sup>19,20</sup>

In the previous analysis of  $\text{CO}_2$  absorption, although finger fusion (coalescence) in the region near the interface is

## I. INTRODUCTION

The dynamics of interfacial deformation between two fluids has been extensively studied experimentally, theoretically, and/or numerically,<sup>2–5</sup> in the case of both miscible and non-

mentioned,<sup>21,22</sup> no explanation for the reason of the coalescence nor systematic analysis of what happens in these interfaces characterized by a physical frontier has been given.

## II. MODEL

Although dynamics with transversal displacement could occur in either RT or DD instability situations<sup>23</sup> among others, in order to simplify the analysis of the incidence of a frontier, we will restrict our study to pure RT instabilities. RT is one of the classic examples of hydrodynamic instability where the mixing of two fluids takes place if a heavy fluid initially lies above a lighter one in a gravitational field.<sup>24</sup> Usually, this process can be considered taking place in a 2D region of the form shown in Fig. 1. The Hele Shaw cell contains a fluid in the upper part (containing a species A) and another fluid in the lower one (containing a species B). In order to take into account the presence of a physical frontier between both fluids, we do not allow the lower fluid to enter the upper cell neither by diffusion nor buoyancy. The incidence (presence) of the upper fluid in the lower cell will be modeled as a (fixed) boundary condition in the lower cell (Dirichlet condition). All the processes of interest will be developed in the lower part of the cell.

We will consider that there is no reaction of a denser fluid A with a less dense fluid B or any other species in the lower solution. Thus, the dynamics of A in the lower part will be given by a Diffusive Convective transport model (DC). The integration enclosure will be a 2D grid considering just the lower part of Fig. 1 ( $0 < x < L_x$ ). The equations that govern the system are the concentration, Darcy, and continuity, respectively

$$\partial_t A + \mathbf{V} \cdot \nabla A = D \nabla^2 A, \quad (1)$$

$$\nabla P = -\frac{\mu}{K} \mathbf{V} + \rho(A) \mathbf{g}, \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0, \quad (3)$$

where  $A$  is the concentration of the involved species,  $D$  is the diffusion coefficient,  $\mathbf{V}$  is the flow velocity,  $P$  is the pressure,  $\rho$  is the density,  $\mu$  is the dynamic viscosity, and  $K$  is the permeability of the solution in the cell. Although the fluid is

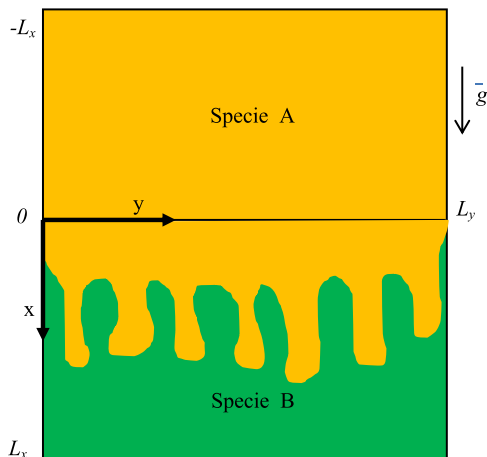


FIG. 1. Scheme of the instability model.

considered incompressible, we will use the Boussinesq approximation to take into account how variations in density affect the movement of the fluid.

The physical variables (in capital letters) are made dimensionless as follows:  $a = A/a_0$ ,  $(x, y) = (X, Y)/L_0$ ,  $t = T/t_0$ ,  $\mathbf{v} = \mathbf{V}/v_0$ , and  $p = P/p_0$ , where  $a_0$  is the initial concentration of species A and  $L_0$ ,  $v_0$ ,  $t_0$ , and  $p_0$  are the characteristic length, velocity, time, and pressure of the system, being for consistency  $v_0 = L_0/t_0$ . Lowercase variables are dimensionless. Replacing in the equations of the system, we obtain

$$\partial_t a + \mathbf{v} \cdot \nabla a = \nabla^2 a, \quad (4)$$

$$\nabla p = -\mathbf{v} + (\text{Ra}_0 + \text{Ra}_A \cdot a) \hat{i}, \quad (5)$$

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

where  $\text{Ra}_0 = \frac{KL_0 g}{D\nu}$  and  $\text{Ra}_A = \frac{KL_0 g a_0 \alpha}{D\nu}$  are the Rayleigh's numbers ( $\text{Ra}_i$ ). The parameter  $\alpha$  is the coefficient of molar expansion, and  $\nu = \mu/\rho$  is the kinematic viscosity. To arrive at these expressions, we have taken  $L_0^2 = 4D_A t_0$ , from which it follows that the characteristic time is determined by the diffusion process. Also, we consider  $p_0 = \frac{\mu v_0^2}{K t_0}$ , and we will take the gap width of the cell as the characteristic length. As we will use the Rayleigh number corresponding to species A ( $\text{Ra}_A$ ) to characterize the system, for simplicity, we will call it  $\text{Ra}$ .

We solve numerically the system using the Stokes function to determine the flow rate:  $(\mathbf{v} = (\frac{\partial \psi}{\partial y}, -\frac{\partial \psi}{\partial x}))$ .

The Darcy equation gives the final model formed by the equations

$$\partial_t a + \mathbf{v} \cdot \nabla a = \nabla^2 a, \quad (7)$$

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\partial(\text{Ra} \cdot a)}{\partial y}, \quad (8)$$

$$\mathbf{v} = \nabla \times \psi \hat{k}. \quad (9)$$

It is observed that  $\text{Ra}$  depends on the initial concentration of species A. The initial concentration  $a_0$  is the magnitude that is varied in the numerical tests to analyze the behavior of the system.

The system of equations mentioned above is solved with a program developed by us using MATLAB and implementing a finite difference method. For the concentration equation, an alternating direction implicit (ADI) method is applied. The equation for the Stokes function corresponds to the Poisson equation. The method used for its resolution is that of Gauss-Seidel, technique applied for grids with a large number of elements.<sup>25</sup> We took care of checking the stability of the numerical solutions using the following conditions:<sup>26</sup>

$(\frac{v \cdot \Delta t}{\Delta x})^2 < 2 \cdot \frac{D \cdot \Delta t}{\Delta x^2} < 1$ . A grid of  $250 \times 750$  elements was taken. We verified that for a spatial resolution and time step given by  $\Delta x = \Delta y < 0.2$  and  $\Delta t < 0.001$ , all numerical simulations lead to similar results.

Taking into account the presence of the frontier, the boundary conditions will be those of a constant concentration at the interface ( $x=0$ ) and of no flow at the three other

edges ( $y = 0$ ;  $y = L_y$ ; and  $x = L_x$ ). For example, in the particular case of CO<sub>2</sub> absorption, similar conditions had been used by Farajzadeh *et al.*<sup>21</sup>

$$\psi = 0, \quad a = 1 \quad \text{at } x = 0, \quad (10)$$

$$\psi = 0, \quad \frac{\partial a}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x = L_x, \quad (11)$$

$$\psi = 0, \quad \frac{\partial a}{\partial y} = 0 \quad \text{at } y = 0, \quad (12)$$

$$\psi = 0, \quad \frac{\partial a}{\partial y} = 0 \quad \text{at } y = L_y. \quad (13)$$

With initial conditions inside the enclosure,

$$\psi = 0, \quad a = 0, \quad \text{at } t = 0.$$

For comparison, a case where no frontier is present (a pure RT problem) was also analyzed. In order to do so, we replace Eq. (10) by

$$\psi = 0, \quad \frac{\partial a}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x = -L_x, \quad (10')$$

where the integration domain is now  $-L_x \leq x \leq L_x$  and  $0 \leq y \leq L_y$ .

We analyze the dependence of the transversal movement of the fingers in the region close to the interface ( $x = 0$ ) with respect to Ra in both types of systems. Varying Ra is analogous to vary the initial concentration  $a_0$ , which leads to a change in the density difference of the solutions keeping the other variables constant:  $K = 8.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ ;  $L_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$ ;  $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ ;  $\alpha = 4.4 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ;  $D = 2.15 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ; and  $\nu = 1.0037 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . With these values, it is possible to compare the simulations made here with the experimental results reported in the study by Binda *et al.*<sup>1</sup>

### III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 (Multimedia view) shows the images obtained for systems with and without a barrier at different times. The upper part of Fig. 2(a) shows that fingers develop a lateral movement and coarsening when a barrier is present. As it is well known, finger coarsening is often associated with diffusive effects and chemical reactions. The advance of the chemical front occurs all around the surface of the finger, leading to a coarsening effect.<sup>27</sup> Here, we do not have reaction, and the coarsening of the fingers is due to diffusive effects only. In the multimedia view, the video corresponding to Fig. 2 shows a lateral movement of the fingers near the barrier that is clearly more important than the coarsening due to diffusive effects. In fact, from the space–time maps (see below), it can be estimated that the coarsening by diffusion is around one third of the lateral displacement of the finger of its original trajectory. So, the lateral movement is the predominant effect.

In order to carefully visualize the temporal evolution of the system near the frontier, we also performed the corresponding space–time maps [bottom part of Fig. 2(a)]. Space–

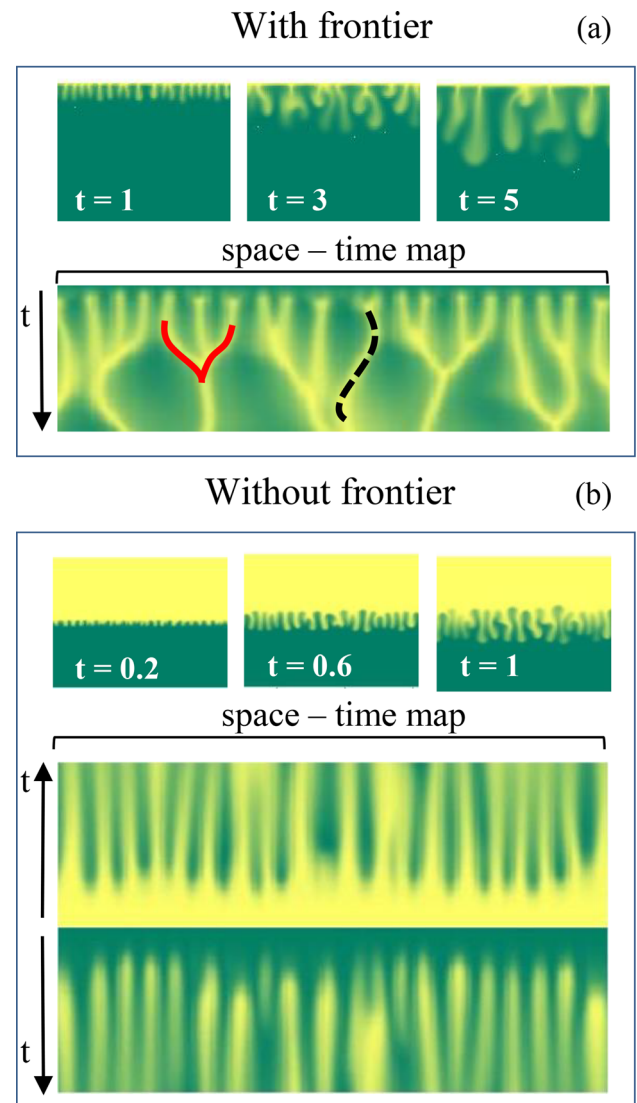


FIG. 2. Development of instabilities at different times for  $Ra = 1872$  and space–time maps taken at 1.5 from the interface. (a) With frontier, space–time maps during  $t = 5$ . Full lines show collapses, whereas dotted lines indicate transverse oscillations. (b) Without frontier, space–time maps during  $t = 1$ . Width of the space–time maps image 50. Multimedia view: <https://doi.org/10.1063/1.4995396.1>

time maps of the fingers are obtained from a sequence of images of 0.15 thick (1 pixel), taken at a given distance ( $l = 1.5$  in dimensionless units) from the interface. In this way, we follow the time evolution of a finger at these specific points in space similarly to following the movement of a fixed point in a wavy string. Figure 2(a) (bottom) shows the behavior of the specific points of the fingers situated at  $l$  distance from the interface.

To compare with a no frontier system, similar images are shown in Fig. 2(b). No lateral displacements are observed in this case. Figure 2(b) (top) shows the symmetry of fingering in pure RT instabilities (see, for example, Lemaigre<sup>5</sup> and references therein). The space–time map shows clearly that there is no lateral movement of the fingers.

In case there is a frontier, in the space–time maps, sometimes it is seen that the lateral movements produce a collapse of neighboring fingers. This collapse decreases the wave number in the region near the interface. If collapses do not

occur, the fingers initiate an oscillatory movement similar to a damped oscillator. These observations are in agreement with experimental results reported by Binda *et al.*<sup>1</sup>

In order to analyze the behavior of the system, we study the relationship between the fingering and the Rayleigh number, where increasing Ra means to increase the initial concentration of the species  $a$ . Figure 3 shows the space–time maps for the frontier case for different Ra. We can see that as Ra increases, there are more fingers at the interface and the collapses of the fingers are produced at shorter times. These collapses lead to a decrease in the wave number of the instability next to the interface.

Based on these observations, a systematic study has been carried out for systems with a physical frontier. We analyze the transverse velocity of the fingers close to the interface, the amplitude of the oscillations in the case of occurrence, and the variation of the wave number for RT instabilities as a function of Ra. We define the transverse velocity of a finger as the lateral displacement distance of the finger in the space–time map divided by the time it takes to do it. The results corresponding to the variation of the transverse velocity are shown in Fig. 4 (blue dots). We can observe that as Ra increases, the transverse displacement velocity increases. As Ra is directly related to the variation of the density difference between the intervening solutions in the instability, which is modified by increasing the initial concentration  $a_0$ , the increase in transverse velocity would explain the increase in collapses observed in the space time maps shown in Fig. 3. We added in Fig. 4 the experimental data: red squares for the Gas–Liquid system (G–L) and black diamonds for the Liquid–Liquid system (L–L), obtained by Binda *et al.*<sup>1</sup> The same trend is observed for both experimental and numerical results.

Figure 5 shows the variation of the amplitude of the transversal displacements (the maximum lateral displacement distance of the finger in the space–time map) as a function of Ra. There is no appreciable amplitude variation with Ra ranging between 1000 and 2500. A similar behavior is observed in the experimental results (the average amplitude is  $1.4 \pm 0.2$  when calculated numerically and  $1.1 \pm 0.1$  when obtained experimentally). Based on these results and those

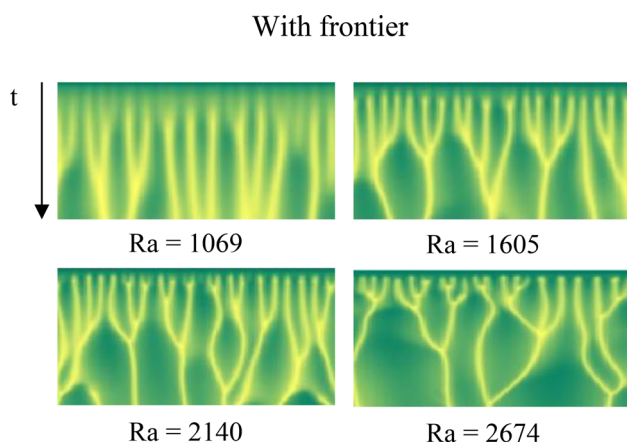


FIG. 3. Space-time maps for different Ra values for a system with a frontier. The total time for each Ra is equal to 5.

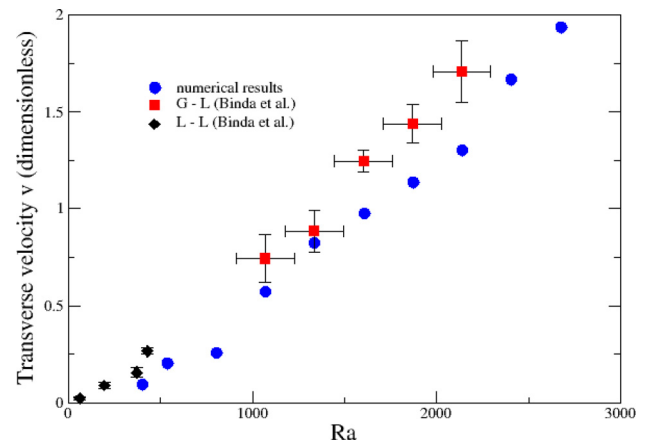


FIG. 4. Dimensionless transverse velocity as a function of Ra with a physical frontier. G–L and L–L correspond to the experimental data obtained by Binda *et al.*<sup>1</sup>

shown in Fig. 4, increasing transverse velocity, we assume that there is an increase in the frequency of oscillation of the fingers, favoring their collapse when Ra increases.

On the other hand, we studied the wave numbers near the frontier obtained at the beginning of the development of the instabilities (initial wave number  $k_0$ ) together with those obtained at the same place after collapse (wave number after the collapse  $k_f$ ) for different Ra values (Fig. 6). As Ra increases, we observe a growth of  $k_0$  (denoted by red dots), in coincidence with the results reported by Hassanzadeh *et al.*,<sup>28</sup> and a decrease in  $k_f$  (blue squares). Comparing these results with those obtained experimentally<sup>1</sup> (black diamonds and green triangles, respectively), we see the same tendency in both cases. The increase in the initial wave number with an increasing density difference (greater Ra) favors the collapse of neighboring fingers because they are closer, causing a decrease in  $k_f$  as time goes by. For Ra lower than 803, wave numbers  $k_0$  and  $k_f$  are the same, indicating that there is no finger collapse yet. This happens because the dynamics of the system decreases and the lateral movements are not so important.

The numerical results indicate that the increase in the Ra produces an increase in the transverse displacement velocity  $v$  of the fingering (Fig. 4), where  $v = (7.9 \pm 0.3) \times 10^{-4}$

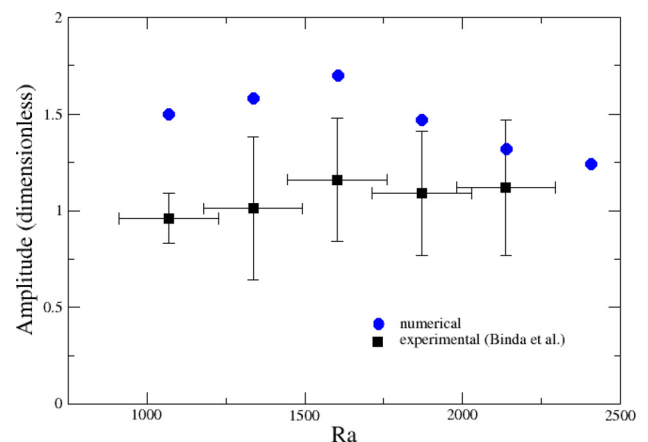


FIG. 5. Dimensionless amplitude of the oscillations of the fingers vs Ra with a physical frontier.

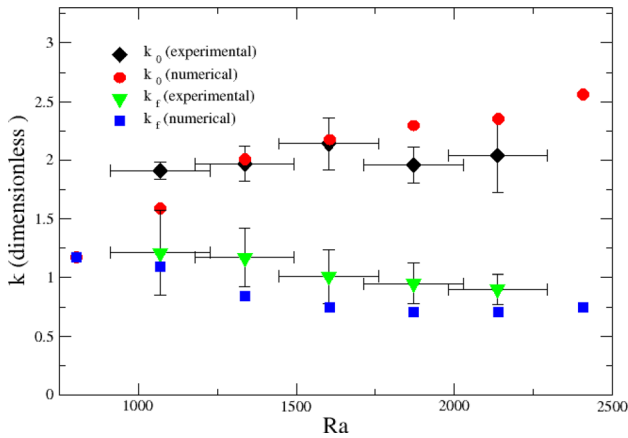


FIG. 6. Initial wave number  $k_0$  and wave number after collapse  $k_f$  in the frontier system vs Ra.

$Ra - (2.7 \pm 0.5) \times 10^{-1}$ , obtained by a linear fitting of the numerical data. The experimental and numerical results fit very well, the difference between the experimental and numerical slopes is less than 2.5% [ $(8.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$  and  $(7.9 \pm 0.3) \times 10^{-4}$ , respectively], and the average agreement between numerical and experimental transverse velocity is better than 19%. At the same time, an increase in  $k_0$  and a decrease in  $k_f$  (Fig. 6) are found. Therefore, the increase in the transverse velocity and  $k_0$  cause a collapse of neighboring fingers near the frontier, leading to a significant decrease in the wavenumber  $k_f$ . It is also possible to determine that the amplitude of the oscillations does not vary significantly with the increase in Ra (Fig. 5). This is in good agreement with the experimental results, and therefore, the amplitude of lateral movement is not the cause of the greater collapse of fingers, as shown in Fig. 3.

The images of the simulations corresponding to the transverse velocity of fingers and wave numbers before and after the collapse show a very good agreement with the experimental results obtained by Binda *et al.*<sup>1</sup> In particular, Fig. 6 shows good overlapping of the experimental and numerical wavenumbers. This agreement validates the equations and suppositions used to estimate Ra in the experimental part and shows that the numerical model used is adequate. When performing the numerical simulations, we do not specify any type of frontier, and so, our results are independent of considering a gas–liquid, a liquid–liquid, or a solid–liquid system.

On the other hand, in the case of systems without a frontier, when the fingers arrive to the limit given by the integration domain ( $x = L_x$  or  $x = -L_x$ ), similar oscillations can be observed: the walls of the recipient are a solid frontier. Usually, systems are analyzed far from the solid extremes of the container to avoid these effects. Based on our results, we suggest that the behavior of the fingers near the walls will be similar to the lateral displacements described in this work. In the space–time map without a frontier given in Fig. 7, neighboring finger collapse is observed near the upper boundary of the integration domain.

In order to show that the presence of the frontier is responsible for the lateral movements, we have built the velocity field of the fluid near the frontier for  $Ra = 1618$  at

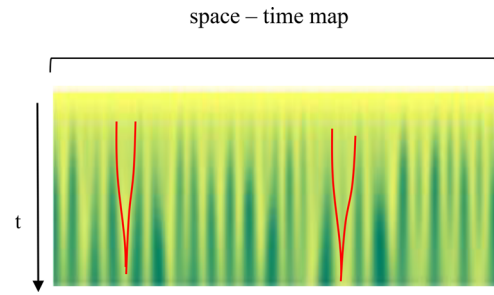


FIG. 7. Space-time maps without a frontier near the upper boundary of the integration domain ( $x = -4.75$ ). The total time is equal to 5, and  $Ra = 1294$ . Full lines show collapses.

$t = 2$  (see Fig. 8). It is clearly seen that without a frontier, the fluid moves in a straight way following the gradient of density across the interface [red line in Fig. 8(a)]. When a frontier is present, the fluid is not able to follow its original path and the field vector turns around and starts to move in the opposite direction. Thus, we argue that there is no doubt that the mere existence of the frontier, whatever it is, is the origin of the behavior of the system near the interface. This behavior has been reported both experimentally and numerically in several articles in the literature<sup>11,22,29</sup> but with no explanation until now.

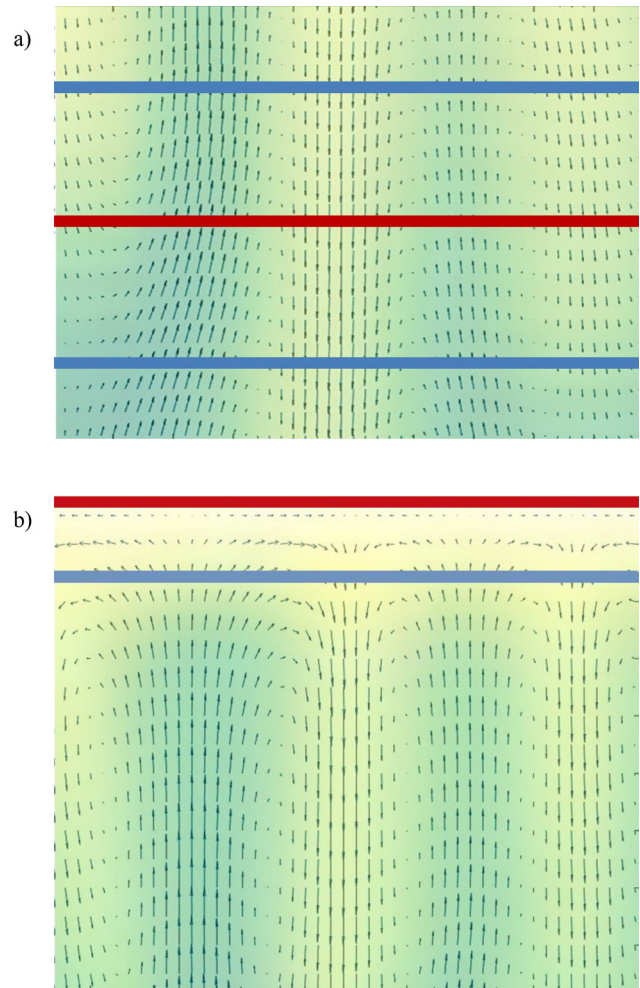


FIG. 8. Vector field of the fluid near the interface: (a) without a frontier and (b) with a frontier. Red lines denote the position of the interface, and blue lines denote the position of the space–time maps.  $Ra = 1618$  at  $t = 2$ .

## IV. CONCLUSIONS

We show numerically that the presence of a physical frontier produces a transversal displacement of the fingers. We suggest that the frontier prevents the fingers going through the interface, producing their lateral movement. Depending on the initial proximity of the fingers, they could collapse significantly, decreasing the wave number in the region close to the interface. Otherwise, it causes an oscillatory movement transversal to the fingering (see the supplementary material). On the other hand, as  $Ra$  is directly related to the difference in density between the intervening solutions, it is clear that the dynamics of the process increases when  $Ra$  increases. In this case, this is reflected in an increasing initial wave number and in an increasing lateral velocity. All these results are in very good agreement with the experimental observations.<sup>1</sup>

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by CONICET Argentina, Universidad de Buenos Aires, and Universidad Nacional de General Sarmiento.

<sup>1</sup>L. Binda, D. Fernandez, C. El Hasi, A. Zalts, and A. D'Onofrio, "Lateral movements Rayleigh–Taylor instabilities due to frontiers. Experimental Study," *Chaos* **28**, 013107 (2018).

<sup>2</sup>D. H. Sharp, *Physica D* **12**, 3 (1984).

<sup>3</sup>J. D'Hernoncourt, A. Zebib, and A. De Wit, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 154501 (2006).

<sup>4</sup>A. Asad, Y. Yang, C. Chai, and J. Wu, *Chin. J. Chem. Phys.* **23**, 513 (2010).

<sup>5</sup>L. Lemaigre, M. A. Budroni, L. A. Riolfo, P. Grosfils, and A. De Wit, *Phys. Fluids* **25**, 014103 (2013).

<sup>6</sup>P. K. Bhatia, *Il Nuovo Cimento B* **19**, 2 (1974).

<sup>7</sup>S. E. Bodner, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 761 (1974).

<sup>8</sup>R. Betti, V. N. Goncharov, R. L. McCrory, and C. P. Verdon, *Phys. Plasmas* **5**, 1446 (1998).

<sup>9</sup>K. Kulkarni and M. M. Romanova, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **386**, 673 (2008).

<sup>10</sup>K. Sasaki, N. Suzuki, D. Akamatsu, and H. Saito, *Phys. Rev. A* **80**, 063611 (2009).

<sup>11</sup>S. Kuster, L. A. Riolfo, A. Zalts, C. El Hasi, C. Almarcha, P. M. J. Trevelyan, A. De Wit, and A. D'Onofrio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17295 (2011).

<sup>12</sup>P. M. J. Trevelyan, C. Almarcha, and A. De Wit, *Phys. Rev. E* **91**, 023001 (2015).

<sup>13</sup>V. Loodts, L. Rongy, and A. De Wit, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 29814 (2015).

<sup>14</sup>A. Zalts, C. El Hasi, D. Rubio, A. Ureña, and A. D'Onofrio, *Phys. Rev. E* **77**, 015304(R) (2008).

<sup>15</sup>C. Almarcha, P. M. J. Trevelyan, P. Grosfils, and A. De Wit, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 044501 (2010).

<sup>16</sup>C. Almarcha, Y. R'Honi, Y. De Decker, P. M. J. Trevelyan, K. Eckert, and A. De Wit, *J. Phys. Chem. B* **115**(32), 9739 (2011).

<sup>17</sup>T. J. Kneafsey and K. Pruess, *Energy Procedia* **4**, 5114 (2011).

<sup>18</sup>B. Meulenbroek, R. Farajzadeh, and H. Bruining, *Phys. Fluids* **25**, 074103 (2013).

<sup>19</sup>V. Loodts, C. Thomas, L. Rongy, and A. De Wit, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 114501 (2014).

<sup>20</sup>L. Binda, C. El Hasi, A. Zalts, and A. D'Onofrio, *Chaos* **27**, 053111 (2017).

<sup>21</sup>R. Farajzadeh, H. Salimi, P. L. J. Zitha, and H. Bruining, *Int. J. Heat Mass Transfer* **50**, 5054 (2007).

<sup>22</sup>R. Outeda, C. El Hasi, A. D'Onofrio, and A. Zalts, *Chaos* **24**, 013135 (2014).

<sup>23</sup>A. W. Islam, M. A. R. Sharif, and E. S. Carlson, *Geothermics* **48**, 101 (2013).

<sup>24</sup>G. Tryggvason, *J. Comput. Phys.* **75**, 253 (1988).

<sup>25</sup>N. Gerschenfel, *The Nature of Mathematical Modeling* (Cambridge University Press, 1999).

<sup>26</sup>K. W. Morton and D. F. Mayers, *Numerical Solution of Partial Differential Equations* (Cambridge University Press, 1994).

<sup>27</sup>A. De Wit, "Miscible density fingering of chemical fronts in porous media: Nonlinear simulations," *Phys. Fluids* **16**, 163 (2004).

<sup>28</sup>H. Hassanzadeh, M. Pooladi-Darvish, and D. W. Keith, *AIChE J.* **53**, 1121 (2007).

<sup>29</sup>C. Wylock, A. Rednikov, B. Haut, and P. Colinet, *J. Phys. Chem. B* **118**, 11323 (2014).





## Bibliografía

- M. Abolhasani, M. Singh, E. Kumacheva, y A. Günther. Automated microfluidic platform for studies of carbon dioxide dissolution and solubility in physical solvents. *Lab Chip*, **12**: 1611, 2012.
- M. Abolhasani. Control and Automation of Fluid Flow, Mass Transfer and Chemical Reactions in Microscale Segmented Flow. *PhD thesis*, 2014.
- C. Almarcha, P. M. J. Trevelyan, P. Grosfils, y A. De Wit. Chemically driven hydrodynamic instabilities. *Phys. Rev. Lett.*, **104**: 044501, 2010a.
- C. Almarcha, P. M. J. Trevelyan, L. A. Riolfo, A. Zalts, C. El Hasi, A. D’Onofrio, y A. De Wit. Active role of a color indicator in buoyancy driven instabilities of chemical fronts. *Phys. Chem. Lett.*, **1**: 752–757, 2010b.
- C. Almarcha, Y. R’Honi, Y. De Decker, P. M. J. Trevelyan, K. Eckert, y A. De Wit. Convective mixing induced by acid-base reactions. *J. Phys. Chem. B*, **115**: 9739–9744, 2011.
- J. T. H. Andres y S. S. S. Cardoso, *Chaos*, **22**: 037113, 2012.
- J. T. H. Andres y S. S. S. Cardoso. Onset of convection in a porous medium in the presence of chemical reaction. *Phys. Rev. E*, **83**: 046312, 2011.
- B. Arendt, D. Dittmar, y R. Eggers, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **47**: 3649, 2004.
- Ashrae. En: *2013 ASHRAE Handbook Fundamentals* (SI Edition). Atlanta Georgia. Chapter 6: Mass Transfer, 2013.
- J. R. Authelin, F. Brochard, y P. G. De Gennes. *C. R. Acad. Sci.* **317**(II): 1539, 1993.
- J. C. Bacri, D. Salin, y R. Woumeni. Three dimensional viscous fingering in porous media. *Phys Rev Letter*, **67**: 2005-2008, 1991.
- T. Bánsági, D. Horváth, Á. Tóth, J. Yang, S. Kalliadasis, y A. Wit. Density fingering of an exothermic autocatalytic reaction. *Physical Review E*, **68**: 055301(R), 2003.
- J. Bear. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. New York: *Elsiever Publishing Co*, 1972.
- L. Binda, C. El Hasi, A. Zalts, y A. D’Onofrio. Experimental analysis of density fingering instability modified by precipitation. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, **27**: 053111, 2017.
- L. Binda, D. Fernández, C. El Hasi, A. Zalts, y A. D’Onofrio. Lateral movements in Rayleigh – Taylor instabilities due to frontiers. Experimental study. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, **28**: 013107, 2018.

- R. B. Bird, W. Stewart, y E. Lightfoot. Tercera parte: transporte de materia. Fenómenos de Transporte (2da Edición). *Editorial Reverté*, 2006.
- R. B. Bird, W. E. Stewart, y E. N. Lightfoot. Fenómenos de transporte. *Reverté S.A.*, México, 2000.
- J. Boissonade, E. Dulos, F. Gauffre, M. N. Kuperman, y P. De Kepper. Spatial bistability and waves in a reaction with acid autocatalysis. *Faraday Discussions*, **120**: 353, 2002.
- F. Burriel-Martí, Química analítica cualitativa. *PARANINFO*, 3ra edición, 1996.
- J. Carballido-Landeira, P. M. J. Trevelyan, C. Almarcha, y A. De Wit. Mixed-mode instability of a miscible interface due to coupling between Rayleigh-Taylor and double-diffusive convective modes. *Phys. Fluids*, **25**: 024107, 2013.
- S. S. S. Cardoso y J. T. H. Andres. *Nature communications*, **5**: 5743, 2014.
- M. Carey, S. Morris, y P. Kolodner. Convective fingering of an autocatalytic reaction front. *Physical Review E*, **53**: 6012, 1996.
- S. Chandrasekhar. Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability. *Oxford University Press*, 1961.
- C. A. Cooper, R. J. Glass, y S. W. Tyler. Experimental investigation of the stability boundary for double-diffusive finger convection in a Hele-Shaw cell. *Water Resour. Res.*, **33**: 517, 1997.
- E. Dabvies y T. Carpenter. Visualization of viscous fingering by nuclear magnetic resonance imaging. *J. Magn. Reson.* **96**: 210, 1992.
- J. R. de Bruyn. Fingering instability of gravity currents in thin-layer electrochemical deposition. *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 4843–4846, 1995.
- M. T. Elenius y K. Johannsen. On the time scales of nonlinear instability in miscible displacement porous media flow. *Comput. Geosci.*, **16**: 901, 2012.
- J. Ennis-King y L. Paterson, *Int. J. Greenhouse Gas Contr.* **1**: 86, 2007.
- Y. Fainman, S. K. Y. Tang, y G. M. Whitesides. Optofluidics: Fundamentals, Devices, and Applications. Chapter 2: Basic Microfluidic and Soft Lithographic Techniques. *McGraw-Hill Companies, Inc.*, 2010.
- T. F. Faisal, S. Chevalier, y M. Sassi, *Energy Procedia* **37**: 5323, 2013.
- D. Fernández, L. Binda, C. El Hasi, A. Zalts, y A. D’Onofrio. Lateral movements in Rayleigh – Taylor instabilities due to frontiers. Numerical simulation. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, **28**: 013108, 2018.

- J. Fernández, P. Kuroswski, P. Petitjeans, y E. Meiburg. Density driven, unstable flows of miscible fluids in a Hele-Shaw cell. *J. Fluid Mech*, **451**: 239-260, 2002.
- T. C. Flowers y J. R. Hunt. Viscous and gravitational contributions to mixing during vertical brine transport in water-saturated porous media. *Water Resources Research*, **40**: W01407, 2007.
- V. M. Freytes, A. D'Onofrio, M. Rosen, C. Allain, y J. P. Hulin. Gravity driven instabilities in miscible non Newtonian fluid displacements in porous media. *Physica A*, **290**: 286, 2001.
- M. Fuentes, M. N. Kuperman, y P. De Kepper. Propagation and Interaction of Cellular Fronts in a Closed System. *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**: 6769, 2001.
- G. García Casado, L. Tofaletti, D. Müller, y A. D'Onofrio, Rayleigh-Taylor instabilities in reaction-diffusion systems inside Hele-Shaw cell modified by the action of temperature. *The Journal of chemical physics*, **126**: 114502, 2007.
- T. V. Gerya y D. A. Yuen. Rayleigh-Taylor instabilities from hydration and melting propel cold plumes at subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, **212**: 47, 2003.
- K. Ghesmat, H. Hassanzadeh, y J. Abedi. The effect of anisotropic dispersion on the convective mixing in long-term CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers. *Fluid Mechanics and Transport Phenomena*, **77**: 561, 2011.
- E. Guyón, J. P. Hulin, L. Petit, y C. D. Mitescu. Physical Hydrodynamics. *Oxford University Press*, 2001.
- H. E. Huppert. Convective dissolution of carbon dioxide in saline aquifers. *Geophys. Res. Lett.*, **37**: L22404, 2010.
- S. H. Hejazi y J. Azaiez. Hydrodynamic instability in the transport of miscible reactive slices through porous media. *Phys. Rev. E*, **81**: 056321, 2010.
- S. H. Hejazi, P. M. J. Trevelyan, J. Azaiez, y A. De Wit. Viscous fingering of a miscible reactive A+B->C interface: a linear stability analysis. *J. Fluid Mech.*, **652**: 501, 2010.
- J. J. Hidalgo, J. Fe, L. Cueto-Felgueroso, y R. Juanes. Scaling of convective mixing in porous media. *Phys. Rev. Lett.*, **109**: 264503, 2012.
- S. Hill. Channeling in packed columns. *Chem Eng Science*, **6**: 247, 1952.
- A. W. Hofmann y W. M. White. Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, **57**: 421, 1982.
- G. M. Homsy. Viscous fingering in porous media. *Annual Review Fluids Mechanic*, **19**: 271, 1987.

- D. Horváth, V. Petrov, S. K. Scott, y K. Showalter. Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts. *J. Chem. Phys.*, **98**: 6332, 1993.
- D. Horváth, T. Básági, y A. Tóth. Orientation-dependent density fingering in an acidity front. *The Journal of Chemical Physics*, **117**: 4399, 2002.
- D. Horváth, S. Tóth, y Á. Tóth. Periodic heterogeneity-driven resonance amplification in density fingering. *Phys. Rev. Lett.*, **97**: 194501, 2006.
- G. A. Houseman y P. Molnar. Gravitational (Rayleigh-Taylor) instability of a layer with non-linear viscosity and convective thinning of continental lithosphere. *Geophys.*, **128**:125, 1997.
- F. Hsu. *Oil and Gas Journal*. **51**, 1995.
- H. E. Huppert y J. S. Turner. Double-diffusive convection. *J. Fluid Mech.*, **106**: 299, 1981.
- H. E. Huppert y R. S. J. Sparks. Double-diffusive convection due to crystallization in magmas. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **12**: 11, 1984.
- B. I. Jun y T. W. Jones. Interaction of Rayleigh-Taylor fingers and circumstellar cloudlets in young supernova remnants. *Astrophysical Journal*, **468**: L59L63, 1996.
- A. E. Kamholz, B. H. Weigl, B. A. Finlayson, y P. Yager. Quantitative analysis of molecular interaction in a microfluidic channel: the T-sensor. *Anal. Chem.*, **71**: 5340, 1999.
- A. Kilpatrick, C. Rochelle, y D. Noy. Experimental visualisation and modelling of the formation and migration of density plumes during CO<sub>2</sub> storage. En: *Flows and mechanics in natural porous media from pore to field scale*. Pore2Field, 2011.
- K. Kirk, H. Vosper, C. Rochelle, D. Noy, y A. Chadwick. Development of density plumes of dissolved CO<sub>2</sub>: comparing experimental observations with numerical simulations. *Geophys. Res. Abstr.*, **16**: EGU2014-10001-2, 2014.
- T. J. Kneafsey y K. Pruess. Laboratory flow experiments for visualizing carbon dioxide-induced, density-driven brine convection. *Transp. Porous Media*, **82**:123, 2010.
- T. J. Kneafsey y K. Pruess. Laboratory experiments and numerical simulation studies of convectively enhanced carbon dioxide dissolution. *Energy Procedia*, **4**: 5114, 2011.
- R. Korbuly y A. Kaddour. Sleipner Vest CO<sub>2</sub> disposal - injection of removed CO<sub>2</sub> into the Utsira formation. *Energy Conversion and Management*, **36**: 509, 1995.
- P. Kundu y I. Cohen. Chapter 12: instability. *Fluid Mechanics* (4<sup>th</sup> Edition). London: Elsevier Inc., 2008.

- E. Kunze. A review of oceanic salt fingering theory. *Progress in oceanography*, **56**: 399, 2003.
- S. Kuster, L. A. Riolfo, A. Zalts, C. El Hasi, C. Almarcha, P. M. J. Trevelyan, A. De Wit, y A. D'Onofrio. Differential diffusion effects on buoyancy-driven instabilities of acid-base fronts: the case of a color indicator. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**: 17295, 2011.
- S. G. R. Lefortier, P. J. Hamersma, A. Bardow, y M. T. Kreutzer. Rapid microfluidic screening of CO<sub>2</sub> solubility and diffusion in pure and mixed solvents. *Lab Chip*, **12**: 3387, 2012.
- I. Levine. Capítulo 19. En: Físicoquímica (4ta Edición). *Mc Graw Hill*, 1996.
- W. Li, K. Liu, R. Simms, J. Greener, D. Jagadeesan, S. Pinto, A. Günther, y E. Kumacheva. Microfluidic Study of Fast Gas–Liquid Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**: 3127, 2012.
- S. M. Libes. Introduction to marine biogeochemistry. First edition. *John Wiley & Sons*, 1992.
- D. Lima, A. D'Onofrio, y A. De Wit. Nonlinear fingering dynamics of reaction-diffusion acidity fronts: self-similar scaling and influence of differential diffusion. *The Journal of chemical physics*, **124**: 14509, 2006.
- H. Lin, T. Fujii, R. Takisawa, T. Takahashi, y T. Hashida. Experimental evaluation of interactions in supercritical CO<sub>2</sub>/water/rock minerals system under geologic CO<sub>2</sub> sequestration conditions. *Journal of Materials Science*, **42**: 2307, 2008.
- N. Liu, C. Aymonier, C. Lecoutre, Y. Garrabos, y S. Marre. Microfluidic approach for studying CO<sub>2</sub> solubility in water and brine using confocal Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, **551**: 139, 2012.
- V. Loodts, C. Thomas, L. Rogny, y A. De Wit. Control of convective dissolution by chemical reactions: general classification and application to CO<sub>2</sub> dissolution in reactive aqueous solutions. *Phys. Rev. Letts.*, **113**: 114501, 2014.
- V. Loodts, L. Rogny, y A. De Wit. Chemical control of dissolution-driven convection in partially miscible systems: theoretical classification. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**: 29814, 2015.
- L. Macias, D. Müller, y A. D'Onofrio. Influence of Porosity on Rayleigh-Taylor Instabilities in Reaction-Diffusion Systems. *Physical Review Letters*, **102**: 94501, 2009.
- B. Mahan y R. Myers. Química Curso Universitario. *Addison-Wesley Edit.*, 1990.

- T. Maldal y I. E. Tappel. CO<sub>2</sub> underground storage for Snohvit gas field development. *Greenhouse Gas Control Technologies*, **1**: 601, 2003.
- O. Manickam y G. M. Homsy. Stability of miscible displacements in porous media with nonmonotonic viscosity profiles. *Phys. Fluids*, **5**: 1356, 1993.
- M. Mishra, M. Martin, y A. De Wit. Differences in miscible viscous fingering of finite width slices with positive or negative log-mobility ratio. *Phys. Rev. E*, **78**: 066306, 2008.
- M. Mocák, C. A. Meakin, E. Müller, y L. Siess. A new stellar mixing process operating below shell convection zones following off-center ignition. *The Astrophysical Journal*, **743**: 55, 2011.
- S. Mojtaba, R. Behzad, N. M. Rasoul, y R. Mohammad. Experimental study of density-driven convection effects on CO<sub>2</sub> dissolution rate in formation water for geological storage. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **21**: 600, 2014.
- M. Müller, A. D'Onofrio, y M. Cachile. Inestabilidad de Rayleigh-Taylor y Difusión en Sistemas Desordenados. *Anales de la Asociación Física Argentina*, 2008.
- M. Myers. Química, Curso universitario. Cuarta edición. *Addison-Wesley*, 1990.
- Y. Nagatsu, Y. Ishii, Y. Tada, y A. De Wit. Hydrodynamic fingering instability induced by a precipitation reaction. *Phys. Rev. Lett.*, **113**: 024502, 2014.
- J. A. Neufeld, M. A. Hesse, A. Riaz, M. A. Hallworth, H. A. Tchelepi, y H. E. Huppert. Convective dissolution of carbon dioxide in saline aquifers. *Geophysical research letters*, **37**: 22, 2010.
- A. Okhotsimskii y M. Hozawa. Schlieren visualization of natural convection in binary gas-liquid systems. *Chem. Eng. Sci.*, **53**: 2547, 1998.
- R. Outeda, C. El Hasi, A. D'Onofrio, y A. Zalts. Experimental study of linear and nonlinear regimes of density-driven instabilities induced by CO<sub>2</sub> dissolution in water. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, **24**: 013135, 2014.
- G. S. H. Pau, J. B. Bell, K. Pruess, A. S. Almgren, M. J. Lijewski, y K. Zhang. High-resolution simulation and characterization of density-driven flow in CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers. *Adv. Water Res.*, **33**: 443, 2010.
- L. Plante, P. Romano, y E. Fernández. Viscous fingering in chromatography visualized via magnetic resonance imaging. *Chemical Engineering Science*, **49**: 2229, 1994.
- J. Prausnitz, R. Lichtenthaler, y E. Gomes de Azevedo. Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fase. Capítulo 10: solubilidades de gases en líquidos. *Prentice Hall*, 2010.

- S. E. Pringle y R. J. Glass. Double-diffusive finger convection: influence of concentration at fixed buoyancy ratio. *J. Fluid Mech.*, **462**: 161, 2002.
- S. J. W. Rayleigh. Investigation of the character of the equilibrium of an incompressible heavy fluid of variable density. *Proceedings of the London Mathematical Society*, **14**: 170, 1883.
- G. Redden, D. Fox, C. Zhang, Y. Fujita, L. Guo, y H. Huang. CaCO<sub>3</sub> precipitation, transport and sensing in porous media with in situ generation of reactants. *Environ. Sci. Technol.*, **48**: 542, 2014.
- A. Riaz, M. Hesse, H. A. Tchelepi, y F. M. Orr. Onset of convection in a gravitationally unstable diffusive boundary layer in porous media. *J. Fluid Mech.*, **548**: 87, 2006.
- T. Rica, D. Horváth, y A. Tóth. Density fingering in acidity fronts: Effect of viscosity. *Chemical Physics Letters*, **408**: 422, 2005.
- F. A. Riddinford, A. Tourqui, C. D. Bishop, B. Taylor, y M. Smith. A cleaner development: the In Salah gas project, Algeria. *Greenhouse Gas Control Technologies*, **1**: 595, 2003.
- M. Sauzade y T. Cubaud. Initial microfluidic dissolution regime of CO<sub>2</sub> bubbles in viscous oils. *Phys. Rev. E*, **88**: 051001, 2013.
- R. W. Schmitt. Double diffusion in oceanography. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **26**: 255, 1994.
- G. S. Settles. Schlieren and shadowgraph techniques. *Springer*, 2001.
- A. Shah, R. Fishwick, J. Wood, G. Leeke, S. Rigby, y M. Greaves. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading. *Energy and Environmental Science*, **12**: 1039, 2010.
- D. H. Sharp. An overview of Rayleigh Taylor instability. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, **12**: 3, 1984.
- R. Slobod y R. Thomas. Effect of transverse diffusion on fingering in miscible phase displacement. *Soc. Pet. Eng. J.*, **3**: 9, 1963.
- Y. Song, B. Chen, M. Nishio, y M. Akai. The study on density change of carbon dioxide seawater solution at high pressure and low temperature. *Energy*, **30**: 2298, 2005.
- M. E. Stern. The “Salt-Fountain” and Thermohaline Convection. *Tellus*, **12**: 121, 1960.
- S. H. Stevens, V. A. Kuuskraa, y J. Gale. Sequestration of CO<sub>2</sub> in depleted oil and gas fields: global capacity and barriers. *Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, 2001.

- J. R. J. Studlick, R. D. Shew, G. L. Basy, y J. R. Ray. A giant carbon dioxide accumulation in the Norphlet formation, Pisgah Anticline, Mississippi. *Sandstone Petroleum Reservoirs*, 181, 1990.
- R. Sun y T. Cubaud. Dissolution of carbon dioxide bubbles and microfluidic multiphase flows. *Lab Chip*, **11**: 2924, 2011.
- L. Szivoczka, I. Nagypal, y E. Boga. An algorithm for the design of propagating acidity fronts. *Journal of the American Chemical Society*, **111**: 2842, 1989.
- Y. Tamura, Y. Tatsumi, D. Zhao, Y. Kido, y H. Shukuno. Hot fingers in the mantle wedge: new insights into magma genesis in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, **197**: 105, 2002.
- C. T. Tan y G. M. Homsy. Stability of miscible displacements in porous media: rectilinear flow. *Phys. Fluids*, **29**: 3549, 1986.
- G. I. Taylor. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. *Proc. Roy. Soc. A*, **201**: 192, 1950.
- C. Thomas, L. Lemaigre, A. Zalts, A. D'Onofrio, y A. De Wit. Experimental study of CO<sub>2</sub> convective dissolution: The effect of color indicators. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **42**: 525, 2015.
- P. M. J. Trevelyan, C. Almarcha, y A. De Wit. Buoyancy-driven instabilities of miscible two-layer stratifications in porous media and Hele-Shaw cells. *J. Fluid Mech.*, **670**: 38, 2011.
- E. Tumarkin, Z. Nie, J. I. Park, M. Abolhasani, J. Greener, B. Sherwood-Lollar, A. Günther, y E. Kumacheva. Temperature-controlled 'breathing' of carbon dioxide bubbles. *Lab Chip*, **11**: 3545, 2011.
- R. C. Weast. Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition. *CRC Press Inc.*, 1974.
- M. Wilson y M. Monea. IEA GHG Weyburn CO<sub>2</sub> monitoring and storage project summary report 2000–2004. *Petroleum Technology Research Centre*, 2004.
- R. A. Wooding, S. W. Tyler, I. White, y P. Anderson. Convection in groundwater below an evaporating salt lake: 2. Evolution of fingers or plumes. *Water Resources Research*, **33**: 1219, 1997.
- R. A. Wooding. Growth of fingers at unstable diffusing interface in a porous medium or Hele-Shaw cell. *J. Fluid Mech.*, **39**: 477, 1969.
- C. Wylock, A. Rednikov, B. Haut, y P. Colinet. Nonmonotonic Rayleigh-Taylor instabilities driven by gas-liquid CO<sub>2</sub> chemisorption. *J. Phys. Chem. B*, **118**: 11323, 2014.



- C. Wylock, S. Dehaeck, D. Alonso Quintans, P. Colinet, y B. Haut. CO<sub>2</sub> absorption in aqueous solutions of N-(2-hydroxyethyl)piperazine: Experimental characterization using interferometry and modelling. *Chem. Eng.Sci.*, **100**: 249, 2013.
- C. Wylock, S. Dehaeck, T. Cartage, P. Colinet, y B. Haut. Experimental study of gas-liquid mass transfer coupled with chemical reactions by digital holographic interferometry. *Chem. Eng. Sci.*, **66**: 3400, 2011.
- J. Yang, A. D'Onofrio, S. Kalliadasis, y A. De Wit. Rayleigh-Taylor instability of chlorite-tetraionate fronts. *J. Chem. Phys.*, **117**: 9395, 2002.
- A. Zalts, C. El Hasi, D. Rubio, A. Urena, y A. D'Onofrio. Pattern formation driven by an acid-base neutralization reaction in aqueous media in a gravitational field. *Phys. Rev. E*, **77**: 015304(R), 2008.
- R. Zeebe y D. Wolf-Gladrow. CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes (2<sup>nd</sup> Edition). *Elsevier Science BV*, 2003.
- A. Zoia, C. Latrille, A. Beccantini, y A. Cartadale. Spatial and temporal features of density-dependent contaminant transport: Experimental investigation and numerical modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, **109**: 14, 2009.