



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
MÉCANICA – TERMOFLUIDOS

MODELO DINÁMICO DE UNA MICROBURBUJA ENCAPSULADA CON  
PROPIEDADES VARIABLES EN LA INTERFAZ

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
CÉSAR YEPEZ TERREROS

TUTOR PRINCIPAL  
DR. JORGE LUIS NAUDE DE LA LLAVE, FACULTAD DE INGENIERÍA  
COMITÉ TUTOR  
DRA. MARGARITA NAVARRETE MONTESINOS, INSTITUTO DE INGENIERÍA  
DR. FRANCISCO ANTONIO GODÍNEZ ROJANO, INSTITUTO DE INGENIERÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., MAYO 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Méndez Lavielle Federico  
Secretario: Dr. Vicente y Rodríguez William  
1 er. Vocal: Dr. Naude De La Llave Jorge L.  
2 do. Vocal: Dr. Godínez Rojano Francisco A.  
3 er. Vocal: Dra. Navarrete Montesinos Margarita

Lugar donde se realizó la tesis: Ciudad Universitaria, CDMX

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Jorge Luis Naude de la Llave

A handwritten signature in black ink, enclosed within a hand-drawn oval. The signature is stylized and appears to be 'J. Naude de la Llave'.

---

**FIRMA**

(Segunda hoja)

# Agradecimientos

A mis padres, quienes con su amor y dedicación me han permitido alcanzar esta meta.

A los doctores Jorge Naude y Federico Méndez, directores de este trabajo, y a la doctora Margarita Navarrete, por su paciencia, dedicación, enseñanza y consejos durante mi formación profesional y a lo largo de todos estos años.

A los doctores Francisco Godínez y William Vicente por sus consejos, atenciones y apoyo durante la realización de esta investigación.

A mis familiares y amigos, por su invaluable cariño y confianza.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado y proyecto de tesis.

A todos ellos mi más sincero agradecimiento.



## Índice general

Capítulo 1 Introducción .....	1
Marco teórico.....	1
Antecedentes .....	1
Análisis del estado del arte .....	4
Surfactante.....	10
Capítulo 2 Desarrollo.....	13
Modelo matemático .....	13
Ecuaciones gobernantes .....	13
Análisis de orden de magnitud .....	17
Escala de adimensionalización.....	18
Límites asintóticos .....	21
Análisis del transporte controlado por adsorción-desorción ( $Da \ll 1$ ) .....	21
Análisis del transporte controlado por difusión ( $\alpha^* \gg 1$ ).....	25
Número de Péclet infinito .....	27
Análisis de capa límite. Variable de semejanza.....	29
Análisis de la respuesta en frecuencia .....	33
Solución numérica .....	48
Capítulo 3 Resultados Numéricos.....	51
Variable de semejanza .....	52
Análisis de la respuesta en frecuencia.....	61
Pulso gaussiano .....	63
Límite asintótico ( $Da \ll 1$ ).....	64
Capítulo 4 Conclusiones .....	67
Apéndices.....	69
A1 Derivación de la ecuación de Rayleigh-Plesset .....	69
A1.2 Condiciones de frontera.....	69
A1.3 Modelo modificado de Rayleigh-Plesset con término debido al surfactante.....	72
A2 Termodinámica de superficies .....	75
A3 Código en Fortran 90 .....	82
Bibliografía y referencias.....	85

## Índice de figuras

Figura 1.1: (A) Representación esquemática de una microburbuja de contraste construida para el suministro de fármacos. (B) Estrategias de carga de fármacos dentro de microburbujas de contraste. Tomado de Paul et al., 2014.....	3
Figura 1.2: Brennen, 1995. Esquema de una burbuja esférica en un líquido infinito.....	5
Figura 1.3: Mecanismo de transporte de surfactante. Esquema de la sub-superficie de adsorción-desorción. Modificado de Chang (1995).....	10
Figura 2.1: Diagrama físico.....	16
Figura 3.1: a) Distribución de la concentración de surfactante adimensional $\psi$ como función de la coordenada adimensional $\xi$ , para siete diferentes valores del parámetro adimensional $\psi(0)$ , de acuerdo a la Ec. (88); b) Distribución de la derivada $\frac{d\psi}{d\xi}$ , como función de la coordenada adimensional $\xi$ , para siete diferentes valores del parámetro adimensional $\psi(0)$ , de acuerdo a la Ec. (89).....	53
Figura 3.2: a) Radio adimensional, $a$ ; b) Concentración superficial adimensional, $\psi^s$ , y c) Presión superficial adimensional, $\pi^*$ , como función del tiempo adimensional, $\tau$ , para cuatro diferentes valores iniciales de la concentración superficial adimensional, $\psi^s(0)$ . $\beta_A = 1.1257$ , $E = 0.19$ , $K = 13.2$ y $\delta = 4.244$ .....	54
Figura 3.3: a) Radio adimensional, $a$ ; b) Concentración superficial adimensional, $\psi^s$ , y c) Presión superficial adimensional, $\pi^*$ , contra el tiempo adimensional, $\tau$ , para cinco diferentes valores del parámetro de elasticidad, $E$ . $\psi^s(0) = 0.5$ , $\beta_A = 1.1257$ , $K = 13.2$ y $\delta = 4.244$ .....	55
Figura 3.4: a) Radio adimensional, $a$ ; b) Concentración superficial adimensional, $\psi^s$ , como función del tiempo adimensional, $\tau$ , para tres diferentes valores del parámetro de interacción molecular, $K$ . $\psi^s(0) = 0.5$ , $\beta_A = 1.1257$ , $E = 0.19$ y $\delta = 4.244$ .....	56
Figura 3.5: a) Radio adimensional, $a$ , y b) Concentración superficial adimensional, $\psi^s$ , contra el tiempo adimensional, $\tau$ , para cinco diferentes valores de la viscosidad superficial dilatacional adimensional, $\delta$ . $\psi^s(0) = 0.5$ , $\beta_A = 1.1257$ , $E = 0.19$ y $K = 13.2$ .....	57
Figura 3.6: a) Radio adimensional, $a$ ; b) Concentración superficial adimensional, $\psi^s$ , y c) Presión superficial adimensional, $\pi^*$ , contra el tiempo adimensional, $\tau$ , para cinco diferentes valores de la presión de entrada adimensional, $\beta_A$ . $\psi^s(0) = 0.5$ , $K = 13.2$ , $E = 0.19$ y $\delta = 4.244$ .....	58
Figura 3.7: Valores promedio para el radio adimensional, $a_{mean}$ , y la concentración superficial, $\psi^s_{mean}$ , como funciones de: a) el parámetro de elasticidad, $E$ ; b) del parámetro de interacción molecular, $K$ ; c) la viscosidad superficial dilatacional del encapsulado, $\delta$ , y d) la presión de entrada adimensional, $\beta_A$ , para $\psi^s(0) = 0.5$ . Los valores para el resto de los parámetros se indican en la figura.....	59

Figura 3.8: Valores promedio para: a) el radio adimensional,  $a_{mean}$ , y b) la concentración superficial,  $\psi^s_{mean}$ , como función de la presión de entrada adimensional,  $\beta_A$ , para diferentes valores de la concentración superficial inicial,  $\psi^s(0)$ .  $\delta = 4.244$ ,  $E = 0.19$  y  $K = 13.2$  ..... 60

Figura 3.9: Respuesta en frecuencia y curva de flexión (backbone) como función de: a) el forzante,  $f$ ; b) el número de Reynolds,  $Re$ ; c) el número de Weber,  $We$ ; d) el parámetro de interacción molecular,  $K$ ; y e) el módulo elástico,  $E$ . Los valores de los parámetros usados son:  $K = 13.2$ ,  $E = 0.039$ ,  $Re = 18.8$ ,  $\beta = 0.689$ ,  $\varphi^s(0) = 0.5$ ,  $We = 0.405$ ,  $f = 150$ , y se indican en cada gráfica. .... 62

Figura 3.10: Comparación entre la función coseno y la función pulso gaussiano utilizadas como señal de entrada. .... 63

Figura 3.11: a) Radio adimensional,  $a$ ; b) Concentración superficial adimensional,  $\psi^s$ , y c) Presión superficial adimensional,  $\pi^*$ , contra el tiempo adimensional,  $\tau$ , para cinco diferentes valores de la presión de entrada adimensional,  $\beta_A$ , y usando como señal de entrada el pulso gaussiano.  $\psi^s(0) = 0.5$ ,  $K = 13.2$ ,  $E = 0.19$  y  $\delta = 4.244$ . .... 64

Figura 3.12: a) Radio adimensional,  $a$ ; b) Concentración superficial adimensional,  $\psi^s$ , y c) Presión superficial adimensional,  $\pi^*$ , como función del tiempo adimensional,  $\tau$ , para cuatro diferentes valores iniciales de la concentración superficial adimensional,  $\psi^s(0)$ .  $\beta_A = 1.1257$ ,  $E = 0.19$ ,  $K = 13.2$  y  $\delta = 4.244$ . .... 65

## Índice de tablas

Tabla 1.1: Modelos de encapsulados comúnmente empleados. Modificado de Helfield et al. (2018). .... 8

Tabla 2.1: Valores aplicados en este tipo de fenómenos. Modificado de O'Brien et al. (2011). .... 18

Tabla 3.1: Propiedades físicas y geométricas, así como los valores de los parámetros adimensionales usados en esta sección. Alvarez (2010). .... 52

## Nomenclatura

### Símbolos

$t$	Tiempo físico [s]
$r$	Coordenada espacial [m]
$R_G$	Constante universal de los gases [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatura [K]
$C$	Concentración de surfactante en el líquido [mol m <sup>-3</sup> ]
$C_\infty$	Concentración de surfactante en el líquido y lejos de la burbuja [mol m <sup>-3</sup> ]
$Pe$	Número de Péclet, $Pe = \frac{R_0^2 \omega}{D}$
$D$	Difusividad del surfactante en el líquido [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$a$	Radio adimensional de la burbuja, $a = \frac{R}{R_0}$
$R$	Radio de la burbuja [m]
$R_0$	Radio inicial de la burbuja [m]
$P_A$	Amplitud de la presión acústica [Pa]
$P_{G0}$	Presión de gas inicial [Pa]
$P_0$	Presión ambiente [Pa]
$k^s$	Coefficiente de viscosidad dilatacional superficial [Kg s <sup>-1</sup> ]
$We$	Número de Weber, $We = \frac{2\sigma_0}{\rho_l R_0^3 \omega^2}$
$E$	Parámetro de elasticidad, $E = \frac{R_G T \Gamma_\infty}{\sigma_0}$
	Parámetro de elasticidad, análisis de respuesta en frecuencia,
$E_f$	$E_f = \frac{R_G T \Gamma_\infty}{\rho_l R_0^3 \omega^2}$
$f$	Forzante, análisis de respuesta en frecuencia
$J$	Profundidad de adsorción adimensional, $J = \frac{C_\infty R_0}{\Gamma_\infty}$
$K$	Parámetro de interacción molecular
$Re$	Número de Reynolds, $Re = \frac{\rho_l R_0^2 \omega}{\mu_l}$
$\tau$	Tiempo adimensional, $\tau = t\omega$
$\alpha_a$	Difusividad térmica del aire [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\eta$	Coordenada espacial adimensional, $\eta = \frac{r}{R_0}$
$\varepsilon$	Espesor de la capa límite, $\varepsilon = Pe^{-\frac{1}{2}}$
$\varepsilon^*$	Parámetro adimensional proceso cuasi-isotermico,
$\varepsilon$	

	$\frac{-*}{\varepsilon} = \frac{(\gamma - 1)R_0^2\omega}{5\gamma\alpha_a}$
$\zeta$	Cambio de coordenada para la capa límite, $\zeta = \frac{\eta - a(\tau)}{\varepsilon^2}$
$\omega$	Frecuencia angular [s <sup>-1</sup> ]
$\omega_0$	Frecuencia natural [s <sup>-1</sup> ]
$\Omega$	Frecuencia de excitación [s <sup>-1</sup> ]
$\Gamma$	Concentración superficial [mol m <sup>-2</sup> ]
$\Gamma_\infty$	Concentración máxima de surfactante soportada por la superficie de la microburbuja
$\mu_L$	Viscosidad del líquido [Pa s]
$\alpha$	Coefficiente de desorción [s <sup>-1</sup> ]
$\beta$	Coefficiente de adsorción [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\alpha^*$	Coefficiente de desorción adimensional, $\alpha^* = \frac{\alpha}{\omega}$
$\beta^*$	Coefficiente de adsorción adimensional, $\beta^* = \frac{\beta C_\infty}{\omega}$
$\frac{\sigma}{\sigma}$	Tensión superficial [N m <sup>-1</sup> ] Parámetro de desincronización (detuning parameter)
$\rho_L$	Densidad del líquido [Kg m <sup>-3</sup> ]
	Coefficiente de viscosidad dilatacional superficial adimensional,
$\delta$	$\delta = \frac{k^s}{\rho_l R_0^3 \omega}$
	Relación entre la presión de entrada y la presión ambiente,
$\eta_A$	$\eta_A = \frac{P_A}{P_0}$
$\beta_A$	Amplitud de la presión acústica adimensional, $\beta_A = \frac{P_A}{\rho_l R_0^2 \omega^2}$
$\beta_0$	Presión ambiente adimensional, $\beta_0 = \frac{P_0}{\rho_l R_0^2 \omega^2}$
$\beta_G$	Presión inicial del gas adimensional, $\beta = \frac{P_{G0}}{\rho_l R_0^2 \omega^2}$
$\gamma$	Índice politrópico
$\psi$	Concentración de surfactante en el líquido adimensional, $\psi = \frac{C}{C_\infty}$
$\psi^s$	Concentración superficial adimensional, $\psi^s = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$
$\pi^*$	Presión superficial adimensional, $\pi^* = E \left( \ln(1 - \psi^s) + \frac{K}{2} (\psi^s)^2 \right)$

$\xi$

Variable de semejanza,  $\xi = \frac{\varepsilon \zeta}{2\sqrt{\tau}}$

## Resumen

Microburbujas de gas encapsuladas son utilizadas como agentes de contraste en el campo médico para imagenología. El material del encapsulado varía desde capas de lípidos, proteínas, moléculas surfactantes e incluso poliméricas. Cuando los agentes de contraste se encuentran en el medio orgánico, su estabilidad y respuesta dinámica podría cambiar debido a que el adsorber moléculas surfactantes disueltas de manera natural o intencionalmente en el medio las modifica.

En este trabajo de tesis se estudia el transporte de moléculas surfactantes hacia la superficie de la microburbuja con el fin de visualizar el impacto del cambio en la tensión superficial y la evolución del radio cuando un campo ultrasónico es usado como forzante. Se describen en forma adimensional las ecuaciones gobernantes que predicen el radio de la microburbuja y la concentración del surfactante en la superficie. Mediante un análisis asintótico se observa que cuando el número de Péclet es  $Pe \gg 1$ , se genera una capa límite de concentración. En primera instancia se profundiza en los valores  $\alpha^* \gg 1$  y  $\alpha^* \ll 1$  del coeficiente de desorción adimensional. Se determinan dos límites asintóticos los cuales llevan a dos mecanismos de transporte de material surfactante conocidos: por difusión y por adsorción-desorción. Posteriormente, aplicando el método de similitud y usando la capa límite identificada se llega a un modelo para el radio de la burbuja y la concentración superficial, que se resuelve mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

Finalmente, encontramos que los parámetros más importantes que determinan los regímenes de oscilación de la burbuja encapsulada son: concentración superficial inicial, la amplitud de la presión ultrasónica y las propiedades químicas del surfactante (coeficientes de adsorción y desorción).

## Abstract

Encapsulated gas microbubbles are used as contrast agents in the medical field for imaging. The encapsulation material varies from lipid layers, proteins, surfactant molecules and even polymers. When contrast agents are found in the organic medium, their stability and dynamic response may change because adsorbing surfactant molecules dissolved naturally or intentionally in the medium modifies them.

This thesis paper studies the transport of surfactant molecules to the surface of the microbubble in order to visualize the impact of the change in surface tension and the evolution of the radius when an ultrasonic field is used as a force. The governing equations that predict the radius of the microbubble and the concentration of the surfactant on the surface are described in a dimensionless form. Through an asymptotic analysis it is observed that when the Péclet number is  $Pe \gg 1$ , a concentration boundary layer is generated. In the first instance, the values  $\alpha^* \gg 1$  and  $\alpha^* \ll 1$  of the dimensionless desorption coefficient are studied. Two asymptotic limits are determined which lead to two known mechanisms of transport of surfactant material: by diffusion and by adsorption-desorption. Subsequently, applying the similarity method and using the identified boundary layer, a model is reached for the radius of the bubble and the surface concentration, which is solved by the fourth-order Runge-Kutta method.

Finally, we find that the most important parameters that determine the oscillation regimes of the encapsulated bubble are: initial surface concentration, the amplitude of the ultrasonic pressure and the chemical properties of the surfactant (adsorption and desorption coefficients).

## Objetivos

La justificación de este trabajo de tesis surge del interés de extender los análisis actuales en el campo de las microburbujas encapsuladas añadiendo el efecto de un surfactante y determinar qué consecuencias tiene en el comportamiento del agente de contraste. Para tal propósito, se suma a la ecuación de Rayleigh-Plesset los términos dependientes de la concentración del surfactante, moléculas surfactantes disueltas de manera intencional o presentes de forma natural se adsorben en la interfase de la burbuja, por ello, se acopla dicha ecuación a la de difusión de especies químicas (surfactante). En primera instancia se realiza un análisis asintótico debido a los valores pequeños de los parámetros de adsorción y desorción. Para posteriormente, valiéndonos del hecho de que  $Pe \gg 1$  y la presencia de una capa límite de concentración hacer uso de una variable de semejanza para simplificar el problema. Finalmente se resuelven de manera numérica las ecuaciones resultantes mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

El objetivo general de este trabajo de tesis es desarrollar un modelo que emule matemáticamente el comportamiento de una microburbuja considerando las propiedades termofísicas del encapsulado como la tensión superficial, función de la concentración superficial de surfactante para predecir su comportamiento como interfase y el control de los intercambios con el medio externo ante señales de entrada.

Como objetivos particulares se plantean:

-Investigar la dependencia de las propiedades del encapsulado (tensión superficial) con respecto a la concentración superficial de surfactante.

-Identificar los parámetros relevantes del fenómeno y observar la respuesta del modelo para determinar la escala de su impacto.



# Capítulo 1

## Introducción

Se establecen los antecedentes del uso de microburbujas como agentes de contraste, así como otras aplicaciones dentro del campo médico. Se introduce la ecuación de Rayleigh-Plesset y el uso de surfactantes como material de encapsulado, además de un breve análisis del estado del arte, respecto a los modelos actuales de burbujas encapsuladas, indicando sus ventajas y desventajas.

### Marco teórico

#### Antecedentes

Los agentes o medios de contraste, son usados para mejorar las imágenes del cuerpo humano producidas por rayos X, tomografía axial computarizada (TAC), resonancia magnética nuclear (RMN), y ultrasonido (US). A menudo, dichos medios permiten al radiólogo distinguir las condiciones normales de las anormales. Son sustancias que cambian temporalmente la amplitud de la respuesta de los rayos X u otras herramientas y ayudan a distinguir o "contrastar" las áreas de interés de los tejidos circundantes, ayudando a los médicos a diagnosticar condiciones médicas. Los agentes de contraste se suministran al sistema (cuerpo humano, animal, órgano, etc.) en una de las siguientes tres formas:

- Por vía oral
- Administrados por enema
- Inyectados en forma intravenosa o arterial

Luego del examen por imágenes con medios de contraste, el material que lo constituye es absorbido por el cuerpo y eliminado a través de la orina o a través de los movimientos intestinales (Quaia, 2005).

La aplicación de los medios de contraste en ecocardiografía fue descrita inicialmente por Gramiak y Shah en 1968 (Faez, 2013), quienes notaron que la inyección de solución salina agitada en la raíz aórtica resulta en "una nube de ecos entre los márgenes ondulantes de la raíz aórtica", las mini-burbujas de gas en la solución salina agitada actuaban como potenciadores para el contraste. Normalmente, la sangre es un pobre dispersor del campo ultrasonico y en una imagen del eco lo detecta como manchas oscuras. De acuerdo a lo reportado por Gramiak y Shah, la adición de burbujas de gas a la sangre aumenta en gran medida la retrodispersión y da como resultado un contraste mejorado entre la pared de la raíz aórtica y la sangre. Además de la capacidad de mejorar

el contraste, las microburbujas poseen propiedades únicas que se usan para mejorar tanto los diagnósticos como las terapias.

La mayoría de los agentes de contraste son microburbujas llenas de aire que potencian la información proveniente del ultrasonido. Inicialmente, los agentes de contraste no podían pasar a través de los vasos sanguíneos debido a su tamaño ( $>10\mu\text{m}$ ) o inestabilidad (debido a la tensión superficial entre el núcleo de gas y el líquido circundante) y se disolvían rápidamente. Para estabilizar las burbujas de gas se encapsulan con una capa de moléculas de lípidos, proteínas, surfactantes (tensoactivos) o poliméricas (Paul *et al.*, 2014). En los últimos años, conocer su dinámica es un tema de estudio, dado que la membrana, que encapsula el gas y/o la droga, influye en el comportamiento de la burbuja, (Postema & Van Wamel, 2004; Sarkar & Shi, 2005; Liu *et al.*, 2009).

Así, el tipo de surfactante empleado tiene impacto en el comportamiento de la microburbuja, ya que las diferentes moléculas de surfactante tienen características diferentes. Tanto la tensión interfacial como la difusividad dependen en gran medida de la concentración superficial local de las moléculas de los tensoactivos y, por tanto, de la concentración en el líquido y de las características de adsorción (Parhizkar *et al.*, 2015). Por otro lado, se ha demostrado que la rigidez y la viscosidad de los "revestimientos" desempeñan un papel central en la determinación tanto de la respuesta lineal como no lineal de las microburbujas al ultrasonido. La elección del surfactante es, por lo tanto, crucial para lograr las características deseadas en las microburbujas (Abou-Saleh & Peyman, 2013; Helfield *et al.*, 2014; Parhizkar *et al.*, 2015).

En un líquido puro, el comportamiento de una microburbuja de gas o vapor se determina principalmente por su tamaño, la presión circundante y las propiedades del líquido. En la práctica existe a menudo la posibilidad de adsorción de una sustancia disuelta en el líquido circundante, produciendo un revestimiento delgado que afecta significativamente tanto su estabilidad como su respuesta dinámica. Esto se debe a la adición deliberada de tensoactivos para producir suspensiones y espumas de burbujas estabilizadas, o de manera incidental debido a la presencia natural de estas sustancias, por ejemplo, en el tejido biológico (Stride, 2008). Se conoce que los surfactantes presentes en la sangre se aglomeran alrededor del núcleo de gas, promoviendo la vida útil de la microburbuja al reducir en gran medida la tensión superficial (Faez, 2013).

Estudios recientes demuestran que el tamaño de la burbuja y las propiedades del recubrimiento varían tanto a escalas de tiempo del orden de un pulso ultrasónico como los correspondientes a un tren de pulsos. Estos cambios en general se deben a cambios en la temperatura y presión locales, a la difusión de gas a través de la superficie de la burbuja, a la adsorción y desorción de material desde la superficie de la burbuja, o a procesos de desprendimiento de surfactante más rápidos (O'Brien *et al.*, 2013).

Además de la aplicación diagnóstica de las microburbujas encapsuladas, en los últimos años se estudia la imagen molecular y la aplicación terapéutica de estas burbujas (Brujan, 2004). Las primeras aplicaciones terapéuticas se basaron en colapsos rápidos de

microburbujas para inducir daño celular, lesión vascular y trombólisis. Este último aspecto ha ganado atención en los últimos años ya que la destrucción de las microburbujas produce fuertes tensiones mecánicas y provoca un aumento transitorio de temperatura, efecto que es indeseable para el uso de nuevas técnicas como la histotricia, una técnica sofisticada para administración de fármacos controlada por ultrasonido con efectos secundarios reducidos en los tejidos normales, una tecnología con alto potencial en los próximos años (Kang & Yeh, 2012).

Las microburbujas también actúan como un sistema de administración de fármacos y transportar productos terapéuticos a la ubicación afectada en el cuerpo humano. Los agentes terapéuticos se unen o incorporan a las microburbujas, y mediante ultrasonido se activa localmente su liberación. La ubicación y estrategia de carga de fármacos se ilustra en la Fig. 1.1.

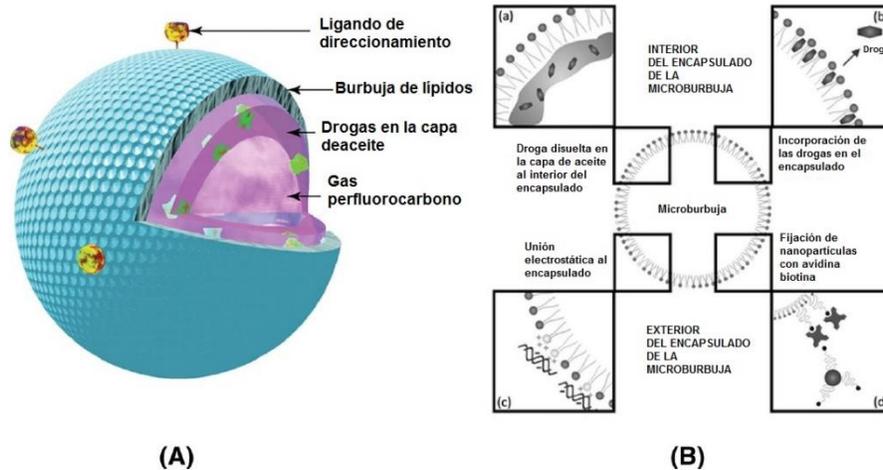


Figura 1.1: (A) Representación esquemática de una microburbuja de contraste construida para el suministro de fármacos. (B) Estrategias de carga de fármacos dentro de microburbujas de contraste. Tomado de Paul et al., 2014.

En esta línea de desarrollo, los portadores de drogas consistentes en nanopartículas se han propuesto para la liberación dirigida y controlada de medicamentos a los pulmones. El espacio alveolar de los pulmones en todos los mamíferos está cubierto por un sistema surfactante complejo que disminuye la tensión superficial para prevenir el colapso de los alveolos durante la respiración. El surfactante pulmonar es secretado por neumocitos de tipo II y contiene aproximadamente 90% lípidos y 10% proteínas.

En años recientes, la entrega directa de medicamento al pulmón mediante la inhalación se ha convertido en un método establecido y con ventajas en el tratamiento de enfermedades respiratorias sobre otras vías de administración. Sin embargo, el tiempo relativamente corto de los efectos farmacológicos posteriores a la administración pulmonar es considerado como inconveniente de la terapia por inhalación. Bajo este

punto, portadores coloidales, por ejemplo, las nanopartículas poliméricas, parecen ser sistemas prometedores de entrega de medicamentos. Con el reparto directo de agentes terapéuticos nanoencapsulados al pulmón, se puede lograr la liberación controlada y sostenida en el sitio de acción deseado, llevando a tiempos más prolongados de los efectos farmacológicos. A pesar de la gran cantidad de estudios enfocados en la toxicología de las nanopartículas poliméricas administradas por vía pulmonar *in vitro* e *in vivo*, su influencia sobre las propiedades biofísicas del surfactante pulmonar es un área de investigación con escasa información, aun sabiendo que los factores que afectan la función del surfactante pueden tener efectos secundarios severos (Beck-Broichsitter *et al.*, 2011).

Por otro lado, entender el movimiento de una burbuja de gas a través de un vaso sanguíneo es de fundamental importancia en estudios de embolia de gas relacionados a enfermedades por descompresión. Las burbujas de gas entran al torrente sanguíneo durante *bypass* cardiopulmonar en operaciones cardíacas o en procesos vasculares. También sucede debido a la descompresión por exposición hiperbárica, en buceo, por ejemplo. Las embolias intravasculares se alojan en los órganos, como el corazón o el cerebro, y como resultado, causan lesiones permanentes, y se ha demostrado mediante experimentos que el daño celular se mitiga por la adición de surfactante soluble a la fase continua (Swaminathan *et al.*, 2010).

A pesar del desarrollo rápido que presentan los agentes de contraste, las aplicaciones clínicas están limitadas por los riesgos potenciales de seguridad, y los tiempos reducidos de circulación, y aunque los modelos matemáticos han ayudado a comprender algunas respuestas de las burbujas encapsuladas, la influencia del recubrimiento necesita de más estudios (Faez, 2013), se conocen de manera parcial efectos tales como: la difusión de gases y otras sustancias, la variación en las propiedades del recubrimiento y los cambios resultantes en el comportamiento de las burbujas bajo la exposición a trenes de pulsos en el intervalo ultrasónico.

## Análisis del estado del arte

La dinámica de la burbuja está regida por la ecuación de Rayleigh-Plesset (RP), una ecuación diferencial ordinaria (ODE) no lineal de segundo orden que describe la respuesta de una burbuja esférica a una presión de campo lejano variable en el tiempo y originalmente desarrollada por Lord Rayleigh en 1917, quien estudió el colapso de cavidades de vapor (burbujas sin encapsular) para emular la erosión que presentan las hélices en los barcos (Brennen, 1995; Hoff, 2010; Paul *et al.*, 2014) y modificado por Plesset y otros investigadores en trabajos posteriores para dar cuenta de la compresibilidad del medio y otros fenómenos (Doinikov y Bouakaz, 2011). Esta ecuación resulta de la aplicación de la segunda ley de Newton a la superficie de una burbuja de gas inmersa en un líquido sin fronteras; las fuerzas que actúan sobre el lado líquido de la

burbuja se equiparan con las que actúan sobre el interior de la burbuja. La ecuación básica de este tipo es:

$$\rho \left( R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = p_g - p_\infty + p_A(t) - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu\dot{R}}{R},$$

Donde  $R$  es el radio instantáneo de la burbuja esférica,  $\dot{R}$  y  $\ddot{R}$  representan las derivadas temporales de primer y segundo orden del radio de la burbuja respectivamente,  $\rho$  es la densidad del líquido que rodea a la burbuja y  $\mu$  su viscosidad,  $\sigma$  es la tensión superficial de la interfase,  $p_g$  es la presión del gas al interior de la burbuja,  $p_\infty$  es la presión ambiente y  $p_A(t)$  es la presión acústica aplicada como se ilustra en la Fig. 1.2. Los modelos para describir la dinámica de microburbujas encapsuladas son esencialmente versiones extendidas de la ecuación RP, donde se incluyen o modifican términos por el tipo de encapsulado, la física del líquido y gas considerados (Paul *et al.*, 2014).

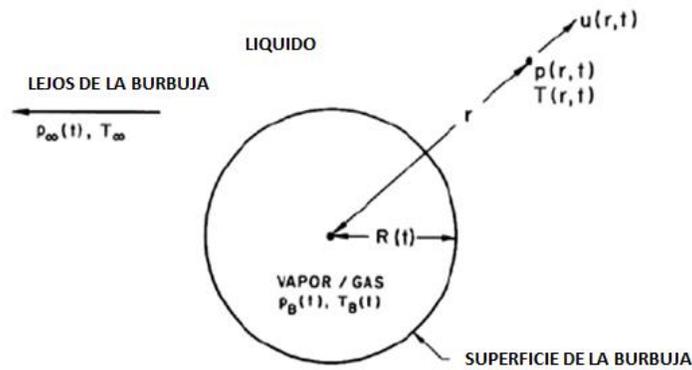


Figura 1.2: Brennen, 1995. Esquema de una burbuja esférica en un líquido infinito.

Paul *et al.* (2014) realizaron una revisión de los principales modelos existentes para estudiar microburbujas encapsuladas. El tratamiento de dichas burbujas tuvo sus primeros intentos en los años 90 con las obras de Roy, Church y de Jong, con el uso de dos metodologías diferentes. En la primera, el efecto de encapsulación se logra incorporando términos adicionales a la ecuación RP, mientras que el segundo consiste en derivar rigurosamente de principios básicos y encontrar una ecuación tipo RP para una burbuja con capa encapsulante (Doinikov & Bouakaz, 2011). El primer modelo teórico riguroso fue desarrollado por Church (1995), donde asumió al material del encapsulado como un sólido incompresible, usando una ecuación viscoelástica lineal como ecuación constitutiva que representa efectivamente una relación de tipo Kelvin-Voigt.

$$\begin{aligned} & \rho_S R_1 \ddot{R}_1 \left[ 1 + \left( \frac{\rho_L - \rho_S}{\rho_S} \right) \frac{R_1}{R_2} \right] + \rho_S \dot{R}_1^2 \left[ \frac{3}{2} + \left( \frac{\rho_L - \rho_S}{\rho_S} \right) \left( \frac{4R_2^3 - R_1^3}{2R_2^3} \right) \frac{R_1}{R_2} \right] = \\ & p_S(R_1, t) - p_S(R_2, t) + p_L(R_2, t) - p_\infty(t) + \tau_{rr,S}(R_2, t) + \tau_{rr,S}(R_1, t) - \tau_{rr,L}(R_2, t). \\ & + 3 \int_{R_1}^{R_2} \frac{\tau_{rr,S}}{r} dr + 3 \int_{R_2}^{\infty} \frac{\tau_{rr,L}}{r} dr \end{aligned}$$

donde los subíndices  $L$  y  $S$  representan la fase líquida y el material del encapsulado respectivamente, ubicando este entre los radios  $R_1$  y  $R_2$ .

de Jong *et al.* (1992) trataron a la microburbuja con un modelo de pared de espesor cero, debido a la diferencia de escala en tres órdenes de magnitud entre el "diámetro de la microburbuja" (micrómetros) y el espesor del propio encapsulado (nanómetros). Se debe tener en cuenta que la tensión superficial utilizada para caracterizar la interfase aire-líquido, ya sea pura o contaminada con surfactantes, también es una propiedad reológica interfacial (Paul *et al.*, 2014). En esta línea, Marmottant *et al.* (2005) y colaboradores incluyeron el transporte de surfactante desde la fase volumétrica a la interfase e introdujeron un modelo viscoelástico lineal con tensión superficial efectiva "ad hoc" dependiente del radio. Su modelo consta de tres estados: a) pandeo con tensión superficial cero por debajo de un radio de pandeo, b) elástico con elasticidad variable y c) ruptura con tensión superficial igual a la de la interfase aire-agua. Estos se formulan en términos de concentración superficial, teniendo de esta manera una función de tensión superficial de la concentración superficial del tensioactivo. Algunos estudios recientes reemplazan la ley de tensión superficial "ad hoc" con una definición precisa para evitar transiciones no físicas de un régimen a otro.

Mientras que los artículos de Emmer *et al.* (2007) y de Jong *et al.* (1992), especulan sobre la influencia del encapsulado sobre el umbral y el comportamiento bajo compresión, la tensión superficial efectiva en el modelo de Marmottant apuntaba a ser la clave para simular los fenómenos observados. Más importante aún, Overvelde *et al.* (2006) demuestran que la tensión superficial de la burbuja en reposo, que está directamente relacionada con la concentración de fosfolípidos en el ambiente, es crucial para determinar la respuesta de la burbuja.

Modelo de Marmottant:

Balance de los esfuerzos normales en la interfase:

$$P_g(t) - P_l(t) = \frac{2\sigma(R)}{R} + 4\mu \frac{\dot{R}}{R} + 4\kappa_s \frac{\dot{R}}{R^2}$$

Modelo para la dinámica de la burbuja:

$$\rho_l \left( R\ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \right) = \left[ P_0 + \frac{2\sigma(R_0)}{R_0} \right] \left( \frac{R}{R_0} \right)^{-3\kappa} \left( 1 - \frac{3\kappa}{c} \dot{R} \right) - P_0 - \frac{2\sigma(R)}{R} - \frac{4\mu\dot{R}}{R} - \frac{4k_s\dot{R}}{R^2} - P_{act}(R)$$

$$\sigma(R) = \begin{cases} 0 & , R \leq R_{buckling} \\ \chi \left( \frac{R^2}{R_{buckling}^2} - 1 \right) & , R_{buckling} \leq R \leq R_{break-up} \\ \sigma_{water} & \text{si se da la ruptura y } R \geq R_{ruptured} \end{cases}$$

Paul *et al.* argumentan que los límites de los diferentes estados de la tensión superficial no se establecen fácilmente y en su lugar proponen extensiones a la ley lineal de Hooke. Prueban un modelo con elasticidad cuadrática y un modelo de elasticidad exponencial para la predicción de respuestas sub-armónicas. Descubrieron que estos modelos indican valores de umbral sub-armónico bajos y, por lo tanto, tienen una mayor aproximación a los valores experimentales que el modelo de Marmottant (Faez, 2013).

El punto débil de los primeros modelos de la burbuja encapsulada es la linealidad de las funciones que describen a la pared. Aunque los términos que describen la dinámica de los gases y los líquidos, heredados de la ecuación de Rayleigh-Plesset, son no lineales, los términos que describen el efecto de la encapsulación son análogos a la ley elástica de Hooke y la ley viscosa de Newton. Ambas leyes son lineales y no describen el comportamiento bajo compresión por el recubrimiento de lípidos y las propiedades del material de encapsulación como función del radio inicial de la burbuja. La dependencia del radio con los parámetros del material del encapsulado aún permanece sin resolver (Doinokov & Bouakaz, 2011).

Helfield *et al.* (2018) recientemente realizan una revisión de los principales modelos de encapsulados y las diferencias entre los mismos, destacándose la presencia del término de presión elástica (compuesto por la tensión superficial como función del radio de la microburbuja) y la presión viscosa (viscosidad del encapsulado). La siguiente ecuación engloba la variedad de modelos de encapsulados:

$$\ddot{R}R + \frac{3\dot{R}^2}{2} = \frac{1}{\rho} \left[ p_{ge} \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{4\mu_L\dot{R}}{R} - p_0 - P(t) - P_{elas} - P_{vis} \right]$$

$$P_{elas} = \frac{2\sigma(R)}{R}; P_{vis} = 4S_{vis} \frac{\dot{R}}{R^2}$$

Donde  $p_{ge}$  es la presión del gas en equilibrio, mientras que  $P_{elas}$  y  $P_{vis}$  son las contribuciones adicionales a la presión en la pared de la burbuja debidas a la elasticidad y viscosidad del encapsulado,  $\sigma(R)$  es la tensión superficial, y  $S_{vis}$  es la viscosidad del encapsulado. En la tabla siguiente se diferencian los modelos antes mencionados:

Tabla 1.1: Modelos de encapsulados comúnmente empleados. Modificado de Helfield et al. (2018).

Modelo	$p_{ge}(\text{N/m}^2)$	$\sigma(R)(\text{N/m})$	$S_{\text{visc}}(\text{Kg/s})$
Rayleigh-Plesset burbuja libre	$p_0 + \frac{2\sigma_w}{R_0}$	$\sigma_w$	0
de Jong (de Jong, 1992)	$p_0 + \frac{2\sigma_w}{R_0}$	$\sigma_w + S_p \left( \frac{R}{R_0} - 1 \right)$	$\frac{S_f}{16\pi}$
Church (Church, 1995)	$p_0$	$6G_s D_{sh0} \frac{R_0^2}{R^2} \left( 1 - \frac{R}{R_0} \right)$	$3\mu_s D_{sh0} \frac{R_0^2}{R^2}$
Sarkar (Sarkar, 2005)	$p_0$	$\sigma_0 + E_s \left( \frac{R^2}{R_0^2} + 1 \right)$	$k_s$
Marmottant (Marmottant, 2005)	$p_0 + \frac{2\sigma_0}{R_0}$	$0$ si $R \leq R_b$ $\chi \left( \frac{R^2}{R_0^2} - 1 \right)$ si $R_b < R < R_r$ $\sigma_w$ si $R \geq R_r$	$k_s$
Paul (Paul, 2010)	$p_0$	$\sigma_0$ si $E_0^s - \beta E_1^s \leq 1$ $\sigma_0 + \beta(E_0^s - \beta E_1^s)$ si $E_0^s - \beta E_1^s \geq 0$	$k_s$
Paul (Paul, 2010)	$p_0$	$\sigma_0 + E_0^s e^{-\alpha^s \beta}$	$k_s$
Doinikov (Doinikov, 2009)	$p_0 + \frac{2\sigma_w}{R_0}$	$\sigma_w + 2\chi \left( 1 - \frac{R}{R_0} \right)$	$k_0 + k_1 \left( \frac{\dot{R}}{R} \right)$

La mayoría de los modelos no tienen en cuenta el efecto de los cambios en la concentración de moléculas adsorbidas en la superficie de la burbuja (O'Brien *et al.*, 2009). Es importante ya que los experimentos demuestran que la concentración del tensioactivo tiene influencia sobre varias propiedades de la burbuja, particularmente la tensión superficial.

Los cambios en el tamaño de la burbuja y las propiedades del recubrimiento se deben a cambios locales de temperatura, presión, adsorción y desorción del material de la interfase y la difusión del gas a través de la superficie. Estos cambios ocurren en escalas de tiempo del orden de un pulso ultrasónico. En esta línea, O'Brien y Fyrrillas abordan el problema del transporte de tensioactivos y la difusión de gases desde y hacia la burbuja. Fyrrillas & Szeri (1996) utilizan una técnica de división compleja basada en el número de Péclet ( $Pe \gg 1$ ) y concluyó que el radio tiene una variación despreciable con la concentración superficial del surfactante y no relacionó la ecuación RP con el problema de transporte. O'Brien *et al.* (2013), a su vez, incluyen en el modelo de Marmottant a la tensión superficial como función de la concentración superficial y estudian el efecto del cambio en la distribución del tamaño de las burbujas y las propiedades del recubrimiento utilizando un tren de pulsos en una suspensión de burbujas. Su análisis numérico resuelve la ecuación de onda acoplada a una ecuación RP con un proceso iterativo en el tiempo y espacio, para cada distribución de burbujas además de resolver una ecuación de difusión para gas y surfactante.

El movimiento de fluido alrededor de una interfase tiene el efecto de alterar la homogeneidad de la composición de tensoactivo interfacial que de otro modo existiría en ausencia de flujo. Los gradientes de tensión interfaciales consecuentes actúan de manera

---

tal que restablecen la interfase a su estado de equilibrio homogéneo al generar flujo en la proximidad de la interfase. El flujo inducido por el gradiente de tensión interfacial constituye el efecto Marangoni (Edwards *et al.*, 1991). La solución para los efectos Marangoni inducidos por la composición requieren en general de una solución simultánea de la ecuación de conservación asociada (la velocidad del fluido actúa como una contribución convectiva en el problema del transporte de surfactante) metodología seguida por O'Brien *et al.* (2013).

Las ecuaciones genéricas de transporte se aplican al caso particular del transporte de especies químicas (en este caso del tensoactivo). Estas ecuaciones, junto con las relaciones constitutivas pertenecientes a la partición de la interfase de tensoactivo entre las fases volumétricas, y la isoterma de adsorción de la fase volumétrica / interfase, sirven para definir el problema de transporte de surfactante. Las "ecuaciones superficiales de estado", apropiadas para las isothermas de Langmuir y Frumkin, proporcionan la dependencia de la tensión interfacial con la concentración de tensoactivo. Estas ecuaciones de estado se usan conjuntamente con las ecuaciones de transporte dinámicas básicas para examinar problemas hidrodinámicos clásicos e ilustrativos de los fenómenos de flujo de Marangoni (Edwards *et al.*, 1991).

Al respecto de la naturaleza del fluido de trabajo, se sabe que la sangre exhibe un comportamiento viscoelástico, pero Stride & Saffari (2004) encuentran que, en el intervalo de frecuencias usado en imágenes por ultrasonido, la elasticidad de la sangre no tiene un efecto en la frecuencia de resonancia. Entonces, la reología de la sangre no tiene un efecto considerable en el desempeño de las microburbujas como agentes de contraste (Ranjbar *et al.*, 2013). La evidencia existente es algo inconclusa, algunos estudios teóricos recientes consideran el comportamiento de agentes de contraste de ultrasonido (UCAs) en fluidos no newtonianos (Khismatullin & Nadim, 2002; Allen & Roy, 2000a, 2000b), pero no está claro hasta qué punto sus resultados se aplican a la sangre (whole blood), en comparación con el plasma o el tejido sólido.

Se demuestra mediante análisis de sensibilidad (Stride & Saffari, 2003) que la influencia del fluido circundante sobre la respuesta del agente de contraste es pequeña en comparación con la del tensoactivo o la envoltura polimérica que encapsula al UCA. Se esperaría que el efecto de variar las propiedades del fluido circundante fuera del mismo orden. La naturaleza no newtoniana de la sangre se produce por el movimiento "rolling" de las células a medida que se transportan, en una escala que es mayor al diámetro del UCA. Debido a la similitud en tamaño (entre el agente de contraste y las células) no se esperaría que el movimiento radial de la pared del agente (producido por insonación) establezca este tipo de flujo. El fluido dentro de una célula sanguínea es similar al plasma circundante y la elasticidad de la membrana alrededor de cada célula es pequeña (Fung 1993). Por lo tanto, no se esperaría que la diferencia entre el comportamiento del UCA en plasma o en sangre fuera grande. Sobre la base de lo anterior, se postula que a efecto del modelado de la dinámica de UCA, se trate al fluido circundante como homogéneo y newtoniano. De hecho, en ausencia de datos experimentales confiables, es apropiado aplicarlo en lugar de tratamientos más complicados (Stride & Saffari, 2004).

## Surfactante

Un surfactante es un compuesto tensoactivo que se adhiere sobre la superficie libre del fluido con el fin de modificar su tensión superficial. Son de enorme utilidad en la industria. En los sistemas líquido-líquido, permiten la aglomeración de partículas sólidas con el fin de utilizar el fluido como emulsión. Otro papel relevante lo ocupan en la purificación de agua y en general, en cualquier microsistema que presente interfases y ya que el efecto capilar domina sobre el inercial de los fluidos (Huang *et al.*, 2008).

Como primera aproximación a su estudio, es factible analizar los procesos de surfactantes considerando un fluido newtoniano incompresible en flujo bidimensional estacionario, el cual matemáticamente se explica con la ecuación de Navier-Stokes (ecuación de momentum lineal) y también la ecuación de conservación de masa. La descripción matemática se complementa con las condiciones de frontera apropiadas aplicadas a la superficie libre relacionando las propiedades físicas y geométricas de la interfase con la diferencia entre las tracciones de fluido en cada lado de ésta.

Aunado a las propiedades viscosas, también es fundamental considerar que la interfase posee propiedades elásticas relacionadas a la presencia de una concentración heterogénea de surfactantes a lo largo de ella ocasionada por su estado dinámico y no necesariamente vinculadas a su estructura (Malhotra & Wasan, 1987); por ejemplo, la naturaleza composicional del comportamiento elástico. Este efecto se aprecia en procesos de recubrimientos.

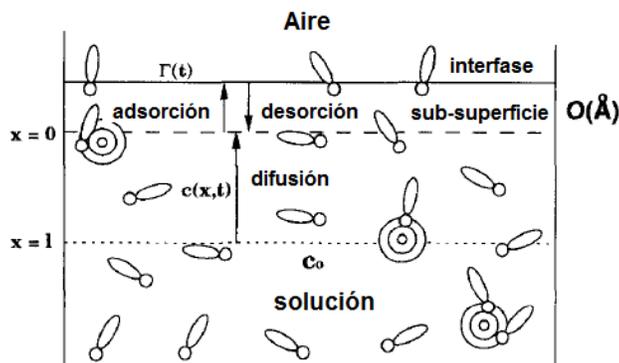


Figura 1.3: Mecanismo de transporte de surfactante. Esquema de la sub-superficie de adsorción-desorción. Modificado de Chang (1995).

Se tienen dos mecanismos de transporte considerando que se realiza en dos etapas, la primera es el transporte de la especie surfactante desde la fase fluida hacia las cercanías de la interfase (radio de la burbuja) mediante la difusión-convección, esta zona es conocida como subcapa; la segunda, el proceso de adsorción desde la subcapa hacia la interfase como se ilustra en la Fig. 1.3:

---

-Flujo controlado por difusión:

Si la cinética de adsorción-desorción es instantánea, la concentración de la subcapa, ( $C_s = C(r = R(t), t)$ ) permanece en equilibrio, (con la concentración superficial instantánea  $\Gamma(t)$ ) y se rige por la isoterma de adsorción. En este caso la isoterma de Frumkin. De esta manera, el sistema de ecuaciones a resolver simultáneamente son las ecuaciones de Rayleigh-Plesset, la ecuación de difusión-convección en la fase fluida junto a las condiciones inicial y de frontera, incluyendo la condición que relaciona a la concentración superficial con la concentración volumétrica y la isoterma de Frumkin.

-Adsorción/desorción controlada cinéticamente:

Si la difusión es mayor que la cinética de adsorción-desorción, la concentración de la subcapa es igual a la concentración de la fase fluida, y la evolución de la concentración superficial es gobernada por la ecuación de adsorción-desorción con  $C_s(r = R(t), t) = C_\infty$ , sujeta a la condición inicial  $\Gamma(t = 0) = 0$  para una microburbuja formada en ese instante (Jin *et al.*, 2004; Nguyen *et al.*, 2006).

Cada uno de estos mecanismos debe ser analizado y verificar su aplicación dada las características propias de cada situación.

En este trabajo, estudiamos el impacto de la concentración superficial de surfactante sobre el tamaño del radio a través de un cambio en la tensión superficial. Se acopla la ecuación RP con la ecuación de convección-difusión para el transporte de surfactante y las condiciones de contorno adecuadas en el límite de coeficientes de adsorción y desorción pequeños ( $\beta, \alpha \ll 1$ ) y un número de Péclet grande ( $Pe \gg 1$ ), correspondientes al uso de microburbujas como agentes de contraste, usando una variable de similitud para simplificar el análisis. Identificamos un problema de capa límite, por lo que introducimos un cambio de coordenadas, que inmoviliza la interfase y reduce el problema a una ecuación diferencial ordinaria, suficiente para predecir la concentración de surfactante. De esta forma, es fácil de tratar con consideraciones como la naturaleza del encapsulado y del medio (Warnez & Johnsen, 2015), la fuente ultrasónica, así como realizar un análisis certero para la ecuación RP una vez se simplifica el transporte de sustancias a la interfase.

En los siguientes capítulos se presenta el modelo físico y su solución analítica, la solución numérica se describe brevemente enseguida de las respuestas representativas del modelo a diferentes valores de los parámetros. Se termina con unas observaciones finales y caminos a seguir para un trabajo futuro.



# Capítulo 2

## Desarrollo

Se presentan las ecuaciones fundamentales que describen el fenómeno de una microburbuja bajo un campo ultrasónico. Las ecuaciones gobernantes se adimensionalizan, identificando los parámetros adimensionales relevantes del fenómeno. Se realiza un análisis mediante límites asintóticos del parámetro de desorción, así como un estudio más profundo del número de Péclet, que lleva a la identificación de una capa límite y a la solución del modelo mediante el uso de una variable de semejanza.

### Modelo matemático

#### Ecuaciones gobernantes

El problema consiste en una sola microburbuja esférica con un radio inicial del orden de micrómetros, que oscila bajo la acción de un campo de presión acústica externo. La microburbuja es de gas y está sumergida en un fluido incompresible newtoniano semi-infinito (para otros medios, ver Warnez & Johnsen, 2015). El fluido se considera newtoniano, ya que los efectos no newtonianos de fluidos biológicos como la sangre no actúan en esta escala (Stride, 2008).

Para simplificar el estudio, se aplican las siguientes suposiciones: se desprecian efectos gravitacionales, el movimiento permanece esféricamente simétrico, el material de la pared se comporta como un fluido newtoniano, el sistema es isotérmico, la interfase tiene espesor cero, y finalmente, la concentración en la fase fluida se encuentra por debajo de la concentración micelar crítica (CMC), esta última para evitar la formación de nuevas estructuras. Se utilizan coordenadas esféricas y solo se considera la componente radial de la velocidad, así como solo su dependencia con la coordenada  $r$  dada la simetría esférica. Bajo estas consideraciones las ecuaciones gobernantes son:

-Ecuación de **continuidad** en coordenadas esféricas.

$$\frac{d}{dr}(r^2u) = 0. \tag{1}$$

-Ecuación de **conservación de cantidad de movimiento** para un fluido incompresible en coordenadas esféricas y coordenada  $r$ .

$$\rho_L \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\mu_L}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right). \quad (2)$$

A partir de las ecuaciones de conservación, se obtiene la ecuación de evolución del radio de una burbuja sometida a una presión externa, la llamada ecuación de Rayleigh-Plesset (RP, anexo 1), dicha ecuación modela el cambio en el radio de la burbuja bajo la presencia de un campo ultrasónico, caracterizado por la frecuencia angular  $\omega$  y la amplitud  $P_A$ . La forma de esta ecuación para un encapsulado newtoniano es (Paul *et al.*, 2014):

$$\rho_L \left( R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) + p_0 + p_A \cos \omega t - p_{G0} \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} + \frac{4\mu_L \dot{R}}{R} + \frac{4\dot{R}k^s}{R^2} + \frac{2\sigma(t)}{R} = 0, \quad (3)$$

donde  $R$  es el radio instantáneo de la burbuja esférica,  $\dot{R}$  y  $\ddot{R}$  son la derivada de primer y segundo orden en el tiempo del radio de la burbuja,  $\rho_L$  es la densidad del líquido circundante,  $\mu_L$  es la viscosidad del líquido,  $p_0$  es la presión ambiente,  $k^s$  es la viscosidad dilatacional superficial del encapsulado; un parámetro relevante para burbujas encapsuladas dado que es el único modo para caracterizar al material de la pared dentro de esta ecuación.  $p_{G0}$  es la presión inicial del gas y  $\gamma$  es el índice politrópico.

La **tensión superficial**,  $\sigma$ , se considera una cantidad dinámica ya que la superficie de la microburbuja cambia debido a las oscilaciones continuas de la microburbuja. Se pueden encontrar correlaciones ya establecidas para la tensión superficial dinámica como función de la concentración de surfactante en otros lugares (Alvarez *et al.*, 2010; Leal, 2007)). Por tanto, en esta forma y según la ecuación de estado de Frumkin, la tensión superficial se representa como:

$$\sigma(t) = \sigma(0) + R_G T \Gamma_\infty \left( \ln \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) + \frac{K}{2} \left( \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right)^2 \right), \quad (4)$$

donde  $R_G$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura, y  $\Gamma_\infty$  es la concentración superficial máxima de surfactante que la superficie de la microburbuja sostiene y que depende de la especie química disuelta.  $K$  representa un parámetro que mide la interacción entre moléculas vecinas, para  $K < 0$  las moléculas tienen un comportamiento repulsivo, mientras que para  $K > 0$ , las moléculas presentan un comportamiento cohesivo. Para el caso particular  $K = 0$ , se regresa al modelo de Langmuir (Leal, 2007). La **isoterma de Langmuir** es un modelo fenomenológico poderoso y descriptivo del proceso de adsorción; en el caso de interfaces entre fluidos, junto con la **ecuación de adsorción de Gibbs**, proporciona una descripción física clara del comportamiento de la tensión superficial en términos moleculares. Los modelos de Langmuir y Frumkin se utilizan comúnmente y representan a una gran cantidad de

---

especies de surfactantes, seleccionamos este último porque es un modelo más general, entendiendo la isoterma de Langmuir como un caso especial (Anexo 2).

-Ecuación de **convección-difusión** para el transporte de masa (surfactante) en la fase líquida.

La ecuación de convección-difusión (Edwards *et al.*, 1991, Fyrrillas & Szeri, 1996) está dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{R^2 \dot{R}}{r^2} \frac{\partial C}{\partial r} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (5)$$

donde  $C$  es la concentración de surfactante en el fluido, definida como masa por unidad de volumen y  $D$  es la difusividad uniforme del surfactante.

#### **-Condiciones inicial y de frontera.**

Cuando  $r \rightarrow \infty$  en la escala del radio de la burbuja son:

$$R(t=0) = R_0, \dot{R}(t=0) = 0, C(r, t=0) = C_\infty, \Gamma(t=0) = \Gamma_0, \quad (6)$$

$$C(r \rightarrow \infty, t) = C_\infty. \quad (7)$$

Las condiciones anteriores refieren a un radio inicial diferente de cero y una interfase en reposo, un valor constante para la concentración superficial en equilibrio con el ambiente circundante en el tiempo cero y lejos de la interfase de la microburbuja, y un valor de concentración superficial inicial de surfactante (explicado en los capítulos posteriores).

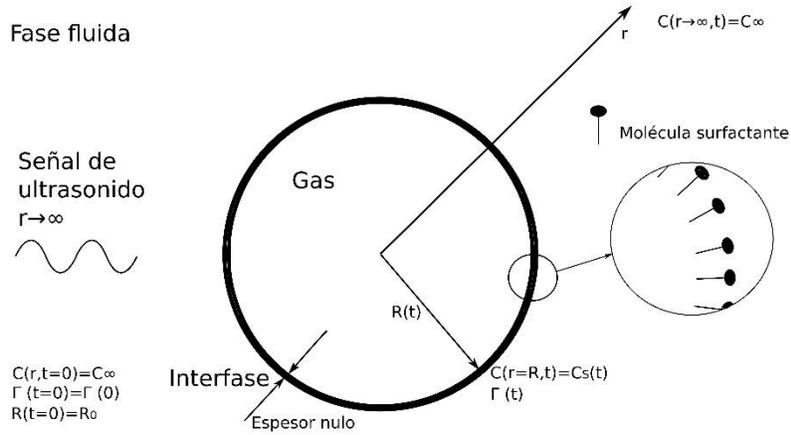


Figura 2.1: Diagrama físico.

La condición de frontera en la interfase ( $r = R(t)$ ) para la concentración en la fase fluida (Ec. (5)) se expresa como una relación para el reparto fuera del equilibrio de un surfactante soluble entre la interfase y la misma fase fluida (Fyrrillas & Szeri, 1996):

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} + 2\frac{\dot{R}(t)}{R(t)}\Gamma(t) = D\frac{\partial C}{\partial r}(r = R(t), t), \quad (8)$$

donde  $\Gamma$  es una concentración superficial en exceso que reside sobre la interfase, definida como masa de surfactante por unidad de área (Edwards *et al.*, 1991, Leal, 2007). De esta manera, la Ec. (8) representa la condición de frontera que refleja la importancia física relativa a que los cambios de área de la microburbuja están directamente relacionados con el mecanismo difusivo desde la superficie de la burbuja al líquido circundante y esta actividad superficial es controlada por los mecanismos de adsorción y desorción en la superficie de la misma (Anexo 2). Entonces, la Ec. (8) se escribe de acuerdo al modelo de Frumkin, como:

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} + 2\frac{\dot{R}(t)}{R(t)}\Gamma(t) = \beta\Gamma_{\infty}C(r = R(t), t)\left[1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right] - \alpha\exp\left[-K\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right]\Gamma. \quad (9)$$

El término del lado derecho, es una expresión cinética donde  $\beta$  y  $\alpha$  representan las constantes cinéticas de adsorción y desorción respectivamente, y es igual a la expresión para la difusión en la Ec. (8) para alcanzar el equilibrio, de manera que el material surfactante alcance la interfase. Cuando la cinética de adsorción-desorción es instantánea la concentración de surfactante permanece en equilibrio con  $\Gamma(t)$  y el transporte es controlado únicamente por el régimen difusivo, mientras que, si la difusión

es rápida comparada con la cinética de adsorción-desorción, el transporte se denomina controlado por adsorción-desorción o cinéticamente (Jin *et al.*, 2004).

### Análisis de orden de magnitud

El análisis de escala (scale analysis), se aplica como primer paso para la descripción de la física del problema. Se compara la magnitud de cada una de las cantidades involucradas, descubriendo de esta manera el peso que puedan tener de acuerdo con el fenómeno físico en cuestión (Bejan, 1948). Así, se establecen las siguientes escalas características con respecto a la longitud y la concentración de surfactante:

$$r \sim R_0; \partial r \sim R_0; \partial C \sim \Delta C, \quad (10)$$

donde  $R_0$  corresponde al radio inicial de la burbuja. A partir de las ecuaciones Ecs. (3) y (5) se establecen los siguientes tiempos característicos:

$$p_A \sim \rho_l \frac{R_0 R_0}{t_{ci}^2} = \rho_l \frac{R_0^2}{t_{ci}^2} \rightarrow t_{ci} \sim \left( \frac{\rho_l R_0^2}{p_A} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (11)$$

$$\frac{\Delta C}{t_D} \sim \frac{D}{R_0^2} \frac{R_0^2 \Delta C}{R_0^2} = \frac{D \Delta C}{R_0^2} \rightarrow t_D \sim \frac{R_0^2}{D}, \quad (12)$$

$$t_{osc} \sim \frac{1}{\omega}. \quad (13)$$

El primero corresponde al término de presión, funciona como término fuente (fuerza impulsora). El segundo corresponde al tiempo característico de la difusión de la especie surfactante, mientras que el tercero está relacionado con la frecuencia de oscilación impuesta en el sistema.

Tabla 2.1: Valores aplicados en este tipo de fenómenos. Modificado de O'Brien et al. (2011).

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Radio inicial, $R_0$ (m)	$1 \times 10^{-6}$	Viscosidad del líquido, $\mu$ (Ns/m <sup>2</sup> )	0.001
Frecuencia, $\omega$ (Hz)	$10^6$	Conductividad térmica, $K$ (W/m°C)	0.597
Difusividad másica surfactante, $D$ (m <sup>2</sup> /s)	$10^{-9}$ - $10^{-13}$	Difusividad térmica agua a 20°C, $\alpha$ (m <sup>2</sup> /s)	$1.43 \times 10^{-7}$
Viscosidad superficial dilatacional, $\kappa^s$ (Ns/m)	$7 \times 10^{-9}$ - $1.6 \times 10^{-8}$	$C_p$ agua a 20°C (J/Kg°C)	4182
Tensión superficial $\sigma$ (N/m)	0.07	Densidad del líquido, $\rho_l$ (Kg/m <sup>3</sup> )	1000
Concentración inicial $C_\infty$ (mol/m <sup>3</sup> )	0.2	Concentración superficial máxima $\Gamma_\infty$ (mol/m <sup>2</sup> )	$5 \times 10^{-6}$
Coefficiente de adsorción $\beta$ (m <sup>3</sup> /mol s)	$1$ - $10^2$	Coefficiente de desorción $\alpha$ (1/s)	$9 \times 10^{-3}$

Con los valores de la Tabla 2.1 se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 t_{ci} &\sim 10^{-7} \text{ s}, \\
 t_D &\sim 10 \text{ s}, \\
 t_{osc} &\sim 10^{-6} \text{ s}.
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

$t_D \gg t_{ci} \sim t_{osc}$ . Con el fin de visualizar que sucede en el tiempo más corto, se selecciona al  $t_{osc}$  como la escala de adimensionalización.

### Escala de adimensionalización

En esta sección se trata la adimensionalización de las ecuaciones que gobiernan el fenómeno. Se obtiene un conjunto de números adimensionales como el número de Reynolds ( $Re$ ), el número de Weber ( $We$ ) y el número de Péclet ( $Pe$ ), que caracterizan el estudio.

El sistema de Ecs. (3)-(9) se adimensionaliza respecto a las siguientes escalas naturales. La escala de tiempo característica está relacionada con la frecuencia angular  $\omega$ , a través de la relación  $\frac{1}{\omega}$ ; como escala de longitud el radio inicial de la burbuja  $R_0$ , la

concentración superficial es adimensionalizada usando máximo valor  $\Gamma_\infty$ , y la concentración en la fase fluida mediante su valor inicial  $C_\infty$ :

$$\tau = t\omega; a = \frac{R}{R_0}; \eta = \frac{r}{R_0}; \psi^s = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}; \psi = \frac{C}{C_\infty} \quad (15)$$

Así, las ecuaciones gobernantes (Ecs. (3)-(9)) quedan de forma adimensional como:

-Ecuación de Rayleigh-Plesset adimensional.

$$a\ddot{a} + \frac{3}{2}\dot{a}^2 + \beta_0 + \beta_A \cos \tau - \frac{\beta}{a^{3\gamma}} + 4\frac{1}{Re} \frac{\dot{a}}{a} + 4\delta \frac{\dot{a}}{a^2} + \frac{We}{a} \left[ 1 + E \left( \ln(1-\psi^s) + \frac{K}{2} (\psi^s)^2 \right) \right] = 0, \quad (16)$$

donde  $Re$  es el número de Reynolds,  $\delta$  representa la viscosidad adimensional del encapsulado,  $We$  es el número de Weber y finalmente  $E$  es el número de elasticidad o elasticidad de Gibbs (mide la sensibilidad de la tensión superficial con la concentración superficial).

El último término del lado derecho de la Ec. (16) es la presión superficial (Fyrillas & Szeri, 1996) y para la isoterma de Frumkin toma la forma:

$$\pi^* = E \left( \ln(1-\psi^s) + \frac{K}{2} (\psi^s)^2 \right). \quad (17)$$

Es fácil ver como la tensión superficial cambia con la presencia de moléculas de surfactante sobre la interfase y la importancia que tiene el parámetro de elasticidad  $E$ .

-Ecuación de difusión-convección adimensional.

La ecuación para la concentración de surfactante en forma adimensional resulta:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{a^2 \dot{a}}{\eta^2} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} = \frac{1}{Pe} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) \quad (18)$$

-Ecuación de evolución de la concentración de surfactante superficial, a su vez, condición de frontera para la ecuación de difusión-convección.

$$\frac{d\psi^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a}\psi^s = J \frac{1}{Pe} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \Big|_{\eta=a} \quad (19)$$

donde  $J$  representa la adsorción adimensional; mide la distancia de difusión hacia la interfase (Jin *et al.*, 2004).

-Ecuación de adsorción-desorción adimensional.

$$\begin{aligned} \frac{d\psi^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a}\psi^s &= \beta^* \psi|_{\eta=a} (1-\psi^s) - \alpha^* \psi^s \exp[-K\psi^s] = \\ &= \alpha^* \left[ P\psi|_{\eta=a} (1-\psi^s) - \psi^s \exp[-K\psi^s] \right] \end{aligned} \quad (20)$$

En el conjunto de Ecs. (16)-(20) surgen los parámetros adimensionales:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{P_{G0}}{\rho_l R_0^2 \omega^2}; \beta_A = \frac{P_A}{\rho_l R_0^2 \omega^2}; \beta_0 = \frac{P_0}{\rho_l R_0^2 \omega^2}; \delta = \frac{k^s}{\rho_l R_0^3 \omega} \\ Pe &= \frac{R_0^2 \omega}{D}; Re = \frac{\rho_l R_0^2 \omega}{\mu_l}; We = \frac{2\sigma_0}{\rho_l R_0^3 \omega^2}; E = \frac{RT\Gamma_\infty}{\sigma_0} \\ \alpha^* &= \frac{\alpha}{\omega}; \beta^* = \frac{\beta C_\infty}{\omega}; J = \frac{C_\infty R_0}{\Gamma_\infty}; P = \frac{\beta C_\infty}{\alpha}; Da = \frac{\alpha \Gamma_\infty}{\omega C_\infty R_0} \end{aligned} \quad (21)$$

Debido a la naturaleza multiparamétrica de las ecuaciones gobernantes aplicamos un análisis asintótico para encontrar parámetros característicos. El número de Péclet denotado por  $Pe$ , en casos prácticos, asume valores  $Pe \gg 1$ , porque  $R_0$  es del orden de  $1 \times 10^6$ ,  $\omega$  es del orden de  $2 \times 10^7$  y  $D$  es del orden de  $4 \times 10^{-10}$  cómo se aprecia en la Tabla 2.1. En este caso el  $Pe$  es mayor a la unidad y se desarrolla una capa límite de concentración de surfactante en la región externa próxima a la superficie de la microburbuja. En las siguientes líneas, aprovechamos este hecho. Por otro lado,  $P$  es simplemente la relación entre los coeficientes de adsorción y desorción. Los demás parámetros son convencionales y en el presente trabajo asumimos, en general, valores para estos del orden de la unidad. Finalmente, el resto de las condiciones iniciales y de frontera en forma adimensional son:

$$a(\tau=0)=1, \dot{a}(\tau=0)=0, \psi(\eta, \tau=0)=1, \psi(\eta \rightarrow \infty, \tau)=1, \psi^s(\tau=0)=\psi^s(0) \quad (22)$$

Como dato relevante y para estimar el peso de los términos de la ecuación RP, se revisa el orden de magnitud en los términos de dicha ecuación:

$$\begin{aligned}
& a\ddot{a} + O(1)\dot{a}^2 + O(10^{-1}) + O(1)\cos\tau - \frac{O(10^{-1})}{a^{3\gamma}} + O(10^{-1})\frac{\dot{a}}{a} + O(1)\frac{\dot{a}}{a^2} + \\
& + \frac{O(10^{-1})}{a} + \frac{O(10^{-2})}{a} \left( \ln(1-\psi^s) + \frac{O(1)}{2}(\psi^s)^2 \right) = 0
\end{aligned} \tag{23}$$

## Límites asintóticos

Con el fin de establecer la frontera y contar con condiciones fijas, se efectúa un cambio a coordenadas lagrangianas  $\Delta = \frac{1}{3}(\eta^3 - a^3)$ , quedando las ecuaciones de convección-difusión (O'Brien *et al.*, 2013; Fyrrillas & Szeri, 1996):

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial}{\partial \Delta} \left( (3\Delta + a^3)^{\frac{4}{3}} \frac{\partial \psi}{\partial \Delta} \right) \tag{24}$$

$$\frac{d\psi^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a} \psi^s = J \frac{1}{Pe} a^2 \frac{\partial \psi}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} \tag{25}$$

$$\frac{d\psi^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a} \psi^s = \alpha^* \left[ P\psi \Big|_{\Delta=0} (1-\psi^s) - \psi^s \exp[-K\psi^s] \right] \tag{26}$$

Y condiciones de frontera e iniciales:

$$\begin{aligned}
& a(\tau=0) = 1, \dot{a}(\tau=0) = 0, \psi(\Delta, \tau=0) = 1, \psi^s(\tau=0) = \psi^s(0) \\
& \psi(\Delta \rightarrow \infty, \tau) = 1
\end{aligned} \tag{27}$$

## Análisis del transporte controlado por adsorción-desorción ( $Da \ll 1$ )

En este mecanismo, el número  $Da$  es menor a 1, por lo que se procede a realizar una expansión asintótica bajo este parámetro en la concentración en la fase fluida,  $\psi$ , y en la concentración superficial,  $\psi^s$ , las cuales se sustituyen en las Ecs. (24)-(26).

Expansión asintótica en  $\psi$  y  $\psi^s$ :

$$\begin{aligned}\psi &= \psi_0 + Da\psi_1 + \dots, \\ \psi^s &= \psi_0^s + Da\psi_1^s + \dots.\end{aligned}\quad (28)$$

Considerando que:

$$\begin{aligned}\exp\left[-K\left(\psi_0^s + Da\psi_1^s\right)\right] &\approx \exp\left(-K\psi_0^s\right) - KDa\psi_1^s \exp\left(-K\psi_0^s\right) + \\ &+ Da^2\left(\frac{1}{2}K^2\psi_1^{s2} - K\psi_2^{s2}\right)\exp\left(-K\psi_0^s\right).\end{aligned}\quad (29)$$

Si igualamos los términos del lado derecho de las ecuaciones (25) y (26) se tiene:

$$a^2 \frac{1}{Pe} \frac{\partial \psi}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} = Da \left[ P\psi \Big|_{\Delta=0} (1 - \psi^s) - \psi^s \exp\left[-K\psi^s\right] \right]. \quad (30)$$

Y al sustituir las expansiones asintóticas en la expresión anterior se tiene:

$$a^2 \frac{1}{Pe} \left( \frac{\partial \psi_0}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} + Da \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} + \dots \right) = Da \left[ \frac{P(\psi_0 \Big|_{\Delta=0} + Da\psi_1 \Big|_{\Delta=0})(1 - \psi_0^s - Da\psi_1^s) - (\psi_0^s + Da\psi_1^s)(1 - KDa\psi_1^s)\exp\left[-K\psi_0^s\right]}{\psi_0^s + Da\psi_1^s} \right] \quad (31)$$

El orden cero resulta:

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} = 0. \quad (32)$$

Mientras que el orden uno es:

$$a^2 \frac{1}{Pe} \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} = P\psi_0 \Big|_{\Delta=0} (1 - \psi_0^s) - (\psi_0^s) \exp\left[-K(\psi_0^s)\right]. \quad (33)$$

Sustituyendo la expansión en la ecuación de difusión-convección (Ec. (24)) se tiene:

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \tau} + Da \frac{\partial \psi_1}{\partial \tau} + \dots = \frac{1}{Pe} \frac{\partial}{\partial \Delta} \left( (3\Delta + a^3)^{\frac{4}{3}} \left( \frac{\partial \psi_0}{\partial \Delta} + Da \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} + \dots \right) \right). \quad (34)$$

Con el orden cero:

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial}{\partial \Delta} \left( (3\Delta + a^3)^{\frac{4}{3}} \frac{\partial \psi_0}{\partial \Delta} \right). \quad (35)$$

Y para el orden uno:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial}{\partial \Delta} \left( (3\Delta + a^3)^{\frac{4}{3}} \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} \right). \quad (36)$$

La solución a la Ec. (35) con la condición de frontera Ec. (32) es  $\psi_0 = 1$  en todo el dominio, con lo que  $\psi_0|_{\Delta=0} = 1$ , y la Ec. (33) resulta entonces:

$$a^2 \frac{1}{Pe} \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} = P(1 - \psi_0^s) - (\psi_0^s) \exp[-K(\psi_0^s)]. \quad (37)$$

Por otro lado, al sustituir la expansión (Ec. (28)) en la ecuación de acumulación de surfactante (Ec. (25)) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_0^s}{d\tau} + Da \frac{d\psi_1^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a} \psi_0^s + \frac{2\dot{a}}{a} Da \psi_1^s + \dots = \\ = a^2 J \frac{1}{Pe} \frac{\partial \psi_0}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} + a^2 J \frac{1}{Pe} Da \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} + \dots. \end{aligned} \quad (38)$$

Que tiene por orden cero:

$$\frac{d\psi_0^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a} \psi_0^s = a^2 J \frac{1}{Pe} \frac{\partial \psi_0}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0}. \quad (39)$$

Y al conocer la derivada de la concentración evaluada en la interfase (Ec. (32)) pasa a:

$$\frac{d\psi_0^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a} \psi_0^s = 0. \quad (40)$$

Mientras que para el orden uno se tiene:

$$\frac{d\psi_1^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a} \psi_1^s = a^2 J \frac{1}{Pe} \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0}. \quad (41)$$

Al sustituir la Ec. (37) en la ecuación anterior se tiene:

$$\frac{d\psi_1^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a} \psi_1^s = J \left( P(1-\psi_0^s) - (\psi_0^s) \exp[-K(\psi_0^s)] \right). \quad (42)$$

Esta ecuación solo depende de la concentración superficial  $\psi^s$  y funciona como corrección al orden cero.

Por otro lado, la solución mediante separación de variables de la Ec. (40), omitiendo subíndices por conveniencia es:

$$\frac{1}{\psi^s} \frac{d\psi^s}{d\tau} = -2 \frac{1}{a} \frac{da}{d\tau}, \quad (43)$$

$$\int \frac{1}{\psi^s} \frac{d\psi^s}{d\tau} d\tau = -2 \int \frac{1}{a} \frac{da}{d\tau} d\tau, \quad (44)$$

$$\ln(\psi^s) = \ln(C_2 a^{-2}), \quad (45)$$

$$\psi^s = \frac{C_2}{a^2}. \quad (46)$$

La constante de integración es determinada por las condiciones iniciales ( $a(\tau=0) = 1$ ,  $\psi^s(\tau=0) = \psi^s(0)$ ):

$$\psi^s(\tau) = \frac{\psi^s(0)}{a^2}. \quad (47)$$

De esta manera, la concentración superficial solo depende del radio y el valor de la condición inicial para la misma, esta expresión se sustituye directamente en la ecuación de RP (Ec. (16)) para conocer la evolución del radio, bajo la consideración de  $Da \ll 1$ .

## Análisis del transporte controlado por difusión ( $\alpha^* \gg 1$ )

El parámetro relevante en este mecanismo es el coeficiente de desorción. Suponiendo que se tiene un valor  $\alpha^* \gg 1$ , se utiliza su inverso para la expansión asintótica de la concentración superficial y la concentración en la fase fluida.

Expansión asintótica:

$$\psi = \psi_0 + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1 + \dots, \quad (48)$$

$$\psi^s = \psi_0^s + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s + \dots,$$

$$\exp\left[-K\left(\psi_0^s + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s + \dots\right)\right] \approx \exp(-K\psi_0^s) - K \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s \exp(-K\psi_0^s) + \frac{1}{\alpha^{*2}} \left(\frac{1}{2} K^2 \psi_1^{s2} - K\psi_2^{s2}\right) \exp(-K\psi_0^s) + O\left(\frac{1}{\alpha^{*3}}\right). \quad (49)$$

Al sustituir las expansiones anteriores en la Ec. (30) se tiene:

$$a^2 J \frac{1}{Pe} \left( \frac{\partial \psi_0}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} + \frac{1}{\alpha^*} \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} + \dots \right) = \alpha^* \left[ \frac{P\left(\psi_0 \Big|_{\Delta=0} + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1 \Big|_{\Delta=0}\right) \left(1 - \psi_0^s - \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s\right) - \left(\psi_0^s + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s\right) \exp\left[-K\left(\psi_0^s + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s\right)\right]}{\left(\psi_0^s + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s\right) \exp\left[-K\left(\psi_0^s + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s\right)\right]} \right]. \quad (50)$$

Al dividir por  $\alpha^*$  pasa a:

$$a^2 J \frac{1}{Pe} \frac{1}{\alpha^*} \left( \frac{\partial \psi_0}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} + \frac{1}{\alpha^*} \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} + \dots \right) = P\left(\psi_0 \Big|_{\Delta=0} + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1 \Big|_{\Delta=0}\right) \left(1 - \psi_0^s - \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s\right) - \left(\psi_0^s + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s\right) \exp\left[-K\left(\psi_0^s + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s\right)\right]. \quad (51)$$

El orden cero de la ecuación anterior:

$$0 = P\psi_0 \Big|_{\Delta=0} (1 - \psi_0^s) - (\psi_0^s) \exp\left[-K(\psi_0^s)\right],$$

$$\psi_0 \Big|_{\Delta=0} = \frac{\psi_0^s \exp\left[-K\psi_0^s\right]}{P(1 - \psi_0^s)}. \quad (52)$$

Que pasa a ser una condición de frontera de tipo Dirichlet para la concentración en la interfase.

Mientras que con la ecuación de difusión-convección (Ec. (24)) se tiene:

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \tau} + \frac{1}{\alpha^*} \frac{\partial \psi_1}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial}{\partial \Delta} \left( (3\Delta + a^3)^{\frac{4}{3}} \left( \frac{\partial \psi_0}{\partial \Delta} + \frac{1}{\alpha^*} \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} \right) \right). \quad (53)$$

Con orden cero:

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial}{\partial \Delta} \left( (3\Delta + a^3)^{\frac{4}{3}} \frac{\partial \psi_0}{\partial \Delta} \right). \quad (54)$$

Y orden uno:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial}{\partial \Delta} \left( (3\Delta + a^3)^{\frac{4}{3}} \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} \right). \quad (55)$$

Para la ecuación de evolución de la concentración superficial (Ec. (25)) se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_0^s}{d\tau} + \frac{1}{\alpha^*} \frac{d\psi_1^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}(\tau)}{a} \left( \psi_0^s + \frac{1}{\alpha^*} \psi_1^s \right) = \\ a^2 \frac{J}{Pe} \left( \frac{\partial \psi_0(\Delta, \tau)}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} + \frac{1}{\alpha^*} \frac{\partial \psi_1(\Delta, \tau)}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0} \right). \end{aligned} \quad (56)$$

El orden cero de la expresión anterior es:

$$\frac{d\psi_0^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}(\tau)}{a} \psi_0^s = a^2 \frac{J}{Pe} \frac{\partial \psi_0(\Delta, \tau)}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0}. \quad (57)$$

Y el orden uno:

$$\frac{d\psi_1^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}(\tau)}{a} \psi_1^s = \frac{J}{Pe} \frac{\partial \psi_1}{\partial \Delta} \Big|_{\Delta=0}. \quad (58)$$

Lo destacable en el desarrollo del transporte controlado por difusión, es el cambio de la condición de frontera en la interfase que pasa de una condición de tercer tipo a una de tipo Dirichlet (de segundo tipo). Dados los valores de los parámetros encontrados en la aplicación de microburbujas como agentes de contraste y el bajo número del coeficiente de desorción ( $\alpha$ ), este mecanismo de transporte no es el principal, por lo que no se continua con su análisis y se presenta solo como un agregado.

### Número de Péclet infinito

En esta subsección, se considera el caso cuando el número de  $Pe$  tiende a infinito, pero con el resto de parámetros finitos (coeficiente de adsorción,  $Da$ ), y sirve como introducción al desarrollo siguiente por variable de semejanza.

Se identifica la presencia de una capa límite, por lo que se requiere el cambio de coordenadas siguiente para trabajar en esta región interna:  $\Delta = \varepsilon N$ ,  $\varepsilon = Pe^{-\frac{1}{2}}$ .

Con esto en mente, el parámetro de expansión es el espesor de la capa límite  $\varepsilon$  en función del número de Péclet. Entonces, se realiza la expansión en las variables  $\psi$  y  $\psi^s$ :

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_0 + \varepsilon \psi_1 + \dots, \quad \psi = \psi_0 + \frac{1}{Pe^{\frac{1}{2}}} \psi_1 + \dots, \\ \psi^s &= \psi_0^s + \varepsilon \psi_1^s + \dots, \quad \psi^s = \psi_0^s + \frac{1}{Pe^{\frac{1}{2}}} \psi_1^s + \dots. \end{aligned} \quad (59)$$

Sustituyendo las expansiones anteriores en la Ec. (24) con el cambio de coordenadas correspondiente se tiene:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial N} \left( (3\varepsilon N + a^3)^{\frac{4}{3}} \frac{\partial \psi}{\partial N} \right), \quad (60)$$

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial \psi_1}{\partial \tau} + \varepsilon^2 \frac{\partial \psi_2}{\partial \tau} + \dots = \frac{\partial}{\partial N} \left( (3\varepsilon N + a^3)^{\frac{4}{3}} \left( \frac{\partial \psi_0}{\partial N} + \varepsilon \frac{\partial \psi_1}{\partial N} + \varepsilon^2 \frac{\partial \psi_2}{\partial N} + \dots \right) \right). \quad (61)$$

Donde el orden cero es:

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial N} \left( a^4 \left( \frac{\partial \psi_0}{\partial N} \right) \right) = a^4 \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial N^2} \quad (62)$$

Sustituyendo ahora en la Ec. (30) y usando el re-escalamiento  $J = \frac{J_0}{\varepsilon}$  se tiene:

$$J_0 a^2 \left( \frac{\partial \psi_0}{\partial N} \Big|_{N=0} + \varepsilon \frac{\partial \psi_1}{\partial N} \Big|_{N=0} + \varepsilon^2 \frac{\partial \psi_2}{\partial N} \Big|_{N=0} + \dots \right) = \alpha^* \left[ P(\psi_0 |_{N=0} + \varepsilon \psi_1 |_{N=0} + \varepsilon^2 \psi_2 |_{N=0} + \dots) (1 - (\psi^s_0 + \varepsilon \psi^s_1 + \varepsilon^2 \psi^s_2 + \dots)) - (\psi^s_0 + \varepsilon \psi^s_1 + \varepsilon^2 \psi^s_2 + \dots) \exp[-K(\psi^s_0 + \varepsilon \psi^s_1 + \varepsilon^2 \psi^s_2 + \dots)] \right]. \quad (63)$$

Con el orden cero:

$$J_0 a^2 \frac{\partial \psi_0}{\partial N} \Big|_{N=0} = \alpha^* \left[ P \psi_0 |_{N=0} (1 - \psi^s_0) - \psi^s_0 \exp[-K \psi^s_0] \right] \quad (64)$$

Por otro lado, sustituyendo en la Ec. (25) se tiene:

$$\frac{d\psi^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a} \psi^s = J_0 a^2 \frac{\partial \psi}{\partial N} \Big|_{N=0}, \quad (65)$$

$$\left( \frac{d\psi^s_0}{d\tau} + \varepsilon \frac{d\psi^s_1}{d\tau} + \varepsilon^2 \frac{d\psi^s_2}{d\tau} + \dots \right) + \frac{2\dot{a}}{a} (\psi^s_0 + \varepsilon \psi^s_1 + \varepsilon^2 \psi^s_2 + \dots) = J_0 a^2 \left( \frac{\partial \psi_0}{\partial N} \Big|_{N=0} + \varepsilon \frac{\partial \psi_1}{\partial N} \Big|_{N=0} + \varepsilon^2 \frac{\partial \psi_2}{\partial N} \Big|_{N=0} + \dots \right). \quad (66)$$

El orden cero resulta:

$$\frac{d\psi^s_0}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a} \psi^s_0 = J_0 a^2 \frac{\partial \psi_0}{\partial N} \Big|_{N=0}. \quad (67)$$

Con condiciones de frontera e inicial:

$$\psi(N, \tau = 0) = 1, \quad \psi(N \rightarrow \infty, \tau) = 1. \quad (68)$$

En esta primera aproximación al desarrollo para  $Pe \rightarrow \infty$ , lo que cabe destacar es que en las ecuaciones de orden cero (62), (64) y (67) y las condiciones iniciales (68), el número de Péclet grande no aparece más, su presencia llevaba a una singularidad en las ecuaciones. Sin embargo, el análisis resulta simple procediendo con el uso de una variable de semejanza como se ilustra en la siguiente sección.

Los límites asintóticos que se presentaron anteriormente, llevan a dos mecanismos de transportes ampliamente conocidos tal y como se indicó, el transporte dominado por difusión y el transporte dominado por adsorción-desorción o cinético, para los valores encontrados en el campo médico y en especial para el uso de agentes de contraste, el resultado más relevante es el obtenido para el transporte controlado por adsorción-desorción, y en la sección de resultados se hará uso de las expresiones obtenidas.

## Análisis de capa límite. Variable de semejanza

En esta sección, usamos el método de similitud (Ho & Lee, 2016) bajo el límite de  $Pe \rightarrow \infty$ , y partiendo de las ecuaciones adimensionales originales antes del cambio a coordenadas lagrangianas (Ecs. (16)-(20) y Ec. (22)). Dado que el radio de la burbuja y la difusividad del surfactante en el líquido son  $R$ ,  $D \ll 1$ , y la frecuencia angular  $\omega$  es del orden  $O(10^6)$ , el problema se caracteriza por un número de Péclet  $Pe \gg 1$  como se comentó previamente. Físicamente, la rapidez con la que las moléculas de surfactante se adhieren a la interfase está limitada por el transporte lento, vía el mecanismo difusivo, que se presente entre el líquido y la propia interfase. Este último mecanismo es controlado por las capacidades de adsorción y desorción de acuerdo a las Ecs. (19) y (20) (Fyrrillas & Szeri, 1996).

Desde un punto de vista matemático con la ayuda de técnicas de perturbación singular (Bender & Orszag, 1999), el límite de  $Pe \gg 1$  representa un problema singular para la Ec. (18), porque en este caso, las derivadas de orden superior se multiplican por un parámetro pequeño, por lo que el problema debe tratarse para un número de Péclet grande pero finito. Por lo tanto, en este límite se estudia una capa límite de concentración en una región cercana a la superficie de la microburbuja con la ayuda de la siguiente variable de estiramiento:

$$\zeta = \frac{\eta - a(\tau)}{\varepsilon^2}, \quad \eta = a \left( 1 + \frac{\varepsilon^2 \zeta}{a} \right), \quad (69)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{1}{Pe}, \quad (70)$$

donde  $\varepsilon$  es el espesor de la capa límite en función del número de Péclet y dado que  $Pe \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon^2 \rightarrow 0$  y  $\eta = a$ . Con este cambio de variable se tiene en la ecuación (17):

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{a^2 \dot{a}}{\eta^2} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} = \frac{1}{Pe} \frac{1}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta^2 \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right). \quad (71)$$

Con:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial \tau} = \frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial \tau} = \frac{\partial \psi}{\partial \tau} - \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial a}{\partial \tau} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta}. \quad (72)$$

Y reconociendo que  $\frac{\partial y}{\partial \eta} = \frac{\partial \zeta}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \zeta} = \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial y}{\partial \zeta}$  ( $y$  es una variable muda):

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} - \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial a}{\partial \tau} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} + \frac{a^2}{(a + \varepsilon^2 \zeta)^2} \frac{\partial a}{\partial \tau} \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} = \frac{1}{Pe (a + \varepsilon^2 \zeta)^2} \frac{1}{\varepsilon^4} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( (a + \varepsilon^2 \zeta)^2 \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \right), \quad (73)$$

$$\eta^2 = (a + \varepsilon^2 \zeta)^2 = a^2 \left( 1 + \frac{\varepsilon^2 \zeta}{a} \right)^2. \quad (74)$$

Considerando que  $\frac{\varepsilon^2 \zeta}{a} \ll 1$  entonces  $a^2 \left( 1 + \frac{\varepsilon^2 \zeta}{a} \right)^2 \approx a^2$  y:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} - \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial a}{\partial \tau} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} + \frac{a^2}{a^2} \frac{\partial a}{\partial \tau} \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} = \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2}. \quad (75)$$

Finalmente:

$$\varepsilon^2 \frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2}. \quad (76)$$

De esta manera, los términos de curvatura son despreciables y el mecanismo de difusión se desacopla de las oscilaciones de la microburbuja. Ahora bien, introduciendo la **variable de similitud** siguiente:

$$\xi = \frac{A \zeta}{\sqrt{\tau}}, \quad (77)$$

con lo que:

$$A^2 \frac{d^2 \psi}{d\xi^2} = -\frac{\varepsilon^2}{2} \xi \frac{d\psi}{d\xi}. \quad (78)$$

Si consideramos  $A = \frac{\varepsilon}{2}$ , se transforma la Ec. (76), que representa una ecuación diferencial parcial en una ecuación diferencial ordinaria, que se escribe como:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = -2\xi \frac{d\psi}{d\xi}, \quad (79)$$

$$\left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)^{-1} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d\psi}{d\xi}\right) = -2\xi. \quad (80)$$

Al integrar una vez se tiene:

$$\int \left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)^{-1} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d\psi}{d\xi}\right) d\xi = \int -2\xi d\xi, \quad (81)$$

$$\ln\left(\frac{d\psi}{d\xi}\right) = -\xi^2 + C', \quad (82)$$

$$\frac{d\psi}{d\xi} = C_1 \exp(-\xi^2). \quad (83)$$

Al integrar nuevamente:

$$\psi = C_1 \int_0^\infty \exp(-\xi^2) d\xi + C_2 = C_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\xi) + C_2. \quad (84)$$

En la expresión anterior, el símbolo  $\operatorname{erf}(\xi)$  representa a la función de error. Para evaluar las constantes de integración, se incluye el límite lejano de la interfase de la burbuja ( $\eta \rightarrow \infty$ ,  $\zeta \rightarrow \infty$ ,  $\xi \rightarrow \infty$ ) de las Ecs. (22) y sabiendo que  $\lim_{\xi \rightarrow \infty} \operatorname{erf}(\xi) = 1$  junto con la condición inicial  $\psi(\xi \rightarrow \infty) = 1$  se tiene:

$$1 = C_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} + C_2. \quad (85)$$

Al utilizar la condición inicial ( $\tau = 0$ ), esta colapsa en el mismo límite para  $\xi \rightarrow \infty$ , por lo que nos resta utilizar la expresión para la condición de frontera ( $\xi = 0$ ):

$$\psi(0) = C_2. \quad (86)$$

Y al sustituir en la expresión anterior se tiene:

$$C_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(1-\psi(0)), \quad (87)$$

Y

$$\psi = (1-\psi(0))\operatorname{erf}(\xi) + \psi(0). \quad (88)$$

Con la ayuda de la ecuación anterior, su derivada resulta:

$$\frac{d\psi}{d\xi} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(1-\psi(0))\exp(-\xi^2). \quad (89)$$

Esta derivada se sustituye directamente en la Ec. (19), obteniéndose:

$$\frac{d\psi^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a}\psi^s = \frac{J}{Pe} \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \Big|_{\eta=a} = \frac{J}{\varepsilon^2 Pe} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0} = \frac{JPe}{Pe} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0} = \frac{J\varepsilon}{2\sqrt{\tau}} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0}. \quad (90)$$

Y de la expresión para la derivada recién encontrada:

$$\frac{d\psi^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a}\psi^s = \frac{J\varepsilon}{\sqrt{\pi\tau}}(1-\psi(0)), \quad \tau > 0. \quad (91)$$

De la expresión recién encontrada, se obtiene  $\psi(0)$  y al sustituirse en la Ec. (20) en lugar de  $\psi|_{\eta=a}$ , se llega a una ecuación diferencial para  $\psi^s$  como la única variable dependiente:

$$\frac{d\psi^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a}\psi^s = \frac{\beta^*(1-\psi^s) - \alpha^*\psi^s \exp[-K\psi^s]}{\left(1 + \beta^*(1-\psi^s) \frac{\sqrt{\pi\tau}}{J\varepsilon}\right)}. \quad (92)$$

La Ec. (92), junto a la ecuación de RP (Ec. (16)) y el resto de las condiciones de frontera e iniciales (Ecs. (22)) constituye un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias para el radio y la concentración superficial.

Por otro lado, si en la Ec. (20) establecemos el flujo neto de surfactante como cero, haciendo el término del lado izquierdo igual a 0 se establece el equilibrio:

$$0 = \alpha^* \left[ P\psi(0)(1 - \psi_{eq}^s) - \psi_{eq}^s \exp[-K\psi_{eq}^s] \right], \quad (93)$$

$$\psi(0) = \frac{\psi_{eq}^s \exp[-K\psi_{eq}^s]}{P(1 - \psi_{eq}^s)}. \quad (94)$$

La cuál es una ecuación trascendente que permite establecer un valor inicial para la concentración superficial si damos el valor para la concentración en la fase fluida  $\psi$ , y establecemos que el fenómeno arranca del equilibrio.

## Análisis de la respuesta en frecuencia

En esta sección, se analiza la respuesta en frecuencia de la ecuación de Rayleigh-Plesset (RP) para una microburbuja inmersa en un fluido newtoniano haciendo uso del método de perturbación asintótica refinado (RAP, Refined Asymptotic Perturbation method por sus siglas en inglés), dado que es sencillo de abordar y menos laborioso que otros métodos de perturbación como el de múltiples escalas (Zhang *et al.*, 2014).

A continuación, se presenta la ecuación de Rayleigh-Plesset para un fluido newtoniano acondicionada para realizar el análisis de respuesta en frecuencia, la física detrás de dicha forma sigue siendo la misma. Además, se retoma la ecuación de transporte de especie surfactante (Ec. (92)):

$$\begin{aligned} \rho_l \left[ R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right] = P_{g0} \left( \frac{R_0}{R} \right)^3 \left( 1 - \frac{(\gamma-1)R_0^3}{5\gamma\alpha_a R^2} \dot{R} \right) - \frac{4\mu}{R} \dot{R} - \frac{4k^s}{R^2} \dot{R} - \frac{2\sigma_0}{R} \\ - \frac{2}{R} \left[ \hat{R}T\Gamma_\infty \left( \ln \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) + \frac{K^*}{2} \left( \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right)^2 \right) \right] - \left( P_{g0} - \frac{2\sigma_0}{R_0} \right) \left( 1 - \frac{P_A}{P_0} \cos \omega t \right). \end{aligned} \quad (95)$$

El lado derecho de la ecuación contiene como primera expresión el campo de presión usado por Prosperetti (1991), se utiliza el modelo de compresión para el gas interno como un proceso cuasi-isotérmico (nearly isothermal case), donde  $R_0$  y  $p_{g0}$  son el radio y presión en equilibrio respectivamente,  $\gamma$  el coeficiente politrópico y  $\alpha_a$  es la difusividad térmica del aire. Por su parte,  $\mu$  y  $k^s$  son la viscosidad y la viscosidad superficial dilatacional respectivamente. El siguiente término se debe a la consideración de transporte dinámico de surfactante desde la fase fluida hacia la interfase, factor que modifica la tensión superficial, y donde  $\hat{R}$  es la constante universal de los gases ideales,  $T$  es la temperatura absoluta,  $\Gamma$  es la concentración superficial,  $\Gamma_\infty$  es la máxima concentración superficial y  $K^*$  es un parámetro para medir la interacción entre moléculas

adyacentes proveniente de la isoterma de adsorción de Frumkin (como ya se ha hecho notar). El último término refiere a la presión de entrada oscilatoria, donde  $\omega$  es la frecuencia angular.

El sistema queda completo considerando el desarrollo para el transporte de surfactante, con la ecuación de difusión-convección, evolución de surfactante superficial y ecuación de adsorción-desorción, expresadas anteriormente.

Ecuaciones adimensionales:

Con el siguiente conjunto de variables adimensionales se logra identificar parámetros relevantes en el sistema:

$$t = t_d \omega, a = \frac{R}{R_0}, \eta = \frac{r}{R_0}, \varphi^s = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}. \quad (96)$$

Sustituyendo en las ecuaciones anteriores se tiene, en primera instancia para la ecuación de Rayleigh-Plesset:

$$a\ddot{a} + \frac{3}{2}\dot{a}^2 = \frac{P_{g0}}{\rho_l R_0^2 \omega^2} \left( \frac{1}{a} \right)^3 \left( 1 - \frac{(\gamma-1)R_0^2 \omega}{5\gamma\alpha_a a^2} \dot{a} \right) - \frac{4\mu}{\rho_l R_0^2 \omega a} \dot{a} - \frac{4k^s}{\rho_l R_0^3 \omega a^2} \dot{a} - \frac{2\sigma_0}{\rho_l R_0^3 \omega^2 a} \\ - \frac{2}{\rho_l R_0^3 \omega^2 a} \left[ R_G T \Gamma_\infty \left( \ln(1-\varphi^s) + \frac{K^*}{2} (\varphi^s)^2 \right) \right] - \left( \frac{P_{g0}}{\rho_l R_0^2 \omega^2} - \frac{2\sigma_0}{\rho_l R_0^3 \omega^2} \right) \left( 1 - \frac{P_A}{P_0} \cos \omega t \right). \quad (97)$$

Identificando los siguientes parámetros adimensionales:

$$\beta = \frac{P_{g0}}{\rho_l R_0^2 \omega^2}, We = \frac{2\sigma_0}{\rho_l R_0^3 \omega^2}, \eta_A = \frac{P_A}{P_0}, \bar{\varepsilon}^* = \frac{(\gamma-1)R_0^2 \omega}{5\gamma\alpha_a}, \delta = \frac{k^s}{\rho_l R_0^3 \omega}, \\ E_f = \frac{R_G T \Gamma_\infty}{\rho_l R_0^3 \omega^2}, Re = \frac{\rho_l R_0^2 \omega}{\mu}. \quad (98)$$

El número de elasticidad es diferente a la definición dada anteriormente por conveniencia, al igual que la aparición del término  $\bar{\varepsilon}^*$ . Se presenta finalmente la ecuación de Rayleigh-Plesset en su forma adimensional:

$$a\ddot{a} + \frac{3}{2}\dot{a}^2 = \beta \left( \frac{1}{a} \right)^3 \left( 1 - \bar{\varepsilon}^* \frac{\dot{a}}{a^2} \right) - \frac{4\dot{a}}{a Re} - \frac{4\delta}{a^2} \dot{a} - \frac{We}{a} \\ - \frac{2}{a} \left[ E_f \left( \ln(1-\varphi^s) + \frac{K^*}{2} (\varphi^s)^2 \right) \right] - (\beta - We)(1 - \eta_A \cos t). \quad (99)$$

Se procede a aplicar el método de perturbación asintótica refinado (RAP). Siguiendo a Zhang *et al.* (2014) y Nayfeh (1983) se busca explorar los subarmónicos producidos por una frecuencia fija  $\Omega \approx 2\omega_0$ . Es necesario aplicar una linealización del problema antes de proceder a la aplicación del método.

Para la ecuación de RP se introduce el siguiente cambio:

$$a = 1 + \varepsilon x, \quad \varepsilon \ll 1. \quad (100)$$

Y la ecuación de RP resulta:

$$\begin{aligned} \varepsilon \ddot{x} = & -\frac{3}{2} \varepsilon^2 \dot{x}^2 \left( 1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2 - (\varepsilon x)^3 \right) + \beta \left( 1 - 4\varepsilon x + 10(\varepsilon x)^2 - 20(\varepsilon x)^3 \right) \\ & - \beta \bar{\varepsilon}^* \varepsilon \dot{x} \left( 1 - 6\varepsilon x + 21(\varepsilon x)^2 - 56(\varepsilon x)^3 \right) - \frac{4}{\text{Re}} \varepsilon \dot{x} \left( 1 - 2\varepsilon x + 3(\varepsilon x)^2 - 4(\varepsilon x)^3 \right) \\ & - 4\delta \varepsilon \dot{x} \left( 1 - 3\varepsilon x + 6(\varepsilon x)^2 - 10(\varepsilon x)^3 \right) \\ & - \left( We + 2 \left[ E_f \left( \ln(1 - \varphi^s) + \frac{K^*}{2} (\varphi^s)^2 \right) \right] \right) \left( 1 - 2\varepsilon x + 3(\varepsilon x)^2 - 4(\varepsilon x)^3 \right) \\ & - \beta (1 - \eta_A \cos t) \left( 1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2 - (\varepsilon x)^3 \right) + We (1 - \eta_A \cos t) \left( 1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2 - (\varepsilon x)^3 \right). \end{aligned} \quad (101)$$

Mientras que para la ecuación de evolución de la concentración superficial se tiene (retomando la Ec. (92)):

$$\frac{d\phi^s}{d\tau} + \frac{2\dot{a}}{a} \phi^s = \frac{\beta^* (1 - \phi^s) - \alpha^* \phi^s \exp[-K\phi^s]}{\left( 1 + \beta^* (1 - \phi^s) \frac{\sqrt{\pi t}}{J\varepsilon^*} \right)}. \quad (102)$$

Si proponemos la siguiente expansión para  $\phi^s$  considerando que se trata de una variable que oscila ligeramente alrededor de su valor inicial  $\phi^s_0$ :

$$\phi^s = \phi^s_0 + \varepsilon y. \quad (103)$$

Se tiene para la Ec. (102) lo siguiente:

$$\varepsilon \dot{y} + 2\varepsilon \dot{x} (1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2 + \dots) (\phi^s_0 + \varepsilon y) = \frac{\beta^* (1 - \phi^s_0 - \varepsilon y) - \alpha^* (\phi^s_0 + \varepsilon y) \exp(-K(\phi^s_0 + \varepsilon y))}{\left(1 + \frac{\beta^* \sqrt{\pi t}}{J\varepsilon^*} (1 - \phi^s_0 - \varepsilon y)\right)}, \quad (104)$$

$$\varepsilon \dot{y} + 2\varepsilon \dot{x} (1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2 + O(\varepsilon^3)) (\phi^s_0 + \varepsilon y) = \left[ \begin{array}{l} \beta^* (1 - \phi^s_0 - \varepsilon y) \\ -\alpha^* (\phi^s_0 + \varepsilon y) e^{-K\phi^s_0} \left[ 1 - Ky\varepsilon + \frac{1}{2} K^2 y^2 \varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \right] \end{array} \right]^* \\ \left( \frac{1}{\left(1 + \frac{\beta^* \sqrt{\pi t}}{J\varepsilon^*} (1 - \phi^s_0)\right)} + \frac{\beta^* \varepsilon y \sqrt{\pi t}}{\left(-\beta^* \phi^s_0 \sqrt{\pi t} + J\varepsilon^* + \beta^* \sqrt{\pi t}\right) \left(1 + \frac{\beta^* \sqrt{\pi t}}{J\varepsilon^*} (1 - \phi^s_0)\right)} \right) \\ + \frac{\beta^{*2} \varepsilon^2 y^2 \pi t}{\left(-\beta^* \phi^s_0 \sqrt{\pi t} + J\varepsilon^* + \beta^* \sqrt{\pi t}\right)^2 \left(1 + \frac{\beta^* \sqrt{\pi t}}{J\varepsilon^*} (1 - \phi^s_0)\right)} + O(\varepsilon^3) \quad (105)$$

Se renombró a  $\tau$  como  $t$  para seguir con la nomenclatura de la ecuación de RP y no confundir con la variable  $\tau$  que se desprende del método RAP, así como  $\varepsilon^*$  es el espesor de la capa límite derivado del análisis por variable de semejanza de la ecuación de evolución de concentración superficial, diferente a  $\varepsilon$  en las expansiones para  $a$  y  $\phi^s$ .

Además, por simplificación, se efectúa el siguiente cambio de variable:

$$\beta_T^* = \frac{\beta^*}{J\varepsilon^*}. \quad (106)$$

Teniéndose:

$$\varepsilon \dot{y} + 2\varepsilon \dot{x} (1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2) (\phi^s_0 + \varepsilon y) = \left[ \begin{array}{l} \beta^* (1 - \phi^s_0 - \varepsilon y) \\ -\alpha^* (\phi^s_0 + \varepsilon y) e^{-K\phi^s_0} \left[ 1 - Ky\varepsilon + \frac{1}{2} K^2 y^2 \varepsilon^2 \right] \end{array} \right]^* \\ \left( \frac{1}{\left(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi^s_0)\right)} + \frac{\beta^* \varepsilon y \sqrt{\pi t}}{\left(-\beta^* \phi^s_0 \sqrt{\pi t} + J\varepsilon^* + \beta^* \sqrt{\pi t}\right) \left(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi^s_0)\right)} \right) \\ + \frac{\beta^{*2} \varepsilon^2 y^2 \pi t}{\left(-\beta^* \phi^s_0 \sqrt{\pi t} + J\varepsilon^* + \beta^* \sqrt{\pi t}\right)^2 \left(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi^s_0)\right)} + O(\varepsilon^3) \quad (107)$$

Mientras que para la linealización del logaritmo natural se tiene:

$$\ln(1 - \phi_0^s - \varepsilon y) \approx \ln(1 - \phi_0^s) - \frac{\varepsilon y}{1 - \phi_0^s} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2 y^2}{(-1 + \phi_0^s)(1 - \phi_0^s)} + O(\varepsilon^3). \quad (108)$$

Que debe llevarse a la ecuación de RP:

$$\begin{aligned} \varepsilon \ddot{x} = & -\frac{3}{2} \varepsilon^2 \dot{x}^2 (1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2 - (\varepsilon x)^3) + \beta (1 - 4\varepsilon x + 10(\varepsilon x)^2 - 20(\varepsilon x)^3) \\ & - \beta \bar{\varepsilon}^* \varepsilon \dot{x} (1 - 6\varepsilon x + 21(\varepsilon x)^2 - 56(\varepsilon x)^3) - \frac{4}{\text{Re}} \varepsilon \dot{x} (1 - 2\varepsilon x + 3(\varepsilon x)^2 - 4(\varepsilon x)^3) \\ & - 4\delta \varepsilon \dot{x} (1 - 3\varepsilon x + 6(\varepsilon x)^2 - 10(\varepsilon x)^3) \\ & - \left[ \text{We} + 2 \left[ E_f \left( \ln(1 - \psi_0^s) - \frac{\varepsilon y}{1 - \psi_0^s} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2 y^2}{(-1 + \psi_0^s)(1 - \psi_0^s)} + \frac{K\psi_0^{s2}}{2} + K\psi_0^s \varepsilon y \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{K\varepsilon^2 y^2}{2} + O(\varepsilon^3) \right] \right] * \\ & (1 - 2\varepsilon x + 3(\varepsilon x)^2 - 4(\varepsilon x)^3) - \beta (1 - \eta_A \cos t) (1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2 - (\varepsilon x)^3) \\ & + \text{We} (1 - \eta_A \cos t) (1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2 - (\varepsilon x)^3). \end{aligned} \quad (109)$$

Identificando los términos con  $x$  obtenemos la frecuencia natural  $\omega_0$ :

$$\begin{aligned} \ddot{x} + (3\beta - \text{We} - 4E_f \ln(1 - \psi_0^s) - 2E_f K\psi_0^{s2}) x = & \frac{1}{\varepsilon} \left[ -\frac{3}{2} \varepsilon^2 \dot{x}^2 (1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2 - (\varepsilon x)^3) \right] \\ & + \frac{1}{\varepsilon} \left[ \beta (1 + 10(\varepsilon x)^2 - 20(\varepsilon x)^3) - \beta \bar{\varepsilon}^* \varepsilon \dot{x} (1 - 6\varepsilon x + 21(\varepsilon x)^2 - 56(\varepsilon x)^3) \right] \\ & + \frac{1}{\varepsilon} \left[ -\frac{4}{\text{Re}} \varepsilon \dot{x} (1 - 2\varepsilon x + 3(\varepsilon x)^2 - 4(\varepsilon x)^3) - 4\delta \varepsilon \dot{x} (1 - 3\varepsilon x + 6(\varepsilon x)^2 - 10(\varepsilon x)^3) \right] \\ & + \frac{1}{\varepsilon} \left[ -\left( \text{We} + 2E_f \ln(1 - \psi_0^s) + \frac{2E_f K\psi_0^{s2}}{2} \right) (1 + 3(\varepsilon x)^2 - 4(\varepsilon x)^3) \right] \\ & + \frac{1}{\varepsilon} \left[ -\left( -\frac{2E_f \varepsilon y}{1 - \psi_0^s} + \frac{E\varepsilon^2 y^2}{(-1 + \psi_0^s)(1 - \psi_0^s)} + 2E_f K\psi_0^s \varepsilon y + E_f K\varepsilon^2 y^2 \right) (1 - 2\varepsilon x + 3(\varepsilon x)^2 - 4(\varepsilon x)^3) \right] \\ & - \frac{(\beta - \text{We})}{\varepsilon} (1 + (\varepsilon x)^2 - (\varepsilon x)^3) + \frac{(\beta - \text{We})}{\varepsilon} (1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2 - (\varepsilon x)^3) \eta_A \cos t. \end{aligned} \quad (110)$$

La frecuencia natural es entonces:  $\omega_0 = \sqrt{3\beta - We - 4E_f \ln(1 - \psi_0^s) - 2E_f K \psi_0^{s^2}}$ .  
 Para el análisis esta frecuencia natural debe tomar un parámetro pequeño de desincronización  $\bar{\sigma}$  (detuning parameter) tal que:

$$\omega_0^2 = \frac{\Omega^2}{4} + \varepsilon^p \bar{\sigma}. \quad (111)$$

Es también necesario re-escalar el tiempo como:

$$\tau = \varepsilon^q t, \quad (112)$$

donde  $q$  y  $p$  son números racionales positivos cuyo valor surge del desarrollo.

Tratando en primera instancia la ecuación de evolución de concentración superficial (Ec. (105)), se propone la solución en la variable  $y$ :

$$y(t) = \xi_1(\tau, \varepsilon) e^{i\frac{\Omega}{2}\tau} + \varepsilon \sum_{n=0, n \neq 1}^N \xi_n(\tau, \varepsilon) e^{i\frac{\Omega}{2}n\tau} + c.c., \quad (113)$$

donde  $c.c.$  engloba los términos complejos conjugados. La primer y segunda derivada son:

$$\frac{dy}{dt} = \left( \varepsilon^q \dot{\xi}_1 + i \frac{\Omega}{2} \xi_1 \right) e^{i\frac{\Omega}{2}\tau} + \varepsilon \sum_{n=0, n \neq 1}^N \left( \varepsilon^q \dot{\xi}_n + i \frac{\Omega}{2} n \xi_n \right) e^{i\frac{\Omega}{2}n\tau} + c.c., \quad (114)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 y}{dt^2} = & \left( \varepsilon^{2q} \ddot{\xi}_1 + \varepsilon^q i \Omega \dot{\xi}_1 - \left( \frac{\Omega}{2} \right)^2 \xi_1 \right) e^{i\frac{\Omega}{2}\tau} \\ & + \varepsilon \sum_{n=0, n \neq 1}^N \left( \varepsilon^{2q} \ddot{\xi}_n + \varepsilon^q i \Omega n \dot{\xi}_n - \left( \frac{\Omega n}{2} \right)^2 \xi_n \right) e^{i\frac{\Omega}{2}n\tau} + c.c. \end{aligned} \quad (115)$$

Aplicando el método en la ecuación de evolución de surfactante y reteniendo hasta la primera potencia de épsilon se tiene:

$$\begin{aligned}
& \varepsilon \left( \varepsilon^q \dot{\xi}_1 + i \frac{\Omega}{2} \xi_1 \right) e^{i \frac{\Omega}{2} t} + 2\varepsilon \left( \varepsilon^q \dot{\psi}_1 + i \frac{\Omega}{2} \psi_1 \right) e^{i \frac{\Omega}{2} t} \phi^s_0 = \\
& \left[ \beta^* - \beta^* \phi^s_0 - \beta^* \varepsilon \xi_1 e^{i \frac{\Omega}{2} t} - \alpha^* K^* \phi^s_0 - \alpha^* K^* \varepsilon \xi_1 e^{i \frac{\Omega}{2} t} + \alpha^* K^* \phi^s_0 K \varepsilon \xi_1 e^{i \frac{\Omega}{2} t} \right] * \\
& \left[ \frac{1}{(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi^s_0))} + \frac{\beta^* \varepsilon \xi_1 e^{i \frac{\Omega}{2} t} \sqrt{\pi t}}{(-\beta^* \phi^s_0 \sqrt{\pi t} + J \varepsilon^* + \beta^* \sqrt{\pi t})(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi^s_0))} \right] + \text{c.c.},
\end{aligned} \tag{116}$$

donde  $K^* = \exp(-K \phi^s_0)$ .

$$\begin{aligned}
& \varepsilon \left( \varepsilon^q \dot{\xi}_1 + i \frac{\Omega}{2} \xi_1 \right) e^{i \frac{\Omega}{2} t} + 2\varepsilon \left( \varepsilon^q \dot{\psi}_1 + i \frac{\Omega}{2} \psi_1 \right) e^{i \frac{\Omega}{2} t} \phi^s_0 = \\
& \left[ \frac{\beta^* - \beta^* \phi^s_0 - \beta^* \varepsilon \xi_1 e^{i \frac{\Omega}{2} t} - \alpha^* K^* \phi^s_0 - \alpha^* K^* \varepsilon \xi_1 e^{i \frac{\Omega}{2} t} + \alpha^* K^* \phi^s_0 K \varepsilon \xi_1 e^{i \frac{\Omega}{2} t}}{(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi^s_0))} \right. \\
& \left. + \frac{(\beta^* - \beta^* \phi^s_0 - \alpha^* K^* \phi^s_0) \beta^* \varepsilon \xi_1 e^{i \frac{\Omega}{2} t} \sqrt{\pi t}}{(-\beta^* \phi^s_0 \sqrt{\pi t} + J \varepsilon^* + \beta^* \sqrt{\pi t})(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi^s_0))} \right] + \text{c.c.}
\end{aligned} \tag{117}$$

Para el orden uno en épsilon y que resulta ser el de interés para el desarrollo posterior:

$$i \frac{\Omega}{2} \xi_1 + 2i \frac{\Omega}{2} \psi_1 \phi^s_0 = \xi_1 \left[ \frac{-\beta^* - \alpha^* K^* + \alpha^* K^* \phi^s_0 K}{(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi^s_0))} + \frac{(\beta^* - \beta^* \phi^s_0 - \alpha^* K^* \phi^s_0) \beta^* \sqrt{\pi t}}{(-\beta^* \phi^s_0 \sqrt{\pi t} + J \varepsilon^* + \beta^* \sqrt{\pi t})(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi^s_0))} \right], \tag{118}$$

$$\xi_1 = \frac{2\phi_0^s \psi_1 \left( -1 + \frac{2i}{\Omega} \left[ \frac{-\beta^* - \alpha^* K^* + \alpha^* K^* \phi_0^s K}{(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi_0^s))} + \frac{(\beta^* - \beta^* \phi_0^s - \alpha^* K^* \phi_0^s) \beta^* \sqrt{\pi t}}{(-\beta^* \phi_0^s \sqrt{\pi t} + J\varepsilon^* + \beta^* \sqrt{\pi t})(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi_0^s))} \right] \right)}{\left( 1 + \frac{4}{\Omega^2} \left[ \frac{-\beta^* - \alpha^* K^* + \alpha^* K^* \phi_0^s K}{(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi_0^s))} + \frac{(\beta^* - \beta^* \phi_0^s - \alpha^* K^* \phi_0^s) \beta^* \sqrt{\pi t}}{(-\beta^* \phi_0^s \sqrt{\pi t} + J\varepsilon^* + \beta^* \sqrt{\pi t})(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi_0^s))} \right]^2 \right)}, \quad (119)$$

Que se escribe como:

$$\xi_1 = \frac{2\phi_0^s \psi_1 \left( -1 + \frac{2i}{\Omega} B(t) \right)}{\left( 1 + \frac{4}{\Omega^2} B(t)^2 \right)}, \quad (120)$$

con

$$\xi_1^2 = \frac{4\phi_0^{s2} \psi_1^2 \left( 1 - \frac{4}{\Omega^2} B(t)^2 - \frac{4}{\Omega} B(t) i \right)}{\left( 1 + \frac{4}{\Omega^2} B(t)^2 \right)^2}, \quad (121)$$

donde:

$$B(t) = \frac{-\beta^* - \alpha^* K^* + \alpha^* K^* \phi_0^s K}{(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi_0^s))} + \frac{(\beta^* - \beta^* \phi_0^s - \alpha^* K^* \phi_0^s) \beta^* \sqrt{\pi t}}{(-\beta^* \phi_0^s \sqrt{\pi t} + J\varepsilon^* + \beta^* \sqrt{\pi t})(1 + \beta_T^* \sqrt{\pi t} (1 - \phi_0^s))} \quad (122)$$

Esta última expresión para la concentración superficial ( $\xi_1$ ) debe llevarse a la ecuación RP (Ec. (110)).

Mientras que para la ecuación de Rayleigh-Plesset se propone la solución:

$$x(t) = \psi_1(\tau, \varepsilon) e^{\frac{\Omega}{2}t} + \varepsilon \sum_{n=0, n \neq 1}^N \psi_n(\tau, \varepsilon) e^{\frac{\Omega}{2}nt} + \text{c.c.} \quad (123)$$

De manera similar a la ecuación de evolución de surfactante superficial se tiene:

$$\begin{aligned} \ddot{x} + (3\beta - We - 4E_f \ln(1 - \psi_0^s) - 2E_f K \psi_0^{s2})x &= \frac{1}{\varepsilon} \left[ -\frac{3}{2} \varepsilon^2 \dot{x}^2 (1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2) \right] \\ &+ \frac{1}{\varepsilon} \left[ \beta (1 + 10(\varepsilon x)^2) - \beta \bar{\varepsilon}^* \varepsilon \dot{x} (1 - 6\varepsilon x + 21(\varepsilon x)^2) \right] \\ &+ \frac{1}{\varepsilon} \left[ -\frac{4}{\text{Re}} \varepsilon \dot{x} (1 - 2\varepsilon x + 3(\varepsilon x)^2) - 4\delta \varepsilon \dot{x} (1 - 3\varepsilon x + 6(\varepsilon x)^2) \right] \\ &+ \frac{1}{\varepsilon} \left[ -\left( We + 2E_f \ln(1 - \psi_0^s) + \frac{2E_f K \psi_0^{s2}}{2} \right) (1 + 3(\varepsilon x)^2) \right] \\ &+ \frac{1}{\varepsilon} \left[ -\left( -\frac{2E_f \varepsilon y}{1 - \psi_0^s} + \frac{E_f \varepsilon^2 y^2}{(-1 + \psi_0^s)(1 - \psi_0^s)} + 2E_f K \psi_0^s \varepsilon y + E_f K \varepsilon^2 y^2 \right) (1 - 2\varepsilon x + 3(\varepsilon x)^2) \right] \\ &- \frac{(\beta - We)}{\varepsilon} (1 + (\varepsilon x)^2) + \frac{(\beta - We)}{\varepsilon} (1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2) \eta_A \cos t. \end{aligned} \quad (124)$$

Identificando los términos de orden  $O(\varepsilon^{-1})$  se tiene:

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \left( \frac{\Omega^2}{4} + \varepsilon^p \bar{\sigma} \right) x &= \left[ -\frac{3}{2} \varepsilon \dot{x}^2 (1 - \varepsilon x + (\varepsilon x)^2) \right] \\ &+ 10\beta \varepsilon x^2 - \beta \bar{\varepsilon}^* \dot{x} (1 - 6\varepsilon x + 21(\varepsilon x)^2) - \frac{4}{\text{Re}} \dot{x} (1 - 2\varepsilon x + 3(\varepsilon x)^2) - 4\delta \dot{x} (1 - 3\varepsilon x + 6(\varepsilon x)^2) \\ &- 3\varepsilon x^2 (We + 2E_f \ln(1 - \psi_0^s) + E_f K \psi_0^{s2}) \\ &+ \left( \frac{2E_f y}{1 - \psi_0^s} - \frac{E_f \varepsilon y^2}{(-1 + \psi_0^s)(1 - \psi_0^s)} - 2E_f K \psi_0^s y - E_f K \varepsilon y^2 \right) (1 - 2\varepsilon x + 3(\varepsilon x)^2) \\ &- (\beta - We)(\varepsilon x^2) + (\beta - We) \eta_A \cos \Omega t (-x + \varepsilon x^2) \\ &+ \frac{1}{\varepsilon} \left[ -2E_f \ln(1 - \psi_0^s) - \frac{2E_f K \psi_0^{s2}}{2} + (\beta - We) \eta_A \cos \Omega t \right]. \end{aligned} \quad (125)$$

Para evitar dichos términos, el término forzante  $(\beta - We) \eta_A$  debe tomar la siguiente escala  $(\beta - We) \eta_A = \varepsilon^2 f$ . Mientras que el valor de  $K$  se obtiene al igualar a cero el resto de términos.

$$-2E_f \ln(1-\psi_0^s) - E_f K \psi_0^{s2} = 0,$$

$$K = \frac{-2 \ln(1-\psi_0^s)}{\psi_0^{s2}}. \quad (126)$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \left( \frac{\Omega^2}{4} + \varepsilon^p \bar{\sigma} \right) x = & -\frac{3}{2} \varepsilon \dot{x}^2 + \frac{3}{2} \varepsilon^2 \dot{x}^2 x - \frac{3}{2} \varepsilon^3 \dot{x}^2 x^2 + 10\beta \varepsilon x^2 - \beta \bar{\varepsilon}^* \dot{x} + 6\beta \bar{\varepsilon}^* \varepsilon \dot{x} x \\ & - 21\beta \bar{\varepsilon}^* \varepsilon^2 \dot{x} x^2 - \frac{4}{\text{Re}} \dot{x} + \frac{8}{\text{Re}} \varepsilon \dot{x} x - \frac{12}{\text{Re}} \varepsilon^2 \dot{x} x^2 - 4\delta \dot{x} + 12\delta \varepsilon \dot{x} x - 24\delta \varepsilon^2 \dot{x} x^2 - 3\varepsilon x^2 We \\ & + \frac{2E_f y}{1-\psi_0^s} - \frac{E_f \varepsilon y^2}{(-1+\psi_0^s)(1-\psi_0^s)} - 2E_f K \psi_0^s y - E_f K \varepsilon y^2 - \frac{4E_f \varepsilon xy}{1-\psi_0^s} + \frac{2E_f \varepsilon^2 xy^2}{(-1+\psi_0^s)(1-\psi_0^s)} \\ & + 4E_f \varepsilon xy K \psi_0^s + 2E_f K \varepsilon^2 xy^2 + \frac{6E_f \varepsilon^2 x^2 y}{1-\psi_0^s} - \frac{3E_f \varepsilon^3 x^2 y^2}{(-1+\psi_0^s)(1-\psi_0^s)} - 6E_f K \psi_0^s \varepsilon^2 x^2 y - 3E_f K \varepsilon^3 x^2 y^2 \\ & - (\beta - We)(\varepsilon x^2) + \varepsilon f \cos \Omega t - \varepsilon^2 x f \cos \Omega t + \varepsilon^3 x^2 f \cos \Omega t \end{aligned} \quad (127)$$

Reteniendo términos de hasta orden  $O(\varepsilon^2)$  en la ecuación de Rayleigh-Plesset:

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \left( \frac{\Omega^2}{4} + \varepsilon^p \bar{\sigma} \right) x = & -\frac{3}{2} \varepsilon \dot{x}^2 + 10\beta \varepsilon x^2 - \beta \bar{\varepsilon}^* \dot{x} + 6\beta \bar{\varepsilon}^* \varepsilon \dot{x} x - \frac{4}{\text{Re}} \dot{x} + \frac{8}{\text{Re}} \varepsilon \dot{x} x \\ & - 4\delta \dot{x} + 12\delta \varepsilon \dot{x} x - 3\varepsilon x^2 We + \frac{2E_f}{1-\psi_0^s} y - \frac{\varepsilon E_f}{(-1+\psi_0^s)(1-\psi_0^s)} y^2 - 2E_f K \psi_0^s y \\ & - \varepsilon E_f K y^2 - \frac{4\varepsilon E_f}{1-\psi_0^s} xy + 4\varepsilon E_f K \psi_0^s xy - (\beta - We) \varepsilon x^2 + \varepsilon f \cos \Omega t. \end{aligned} \quad (128)$$

Además, asumimos que los términos en  $\bar{\varepsilon}^*$ ,  $\text{Re}^{-1}$ ,  $\delta$  y  $E_f$  son como máximo del orden  $\varepsilon^2$ , es decir,  $\bar{\varepsilon}^* \sim \text{Re}^{-1} \sim \delta \sim E_f \sim O(\varepsilon^2)$ , con lo que:

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \left( \frac{\Omega^2}{4} + \varepsilon^p \bar{\sigma} \right) x = & -\frac{3}{2} \varepsilon \dot{x}^2 + 10\beta \varepsilon x^2 - \varepsilon^2 \beta \bar{\varepsilon}^* \dot{x} + 6\varepsilon^3 \beta \bar{\varepsilon}^* \dot{x} x - \varepsilon^2 \frac{4}{\text{Re}} \dot{x} + \frac{8}{\text{Re}} \varepsilon^3 \dot{x} x \\ & - 4\varepsilon^2 \delta \dot{x} + 12\delta \varepsilon^3 \dot{x} x - 3\varepsilon x^2 We + \frac{2\varepsilon^2 E_f}{1-\psi_0^s} y - \frac{\varepsilon^3 E_f}{(-1+\psi_0^s)(1-\psi_0^s)} y^2 - 2\varepsilon^2 E_f K \psi_0^s y \\ & - \varepsilon^3 E_f K y^2 - \frac{4\varepsilon^3 E_f}{1-\psi_0^s} xy + 4\varepsilon^3 E_f K \psi_0^s xy - (\beta - We) \varepsilon x^2 + \varepsilon f \cos \Omega t. \end{aligned} \quad (129)$$

Al asumir que  $p = q = 2$ , la ecuación anterior se escribe:

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \left( \frac{\Omega^2}{4} + \varepsilon^2 \bar{\sigma} \right) x = & -\frac{3}{2} \varepsilon \dot{x}^2 + A \varepsilon x^2 + C \varepsilon^2 \dot{x} - \varepsilon^2 E^* y \\ + \left( -\frac{E_f}{(-1 + \varphi_0^s)(1 - \varphi_0^s)} - E_f K \right) & \varepsilon^3 y^2 - 2E^* \varepsilon^3 xy + \varepsilon f \cos \Omega t, \end{aligned} \quad (130)$$

Y finalmente (Zhang *et al.*, 2014):

$$\ddot{x} + \left( \frac{\Omega^2}{4} + \varepsilon^2 \bar{\sigma} \right) x = -\frac{3}{2} \varepsilon \dot{x}^2 + A \varepsilon x^2 + C \varepsilon^2 \dot{x} - \varepsilon^2 E^* y + \varepsilon f \cos \Omega t, \quad (131)$$

donde:

$$A = 9\beta - 2We, \quad (132)$$

$$C = -\left( \beta \varepsilon^* + \frac{4}{\text{Re}} + 4\delta \right), \quad (133)$$

$$E^* = 2E_f K \varphi_0^s - \frac{2E_f}{1 - \varphi_0^s}. \quad (134)$$

En esta última forma de la ecuación de RP deben sustituirse las siguientes expresiones de hasta orden  $O(\varepsilon)$ :

$$x = \psi_1 e^{i\frac{\Omega}{2}t} + \varepsilon \sum_{n=0, n \neq 1}^N \psi_n e^{i\frac{\Omega}{2}nt} + c.c., \quad (135)$$

$$\dot{x} = \left( \varepsilon^q \dot{\psi}_1 + i\frac{\Omega}{2} \psi_1 \right) e^{i\frac{\Omega}{2}t} + \varepsilon \sum_{n=0, n \neq 1}^N \left( \varepsilon^q \dot{\psi}_n + i\frac{\Omega}{2} n \psi_n \right) e^{i\frac{\Omega}{2}nt} + c.c., \quad (136)$$

$$\ddot{x} = e^{\frac{i\Omega t}{2}} \left( \varepsilon^{2q} \ddot{\psi}_1 + \varepsilon^q i\Omega \dot{\psi}_1 - \frac{\Omega^2}{4} \psi_1 \right) + \varepsilon \sum_{n=0, n \neq 1}^5 e^{\frac{in\Omega t}{2}} \left( \varepsilon^{2q} \ddot{\psi}_n + \varepsilon^q i\Omega n \dot{\psi}_n - \left( \frac{\Omega n}{2} \right)^2 \psi_n \right) + c.c., \quad (137)$$

$$\begin{aligned} x^2 = & 2\bar{\psi}_1 \psi_1 + \varepsilon^2 \left( \bar{\psi}_0^2 + \psi_0^2 + 2 \sum_{n=0, n \neq 1}^N \bar{\psi}_n \psi_n \right) + e^{\frac{i\Omega t}{2}} \left[ \begin{aligned} & \varepsilon \left( 2\bar{\psi}_0 \psi_1 + 2\psi_0 \bar{\psi}_1 + 2\bar{\psi}_1 \psi_2 \right) \\ & + 2\varepsilon^2 \sum_{n=2}^{N-1} \bar{\psi}_n \psi_{n+1} \end{aligned} \right] \\ & + e^{i\Omega t} \left[ \begin{aligned} & \psi_1^2 + 2\varepsilon \left( \bar{\psi}_1 \psi_3 \right) \\ & + 2\varepsilon^2 \left( \bar{\psi}_0 \psi_2 + \psi_0 \bar{\psi}_2 + \bar{\psi}_2 \psi_4 + \bar{\psi}_3 \psi_5 \right) \end{aligned} \right] + e^{\frac{3i\Omega t}{2}} \left[ \begin{aligned} & \varepsilon \left( 2\psi_1 \bar{\psi}_2 + 2\bar{\psi}_1 \psi_4 \right) \\ & + 2\varepsilon^2 \left( \bar{\psi}_0 \psi_3 + \psi_0 \bar{\psi}_3 + \bar{\psi}_2 \psi_5 \right) \end{aligned} \right] \\ & + e^{2i\Omega t} \left[ \begin{aligned} & \varepsilon \left( 2\psi_1 \psi_3 + 2\bar{\psi}_1 \psi_5 \right) \\ & + \varepsilon^2 \left( \psi_2^2 + 2\bar{\psi}_0 \psi_4 + 2\psi_0 \bar{\psi}_4 \right) \end{aligned} \right] + e^{\frac{5i\Omega t}{2}} \left[ \varepsilon \left( 2\psi_1 \psi_4 \right) + 2\varepsilon^2 \left( \psi_2 \psi_3 + \bar{\psi}_0 \psi_5 + \psi_0 \bar{\psi}_5 \right) \right] \\ & + c.c., \end{aligned} \quad (138)$$

$$\begin{aligned} \dot{x}^2 = & \frac{\Omega^2}{2} \bar{\psi}_1 \psi_1 + e^{\frac{i\Omega t}{2}} \left( \varepsilon \Omega^2 \bar{\psi}_1 \psi_2 \right) + e^{i\Omega t} \left( -\frac{\Omega^2}{4} \psi_1^2 + \frac{3}{2} \varepsilon \Omega^2 \bar{\psi}_1 \psi_3 \right) + \\ & + e^{\frac{3i\Omega t}{2}} \left( -\varepsilon \Omega^2 \psi_1 \psi_2 + 2\varepsilon \Omega^2 \bar{\psi}_1 \psi_4 \right) + e^{2i\Omega t} \left( -\frac{3\Omega^2}{2} \varepsilon \psi_1 \psi_3 + \frac{5}{2} \varepsilon \Omega^2 \bar{\psi}_1 \psi_5 \right) + \\ & + e^{\frac{5i\Omega t}{2}} \left( -2\varepsilon \Omega^2 \psi_1 \psi_4 \right) + c.c., \end{aligned} \quad (139)$$

$$\begin{aligned} \dot{x}x = & e^{\frac{i\Omega t}{2}} \left( \varepsilon \left( \frac{1}{2} i\Omega \bar{\psi}_0 \psi_1 + \frac{1}{2} i\Omega \psi_0 \bar{\psi}_1 + \frac{1}{2} i\Omega \bar{\psi}_1 \psi_2 \right) \right) + e^{i\Omega t} \left( \frac{1}{2} i\Omega \psi_1^2 + \varepsilon i\Omega \bar{\psi}_1 \psi_3 \right) \\ & + e^{\frac{3i\Omega t}{2}} \left( \varepsilon \left( \frac{3}{2} i\Omega \psi_1 \psi_2 + \frac{3}{2} i\Omega \bar{\psi}_1 \psi_4 \right) \right) + e^{2i\Omega t} \left( \varepsilon \left( 2i\Omega \psi_1 \psi_3 + 2i\Omega \bar{\psi}_1 \psi_5 \right) \right) \\ & + e^{\frac{5i\Omega t}{2}} \left( \varepsilon \left( \frac{5}{2} i\Omega \psi_1 \psi_4 \right) \right) + c.c., \end{aligned} \quad (140)$$

$$y = \xi_1 e^{\frac{i\Omega t}{2}}. \quad (141)$$

Y del análisis de la ecuación de transporte de surfactante se obtuvo previamente:

$$\xi_1 = \psi_1 B^*(t) \left( -1 + \frac{2i}{\Omega} B(t) \right), \quad (142)$$

y

$$\xi_1^2 = \psi_1^2 B^{*2}(t) \left( 1 - \frac{4}{\Omega^2} B(t)^2 - \frac{4}{\Omega} B(t)i \right), \quad (143)$$

donde:

$$B^*(t) = \frac{2\varphi_0^s}{1 + \frac{4}{\Omega^2} B^2(t)}. \quad (144)$$

Sustituyendo se tiene:

$$\ddot{x} + \left( \frac{\Omega^2}{4} + \varepsilon^2 \bar{\sigma} \right) x = -\frac{3}{2} \varepsilon \dot{x}^2 + A \varepsilon x^2 + C \varepsilon^2 \dot{x} - \varepsilon^2 E^* \xi_1 e^{i\frac{\Omega}{2}t} + \varepsilon \frac{f}{2} e^{i\frac{\Omega}{2}t} + c.c. \quad (145)$$

Y al organizar por armónicos ( $n$ ) y considerar el orden más bajo en  $\varepsilon$  para cada uno de ellos, se tiene:

$$n = 1$$

$$\begin{aligned} i\Omega \dot{\psi}_1 + \sigma \psi_1 + \frac{3}{2} \Omega^2 \bar{\psi}_1 \psi_2 - 2A(\bar{\psi}_0 \psi_1 + \psi_0 \bar{\psi}_1 + \bar{\psi}_1 \psi_2) - iC \frac{\Omega}{2} \psi_1 \\ + E^* B^* \left( -1 + \frac{2}{\Omega} B(t)i \right) \psi_1 = 0 \end{aligned} \quad (146)$$

$$n = 0$$

$$\frac{\Omega^2}{4} \psi_0 + \frac{3\Omega^2}{4} \bar{\psi}_1 \psi_1 - 2A \bar{\psi}_1 \psi_1 = 0 \quad (147)$$

$$n = 2$$

$$-\frac{3}{4} \Omega^2 \psi_2 - \frac{3}{8} \Omega^2 \psi_1^2 - A \psi_1^2 - \frac{1}{2} f = 0 \quad (148)$$

$$n = 3$$

$$-2\Omega^2\psi_3 = 0 \quad (149)$$

$$n = 4$$

$$-\frac{15}{4}\Omega^2\psi_4 = 0 \quad (150)$$

$$n = 5$$

$$-6\Omega^2\psi_5 = 0 \quad (151)$$

Donde se obtiene:

$$\psi_0 = \left(-3 + \frac{8}{\Omega^2}A\right)\bar{\psi}_1\psi_1, \quad (152)$$

$$\psi_2 = \left(-\frac{1}{2} - \frac{4}{3\Omega^2}A\right)\psi_1^2 - \frac{2}{3\Omega^2}f, \quad (153)$$

$$\psi_3, \psi_4, \psi_5 = 0. \quad (154)$$

Y sustituyendo en la ecuación para  $n = 1$ :

$$\dot{\psi}_1 = \frac{C}{2}\psi_1 - \frac{2E^*B^*}{\Omega^2}B(t)\psi_1 + i \left\{ \begin{array}{l} \frac{\bar{\sigma}}{\Omega}\psi_1 + \left(-\frac{3}{4}\Omega + \frac{11A}{\Omega} - \frac{88A^2}{3\Omega^3}\right)\bar{\psi}_1\psi_1^2 \\ + \left(-\frac{1}{\Omega} + \frac{4A}{3\Omega^3}\right)f\bar{\psi}_1 - \frac{E^*B^*}{\Omega}\psi_1 \end{array} \right\}, \quad (155)$$

Para obtener la solución de la curva de respuesta en frecuencia, debe considerarse la forma polar:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\rho(\tau)e^{i\theta(\tau)}. \quad (156)$$

Y al llevar a la ecuación de RP se tiene:

$$\dot{\rho} + i\dot{\theta}\rho = \frac{C}{2}\rho(\tau) - \frac{2E^*B^*}{\Omega^2}B(t)\rho(\tau) + i \left\{ \begin{aligned} & \left[ \frac{\bar{\sigma}}{\Omega}\rho(\tau) + \left( -\frac{3}{4}\Omega + \frac{11A}{\Omega} - \frac{88A^2}{3\Omega^3} \right) \frac{1}{4}\rho^3 \right. \\ & \left. + \left( -\frac{1}{\Omega} + \frac{4A}{3\Omega^3} \right) f\rho(\tau)(\cos(2\theta) - i\sin(2\theta)) - \frac{E^*B^*}{\Omega}\rho(\tau) \right] \end{aligned} \right\}. \quad (157)$$

Al separar la parte real y la parte imaginaria se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\dot{\rho} = \frac{C}{2}\rho(\tau) - \frac{2E^*B^*}{\Omega^2}B(t)\rho(\tau) + \left( -\frac{1}{\Omega} + \frac{4A}{3\Omega^3} \right) f\rho(\tau)\sin(2\theta) \quad (158)$$

$$\dot{\theta} = \frac{\bar{\sigma}}{\Omega} + \frac{H}{4}\rho^2 + \left( -\frac{1}{\Omega} + \frac{4A}{3\Omega^3} \right) f\cos(2\theta) - \frac{E^*B^*}{\Omega}, \quad (159)$$

donde:

$$H = -\frac{3}{4}\Omega + \frac{11}{\Omega}A - \frac{88}{3\Omega^3}A^2. \quad (160)$$

Al hacer las derivadas igual con cero para obtener la solución estacionaria, elevar al cuadrado y sumar las dos ecuaciones resultantes se tiene:

$$\left( \frac{1}{\Omega} - \frac{4A}{3\Omega^3} \right) f\sin(2\theta) = \frac{C}{2} - \frac{2E^*B^*}{\Omega^2}B(t), \quad (161)$$

$$\left( \frac{1}{\Omega} - \frac{4A}{3\Omega^3} \right) f\cos(2\theta) = \frac{\bar{\sigma}}{\Omega} + \frac{H}{4}\rho^2 - \frac{E^*B^*}{\Omega}, \quad (162)$$

$$\left( \frac{1}{\Omega} - \frac{4A}{3\Omega^3} \right)^2 f^2 = \left( \frac{C}{2} - \frac{2E^*B^*}{\Omega^2}B(t) \right)^2 + \left( \frac{\bar{\sigma}}{\Omega} + \frac{H}{4}\rho^2 \right)^2. \quad (163)$$

Despejando  $\rho^2$ :

$$\rho^2 = \frac{4 \left( -\frac{\bar{\sigma}}{\Omega} \pm \sqrt{\left( \frac{1}{\Omega} - \frac{4A}{3\Omega^3} \right)^2 f^2 - \left( \frac{C}{2} - \frac{2E^* B^*}{\Omega^2} B(t) \right)^2} \right)}{H}. \quad (164)$$

La ecuación anterior representa la curva de respuesta en frecuencia. Esta ecuación debe ser resuelta numéricamente y el principal interés recae en el rol que tienen los diferentes parámetros adimensionales presentes, dado que se pretende obtener a la amplitud,  $\rho$ , como función del parámetro de desincronización,  $\bar{\sigma}$ .

## Solución numérica

En la solución numérica se emplean las Ecs. (16), (22) y (47) cuando se trata con el límite asintótico  $Da \ll 1$ , y con la Ec. (92) cuando se trata del análisis para  $Pe \rightarrow \infty$  y mediante variable de semejanza. Dando un valor inicial para  $\psi^s(0)$  la ecuación de RP (16) y la ecuación de evolución de concentración superficial ((47) o (92) según sea el caso) se resuelven mediante el método de Runge-Kutta de 4° orden (RK4).

Para estimar  $\psi^s(\tau = 0)$  se puede utilizar el valor de la concentración en equilibrio, en ausencia de movimiento del fluido alrededor de la microburbuja, y con la concentración volumétrica igual a la concentración en la lejanía (condición de frontera) (Jin *et al.*, 2004; O'Brien *et al.*, 2013):

$$\psi_\infty = 1 = \frac{\psi_{eq}^s \exp[-K\psi_{eq}^s]}{P(1-\psi_{eq}^s)} \rightarrow \psi_{eq}^s \approx 1. \quad (165)$$

O tratar el caso de una microburbuja recién formada, con  $\psi^s(\tau = 0) = 0$ .

Para aplicar el método RK4 es necesario realizar un cambio de variable en la ecuación RP, para contar con un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden. Esto es:

---


$$\frac{dR_2}{d\tau} = -\frac{3 R_2^2}{2 R_1} + \frac{(\beta_A \cos \tau + \beta_0)}{R_1} + \frac{\beta}{R_1^{3\gamma+1}} - 4 \frac{R_2}{R_1^2 \text{Re}} - 4\delta \frac{R_2}{R_1^3} - \frac{We}{R_1^2} \left[ 1 + E \left( \ln(1 - \psi^s) + \frac{K}{2} (\psi^s)^2 \right) \right], \quad (166)$$

$$R_2 = \frac{dR_1}{d\tau}. \quad (167)$$



## Capítulo 3

### Resultados Numéricos

Se presentan los resultados más significativos de esta tesis. Se muestran gráficas para la evolución del radio, la concentración superficial de surfactante y la presión superficial como función de los parámetros relevantes identificados, derivados del estudio por análisis del número de Péclet  $Pe \gg 1$  y la variable de semejanza en primera instancia, y posteriormente para el límite asintótico  $\alpha^* \ll 1$  del parámetro de desorción.

En la Tabla 3.1 se listan los valores de los parámetros geométricos, físicos y adimensionales usados en las estimaciones numéricas. Además, también se listan los valores del surfactante no iónico -alquil poliglicol éter-,  $C_{12}E_8$ , (Álvarez *et. al.*, 2010). El radio inicial y los valores de presión son los usados en cavitación ultrasónica. Usamos  $\psi^s(0) = 0.5$ , un valor promedio entre el valor crítico  $\psi^s = 1$  y  $\psi^s = 0$ . La fase fluida es agua a temperatura de 310 K.

Las figuras que se presentan en este capítulo muestran la solución numérica para la ecuación de Rayleigh-Plesset (Ec. (16)), y la ecuación correspondiente según la sección que se trate. En primera instancia se presentan los resultados derivados del límite asintótico  $Pe \rightarrow \infty$  y el uso de la variable de semejanza (Ec. (92)). Posteriormente, se analizan los resultados para el límite asintótico  $Da \ll 1$  (transporte dominado por adsorción-desorción) en el orden cero (Ec. (47)), determinándose en ambas secciones el radio adimensional, la concentración superficial, así como la tensión superficial adimensional,  $\pi^*$  (Ec. (17)) variando los parámetros: concentración superficial inicial ( $\psi^s(\tau = 0)$ ),  $K$ ,  $E$ ,  $\partial$  y  $\beta_A$ .

Tabla 3.1: *Propiedades físicas y geométricas, así como los valores de los parámetros adimensionales usados en esta sección. Alvarez (2010).*

Parámetro	Valor	Unidades	Parámetro adimensional	Valor
$R_0$	1.00E-06	m	$\gamma$	1.4
$\omega=2\pi f$	1.88E+07	Hz	Re	18.85
$P_A$	4.00E+05	Pa	$\beta_A$	1.126
$P_0$	101.3E+3	Pa	$\beta_0$	0.285
$P_{G0}$	2.45E+05	Pa	$B_G$	0.689
$\rho_l$	1000	Kg m <sup>-3</sup>	E	0.1897
$\mu_l$	1.00E-03	Pa s	J	1.13E-03
$\sigma_0$	0.072	N m <sup>-1</sup>	We	0.405
D	4.00E-10	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Pe	4.7E+04
$K^s$	8.00E-08	N s m <sup>-1</sup>	$\delta$	4.244
$\beta$	5.6	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$\beta^*$	1.78E-09
$\alpha$	1.29E-05	s <sup>-1</sup>	$\alpha^*$	6.83E-13
$\Gamma_\infty$	5.3E-06	mol m <sup>-2</sup>	$\psi^{s_{eq}}$	0.99
$C_\infty$	0.006	mol m <sup>-3</sup>	P	2608.7

### Variable de semejanza

La Fig. 3.1 a) y b) muestra el comportamiento que tienen  $\psi$  y  $\frac{d\psi}{d\xi}$  con la coordenada adimensional  $\xi$ , respectivamente, cabe recordar que esto corresponde a una capa límite como se observa en el comportamiento asintótico que presentan ambas curvas. Para la concentración en la fase fluida la asíntota se presenta en  $\psi = 1$ , mientras que para su derivada el valor crítico es  $\frac{d\psi}{d\xi} = 0$ . Para bajos valores de  $\psi(0)$  el efecto de la capa límite es más notable.

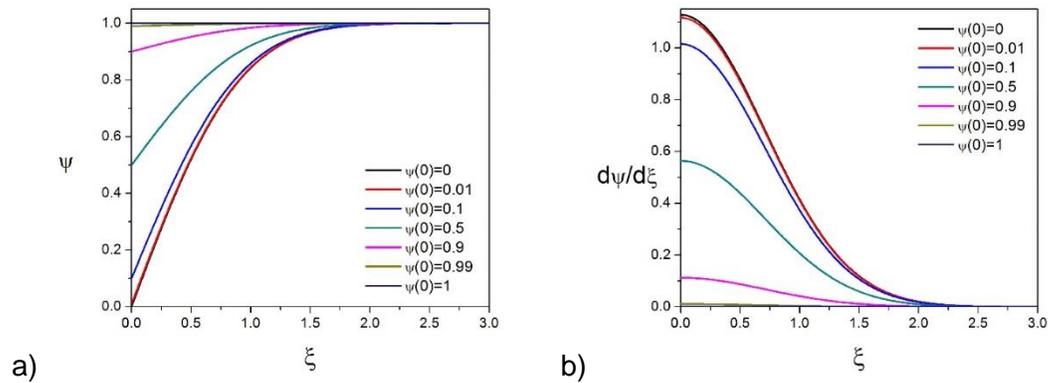


Figura 3.1: a) Distribución de la concentración de surfactante adimensional  $\psi$  como función de la coordenada adimensional  $\xi$ , para siete diferentes valores del parámetro adimensional  $\psi(0)$ , de acuerdo a la Ec. (88); b) Distribución de la derivada  $\frac{d\psi}{d\xi}$ , como función de la coordenada adimensional  $\xi$ , para siete diferentes valores del parámetro adimensional  $\psi(0)$ , de acuerdo a la Ec. (89).

La evolución del radio para múltiples concentraciones superficiales iniciales se muestra en la Fig. 3.2 a). El comportamiento general es oscilar alrededor de un radio de equilibrio,  $a$ , diferente a la condición inicial  $a_0 = 1$ , este puede estimarse fácilmente como el valor promedio después de algunos ciclos y se hace menor mientras  $\psi^s(0)$  aumenta, manteniendo la amplitud. Por otro lado, para las variables  $\psi^s$  y  $\pi^*$ , la amplitud se incrementa como puede observarse en la Figs. 3.2 b) y 3.2 c) respectivamente. El valor alrededor del cual  $\psi^s$  oscila es diferente también al valor con el que arranca, pero más cercano a este cuando  $\psi^s(0)$  es bajo, mientras que la presión superficial,  $\pi^*$ , tiene un comportamiento similar, mostrando la misma tendencia, dada la dependencia directa con esta variable.

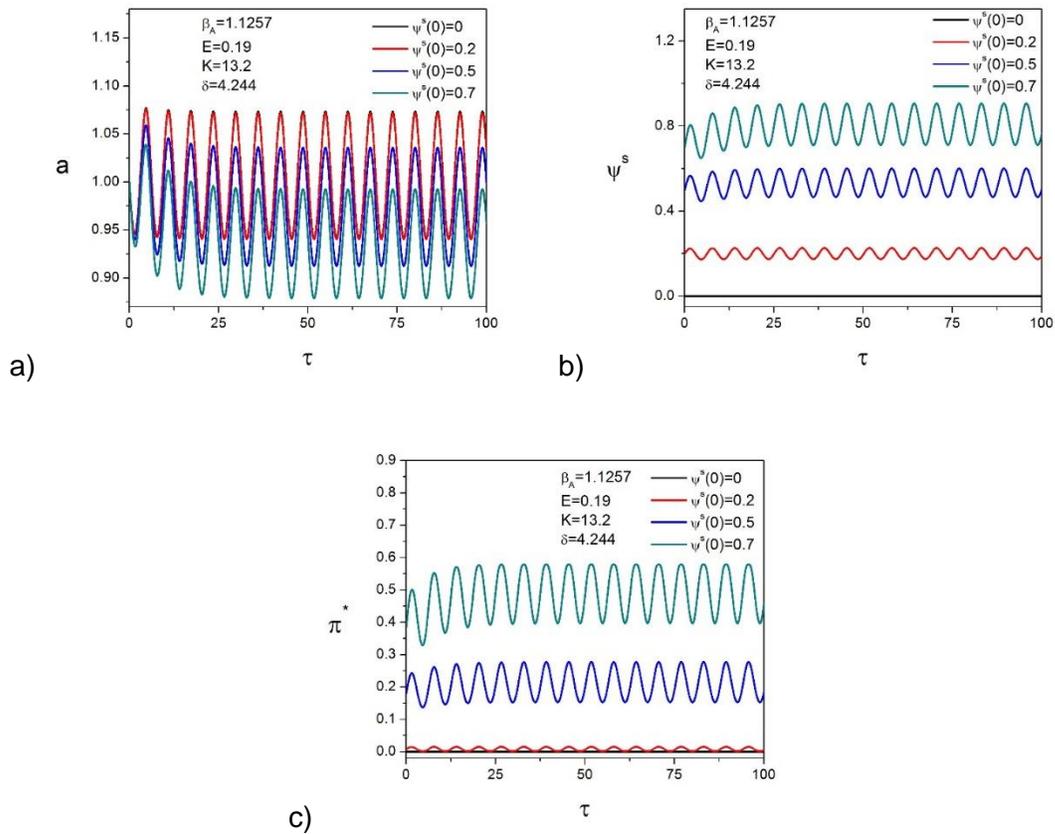


Figura 3.2: a) Radio adimensional,  $a$  ; b) Concentración superficial adimensional,  $\psi^s$ , y c) Presión superficial adimensional,  $\pi^*$ , como función del tiempo adimensional,  $\tau$ , para cuatro diferentes valores iniciales de la concentración superficial adimensional,  $\psi^s(0)$ .  $\beta_A = 1.1257$ ,  $E = 0.19$ ,  $K = 13.2$  y  $\delta = 4.244$ .

En la Fig. 3.3 a), b) y c), se grafican el radio adimensional, la concentración superficial y la presión superficial como funciones del módulo elástico,  $E$ , respectivamente. Con un valor alto de  $E$ , la amplitud del radio,  $a$ , es más baja. Al contrario  $\psi^s$  y  $\pi^*$  tiene un valor más alto y la amplitud se incrementa. El valor  $E = 5$  parece ser un valor crítico donde el radio cae a un valor constante menor al inicial y oscila con una amplitud baja. Para la concentración superficial, la oscilación ocurre debajo del límite crítico  $\psi^s = 1$ . Cuando  $E > 5$  se alcanza un valor de  $\psi^s \geq 1$ , para el cual la evolución de las variables no es posible; físicamente, no es probable para la microburbuja sostener este número de moléculas en su superficie y matemáticamente el modelo lo detecta. Debe notarse que el valor usado en este trabajo para el parámetro de elasticidad es  $E < 1$ , los otros valores son usados solamente para observar el comportamiento general que tienen las variables con la variación de este parámetro.

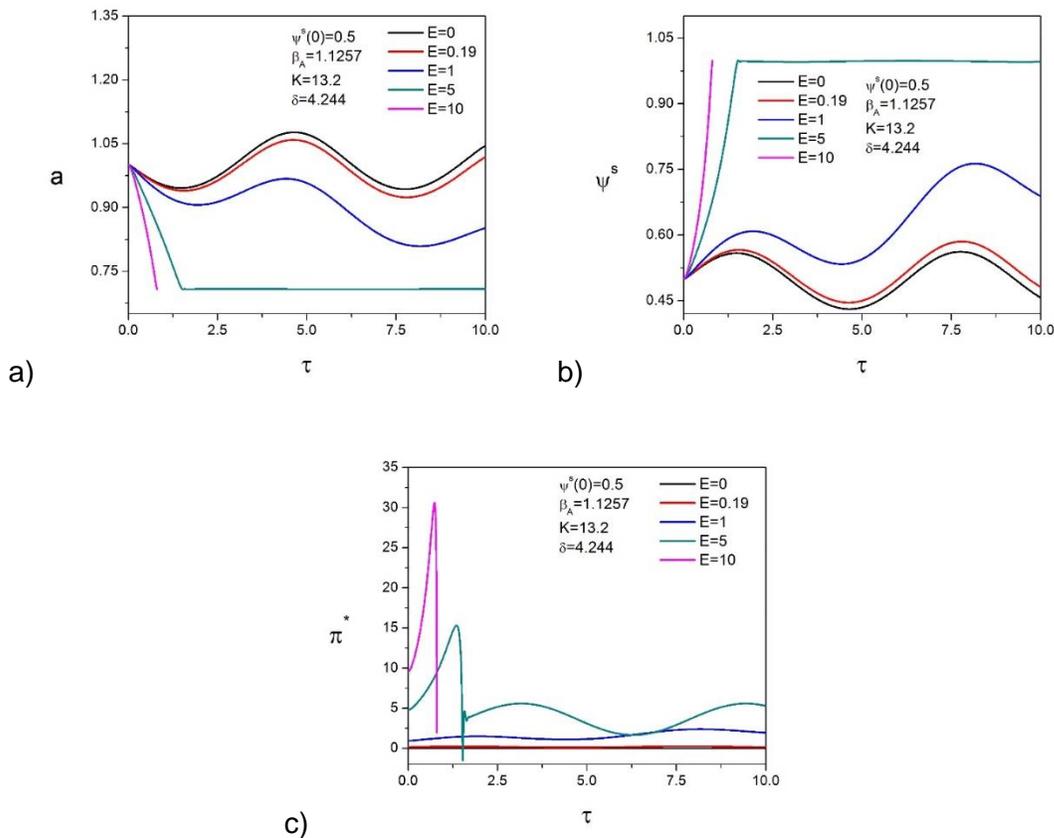


Figura 3.3: a) Radio adimensional,  $a$ ; b) Concentración superficial adimensional,  $\psi^s$ , y c) Presión superficial adimensional,  $\pi^*$ , contra el tiempo adimensional,  $\tau$ , para cinco diferentes valores del parámetro de elasticidad,  $E$ .  $\psi^s(0) = 0.5$ ,  $\beta_A = 1.1257$ ,  $K = 13.2$  y  $\delta = 4.244$ .

En la siguiente gráfica, seleccionamos tanto un valor negativo como uno positivo para el parámetro de interacción molecular,  $K$ , con el fin de observar la tendencia que

mostraban las variables dependientes. Con  $K > 0$ , el radio tiene un desplazamiento negativo, alcanzado valores bajos, mientras que la concentración superficial tiene un desplazamiento positivo, lo mismo ocurre para la presión superficial, como se ve en la Fig. 3.4 a) y b). Por otro lado, con  $K$  negativo el radio alcanza valores altos, mientras que con  $\psi^s$  sucede lo contrario. El intervalo de amplitud parece ser similar en todos los casos, entonces la interacción entre moléculas vecinas solo causa un desplazamiento en las curvas mostradas.

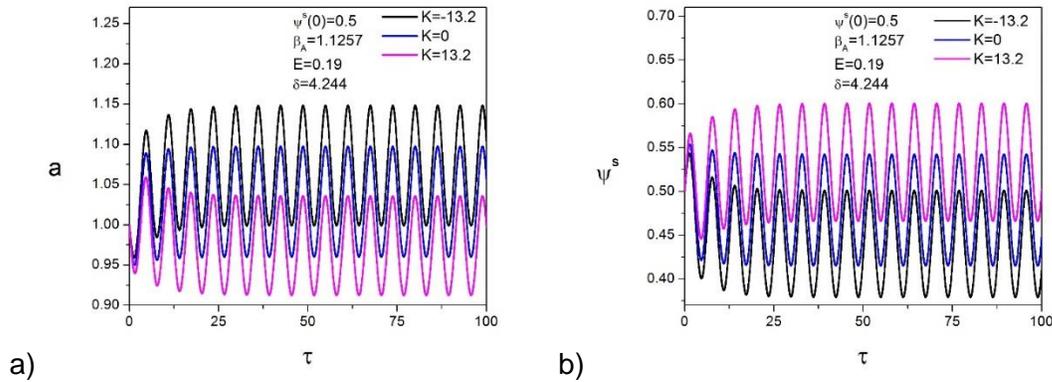


Figura 3.4: a) Radio adimensional,  $\alpha$  ; b) Concentración superficial adimensional,  $\psi^s$ , como función del tiempo adimensional,  $\tau$ , para tres diferentes valores del parámetro de interacción molecular,  $K$ .

$$\psi^s(0) = 0.5, \beta_A = 1.1257, E = 0.19 \text{ y } \delta = 4.244.$$

Cuando la viscosidad dimensional,  $\delta$ , cambia, se observa que, con un valor alto, la amplitud de  $a$  y  $\psi^s$  disminuye. Es importante notar que cuando  $\delta$  es pequeña, el radio alcanza su valor máximo, pero entonces cae y no se tienen más datos, lo mismo ocurre para la concentración superficial, donde se alcanza el límite  $\psi^s \rightarrow 1$ , y aun cuando se sigue graficando el resultado carece de sentido físico, esto se observa en la Fig. 3.5 a) y b),  $\delta = 1$  parece ser un valor crítico para este problema en particular, donde se involucra el transporte de surfactante y el resto de parámetros se fijan por la especie química analizada.

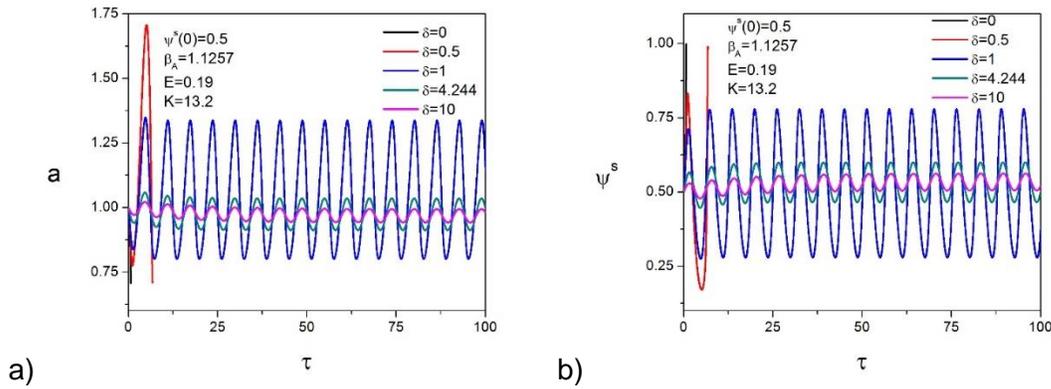


Figura 3.5: a) Radio adimensional,  $a$ , y b) Concentración superficial adimensional,  $\psi^s$ , contra el tiempo adimensional,  $\tau$ , para cinco diferentes valores de la viscosidad superficial dilatacional adimensional,  $\delta$ .  $\psi^s(0) = 0.5$ ,  $\beta_A = 1.1257$ ,  $E = 0.19$  y  $K = 13.2$ .

Para la amplitud de la presión de entrada,  $\beta_A$ , algo similar al caso anterior ocurre, excepto que, en este, valores altos del parámetro producen un radio mayor, como se observa en la Fig. 3.6 a), mientras que para la concentración superficial y la presión superficial se observan oscilaciones de mayor amplitud en la Fig. 3.6 b) y c), respectivamente. La implosión de la microburbuja sucede en el límite de  $\beta_A$  grande, en este caso en particular, para  $\beta_A = 10$  y mayores, la concentración superficial alcanza el valor crítico y el radio disminuye abruptamente.

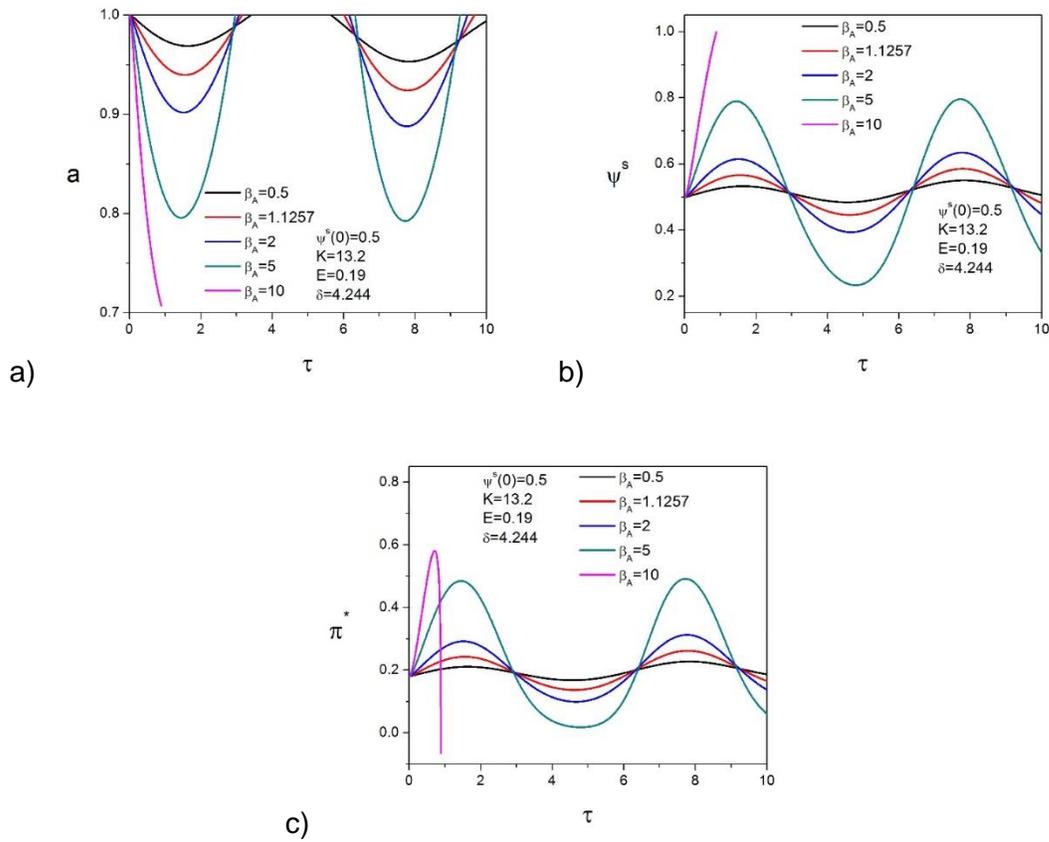


Figura 3.6: a) Radio adimensional,  $a$  ; b) Concentración superficial adimensional,  $\psi^s$ , y c) Presión superficial adimensional,  $\pi^*$ , contra el tiempo adimensional,  $\tau$ , para cinco diferentes valores de la presión de entrada adimensional,  $\beta_A$ .  $\psi^s(0) = 0.5$ ,  $K = 13.2$ ,  $E = 0.19$  y  $\delta = 4.244$ .

La siguiente figura muestra la tendencia que tienen el valor promedio del radio de la microburbuja ( $a_{mean}$ ) y la concentración superficial ( $\psi_{mean}^s$ ) con los parámetros relevantes mostrados anteriormente. Seleccionamos los valores “promedio”, dado que funcionan como buenos indicadores del comportamiento de las variables cuando la oscilación se vuelve periódica. En la Fig. 3.7 b), se observa un comportamiento lineal para  $a_{mean}$  y  $\psi_{mean}^s$ , disminuyendo el valor para el radio e incrementándose los valores para el promedio de la concentración superficial mientras  $K$  crece. La Fig. 3.7 d) muestra una tendencia creciente para  $a_{mean}$  con  $\beta_A$ , esto pasa debido a que la amplitud del ultrasonido es el forzante y con más potencia impuesta sobre el sistema, este tiene que responder con oscilaciones de mayor amplitud. Por otro lado, el valor promedio de la concentración superficial tiende a disminuir con  $\beta_A$  más grande. En las Figs. 3.7 c) y a),  $a_{mean}$  tiende a disminuir y alcanzar un valor asintótico para  $\delta$  y  $E$  altos, mientras que  $\psi_{mean}^s$  tiende a crecer con una valor asintótico de  $\psi_{mean}^s \approx 1$  para  $E$ , y alcanzar un valor ligeramente superior que el inicial para  $\delta$  mayores.

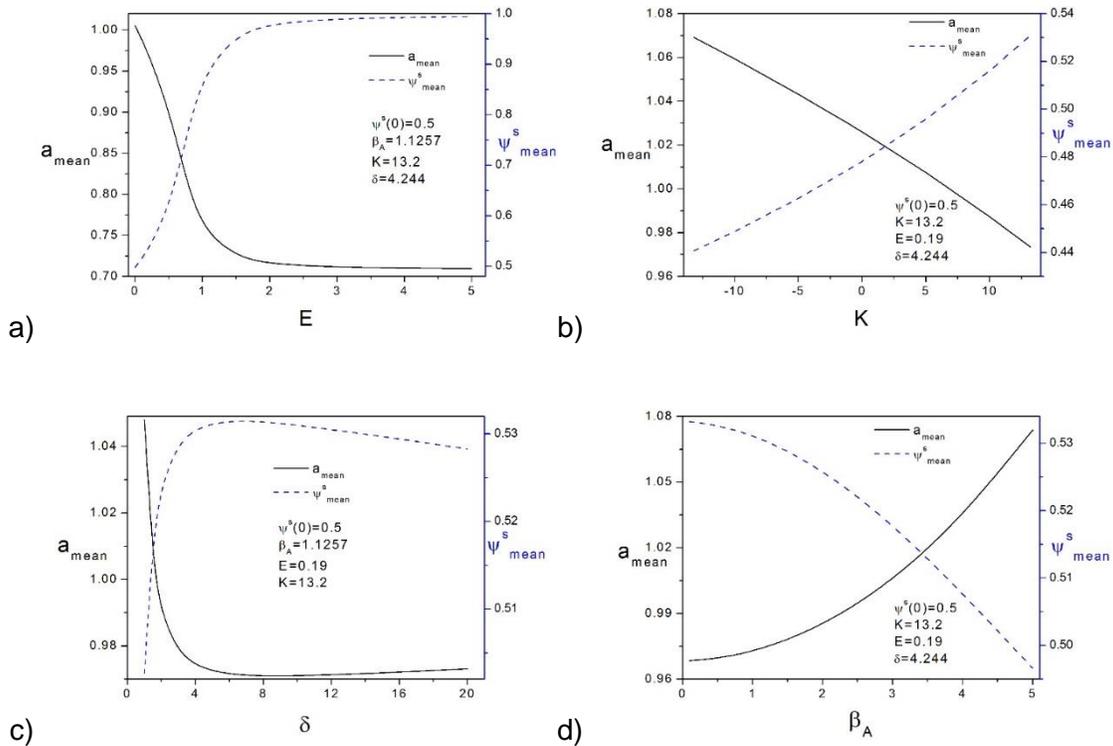


Figura 3.7: Valores promedio para el radio adimensional,  $a_{mean}$ , y la concentración superficial,  $\psi_{mean}^s$ , como funciones de: a) el parámetro de elasticidad,  $E$ ; b) del parámetro de interacción molecular,  $K$ ; c) la viscosidad superficial dilatacional del encapsulado,  $\delta$ , y d) la presión de entrada adimensional,  $\beta_A$ , para  $\psi^s(0) = 0.5$ . Los valores para el resto de los parámetros se indican en la figura.

La Fig. 3.8 a) muestra el comportamiento que tiene el radio promedio con respecto a la variación de la amplitud de entrada  $\beta_A$ , variando al mismo tiempo la concentración superficial inicial  $\psi^s(0)$ . Se observa una tendencia decreciente con respecto al aumento de este parámetro en cuanto a los valores máximos obtenidos, pero un comportamiento que rompe esta tendencia mientras nos acercamos al valor crítico  $\psi^s(0) \rightarrow 1$ . Esta figura funciona como un mapa de los límites esperados al mover simultáneamente éstos dos parámetros.

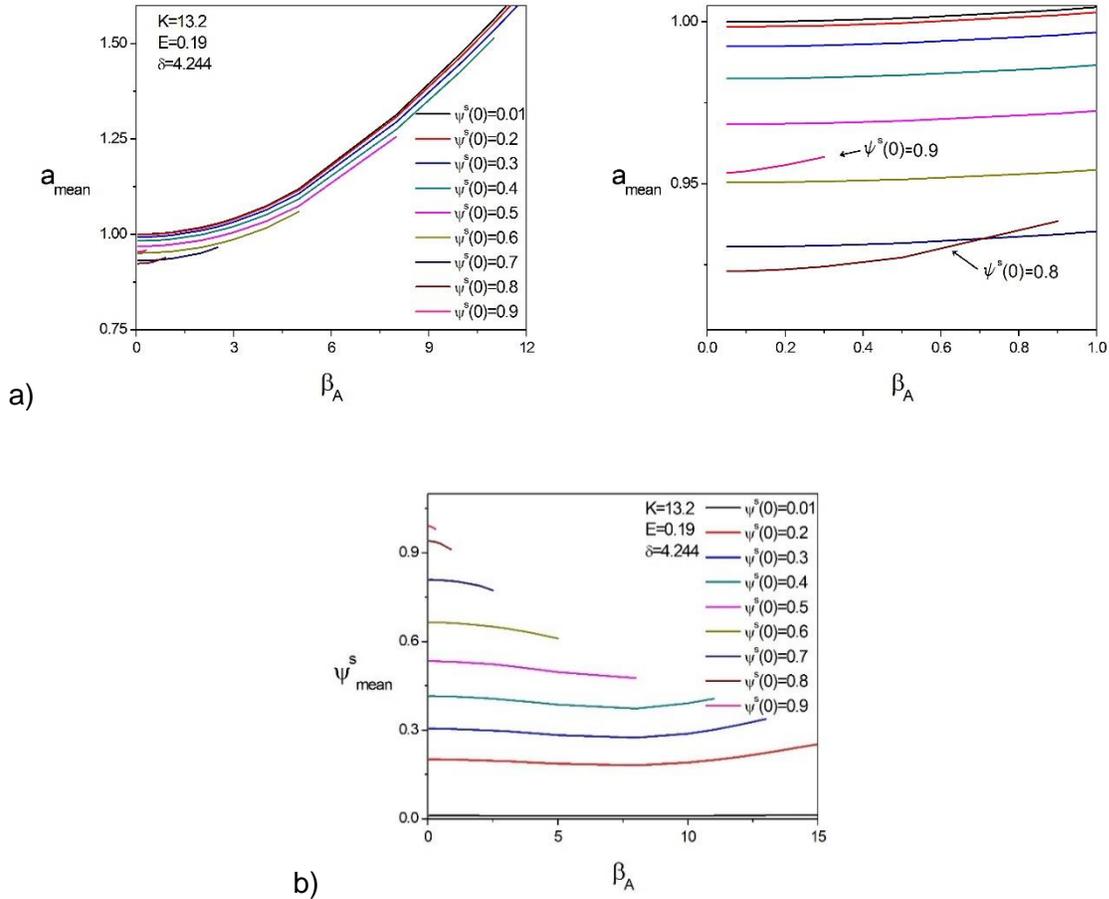


Figura 3.8: Valores promedio para: a) el radio adimensional,  $a_{mean}$ , y b) la concentración superficial,  $\psi^s_{mean}$ , como función de la presión de entrada adimensional,  $\beta_A$ , para diferentes valores de la concentración superficial inicial,  $\psi^s(0)$ .  $\delta = 4.244$ ,  $E = 0.19$  y  $K = 13.2$

---

Por otra parte, en la Fig. 3.8 b) observamos la tendencia de la concentración superficial media con respecto a la variación simultánea de ambos parámetros,  $\beta_A$  y  $\psi^s(0)$ . En este caso se observa una forma de media campana, la cual nos muestra que a mayor concentración superficial inicial, el rango de presión de entrada debe ser menor para poder obtener aún un resultado, dado que de nueva cuenta, nos acercamos al valor crítico antes mencionado.

### **Análisis de la respuesta en frecuencia**

En esta subsección, se grafican los resultados correspondientes a la Ec. (164) de respuesta en frecuencia. Se grafica a  $\rho$  como función del parámetro de desincronización,  $\bar{\sigma}$ , aunque en la práctica, resulta sencillo resolver a  $\bar{\sigma}$  como función de  $\rho$ , dado que el grado de la ecuación es menor. Además, se muestra la llamada curva de flexión (backbone), que muestra la tendencia de la curva.

La Fig. 3.9 a) muestra la variación con respecto a la entrada forzante  $f$ . El efecto que tiene este parámetro es aumentar el ancho de banda, sin modificar su dirección. En la Fig. 3.9 b) el número de Reynolds es el parámetro que varía. Se observa que el efecto que genera es aumentar el ancho de banda, aunque dicho efecto solo es apreciable para el primer cambio en orden de magnitud, después de ello, todas las curvas recaen en la misma trayectoria. En las siguientes figuras, la curva de flexión sí modifica su trayectoria, aunque la tendencia no es clara, ya que no sigue una evolución. La Fig. 3.9 c) muestra el cambio con el número de Weber. Hay un cambio en la orientación de la curva al pasar de  $We = 1$  a  $We = 2$ , pero la tendencia se revierte al tener el valor de  $We = 5$ , en donde la trayectoria se vuelve paralela al eje de las ordenadas, y además el ancho vuelve a disminuir. Caso similar a la variación con  $K$  que se muestra en la Fig. 3.9 d), salvo que con este parámetro el ancho sigue una tendencia creciente.

Finalmente, la Fig. 3.9 e) muestra la respuesta cuando el parámetro  $E$  se modifica. Dada la forma de la Ec. (164) y la competencia de algunos de los términos que involucran al mismo parámetro, se justifica que tanto el ancho de banda como la dirección de la curva de flexión no sigan la misma tendencia y aunque en primera instancia el ancho crece con el aumento en  $E$ , el último valor corresponde a una disminución en el ancho, con una aparente inclinación a orientarse paralela al eje de las ordenadas.

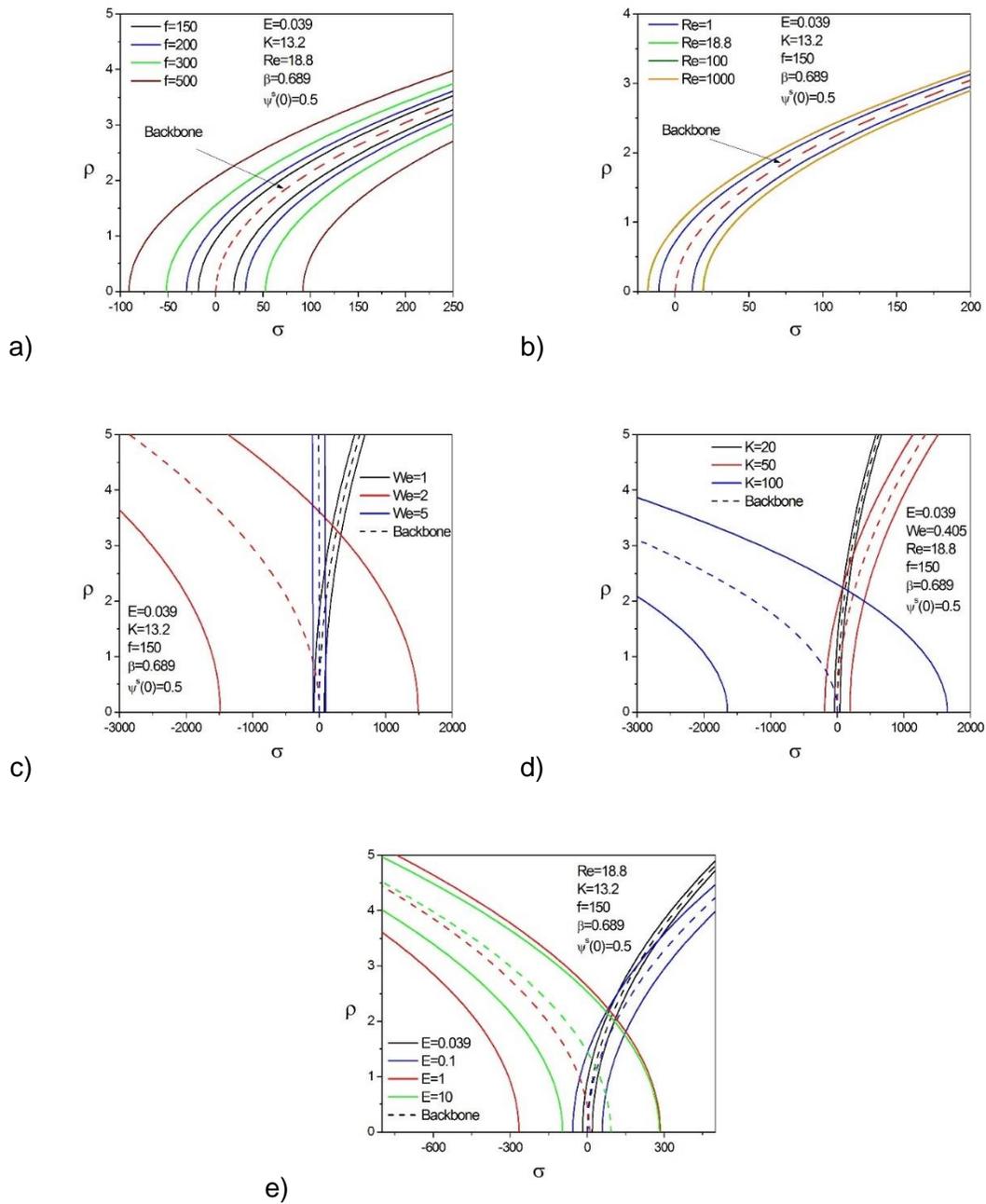


Figura 3.9: Respuesta en frecuencia y curva de flexión (backbone) como función de: a) el forzante,  $f$  ; b) el número de Reynolds,  $Re$  ; c) el número de Weber,  $We$  ; d) el parámetro de interacción molecular,  $K$  ; y e) el módulo elástico,  $E$  . Los valores de los parámetros usados son:  $K = 13.2$  ,  $E = 0.039$  ,  $Re = 18.8$  ,  $\beta = 0.689$  ,  $\varphi^s(0) = 0.5$  ,  $We = 0.405$  ,  $f = 150$  , y se indican en cada gráfica.

## Pulso gaussiano

Explorando otra forma de presión de entrada, que se acerque más a una señal reproducible experimentalmente se selecciona al pulso gaussiano, el cual tiene la forma de onda de una distribución gaussiana; es decir, una distribución que se asemeja a una curva de campana, cuya envolvente es una función gaussiana. En una gráfica de tiempo convencional de un pulso gaussiano, la ecuación produce solo la mitad derecha del pulso, mientras que la mitad izquierda es una imagen de espejo (Weik, 2000).

La forma más sencilla de reproducir este pulso es:

$$PG = \beta_A \exp(-0.05\pi\tau) \cos^2(\tau), \quad (168)$$

donde la envolvente es propiamente la función exponencial y su argumento y  $\beta_A$  la magnitud máxima de la amplitud; la función  $\cos^2(\tau)$  se utiliza para solo generar valores positivos de entrada. En la Fig. 3.10 se muestra la comparación entre la señal de entrada previamente usada y el pulso gaussiano.

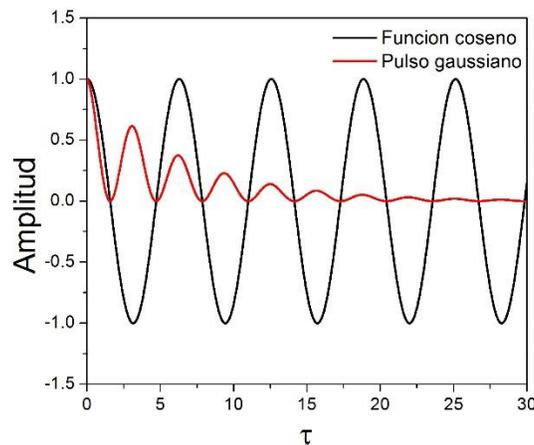


Figura 3.10: Comparación entre la función coseno y la función pulso gaussiano utilizadas como señal de entrada.

A continuación, se muestran las curvas variando la amplitud de entrada  $\beta_A$ . Con propósito de comparación se usan los mismos valores del resto de los parámetros. Al igual que ocurre para la señal coseno con los valores de alto orden para la presión de entrada, los valores para el radio, la concentración superficial y la presión superficial no se tienen más allá de algunos puntos, como se observa en las Figs. 3.11 a), b) y c) respectivamente. Esto se debe a que, dado que la amplitud máxima se alcanza en los tiempos iniciales, la concentración superficial alcanza su valor crítico  $\psi^s \rightarrow 1$ , y el modelo no reproduce el comportamiento.

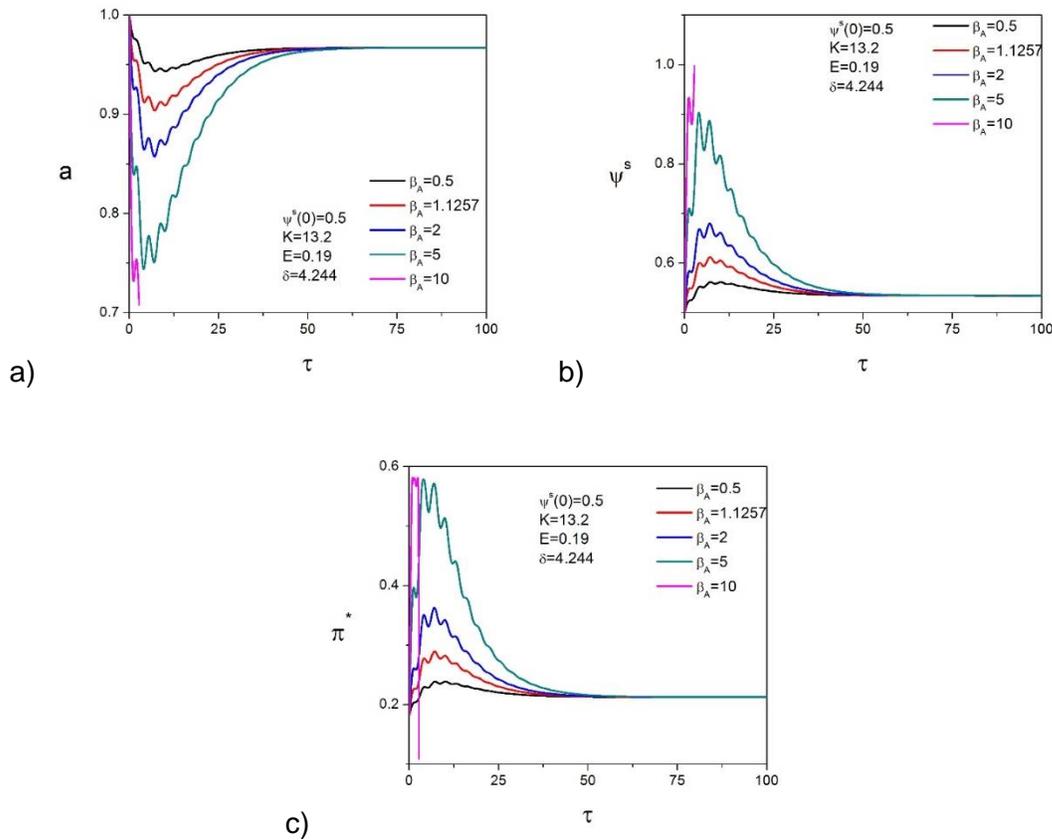


Figura 3.11: a) Radio adimensional,  $a$  ; b) Concentración superficial adimensional,  $\psi^s$ , y c) Presión superficial adimensional,  $\pi^*$ , contra el tiempo adimensional,  $\tau$ , para cinco diferentes valores de la presión de entrada adimensional,  $\beta_A$ , y usando como señal de entrada el pulso gaussiano.  $\psi^s(0) = 0.5$ ,  $K = 13.2$ ,  $E = 0.19$  y  $\delta = 4.244$ .

### Límite asintótico ( $Da \ll 1$ )

La siguiente figura corresponde a la solución simultánea de las Ecs. (16), (22) y (47), correspondiente al límite  $Da \ll 1$ . Las Figs. 3.12 a), b) y c) pueden compararse directamente con las Figs. 3.2 a), b) y c) respectivamente. Es clara la similitud entre ambas figuras para los valores indicados, por lo que se considera innecesario mostrar que ocurre con la variación del resto de los parámetros, esto se debe a que aunque el desarrollo analítico es diferente, cuando se trata el límite  $Pe \rightarrow \infty$  y se usa la variable de semejanza, los coeficientes de adsorción-desorción son  $\beta, \alpha \ll 1$ , y colapsan en los límites asintóticos desarrollados anteriormente, por lo que la solución para  $Pe \rightarrow \infty$  es general e incluye a los otros casos.

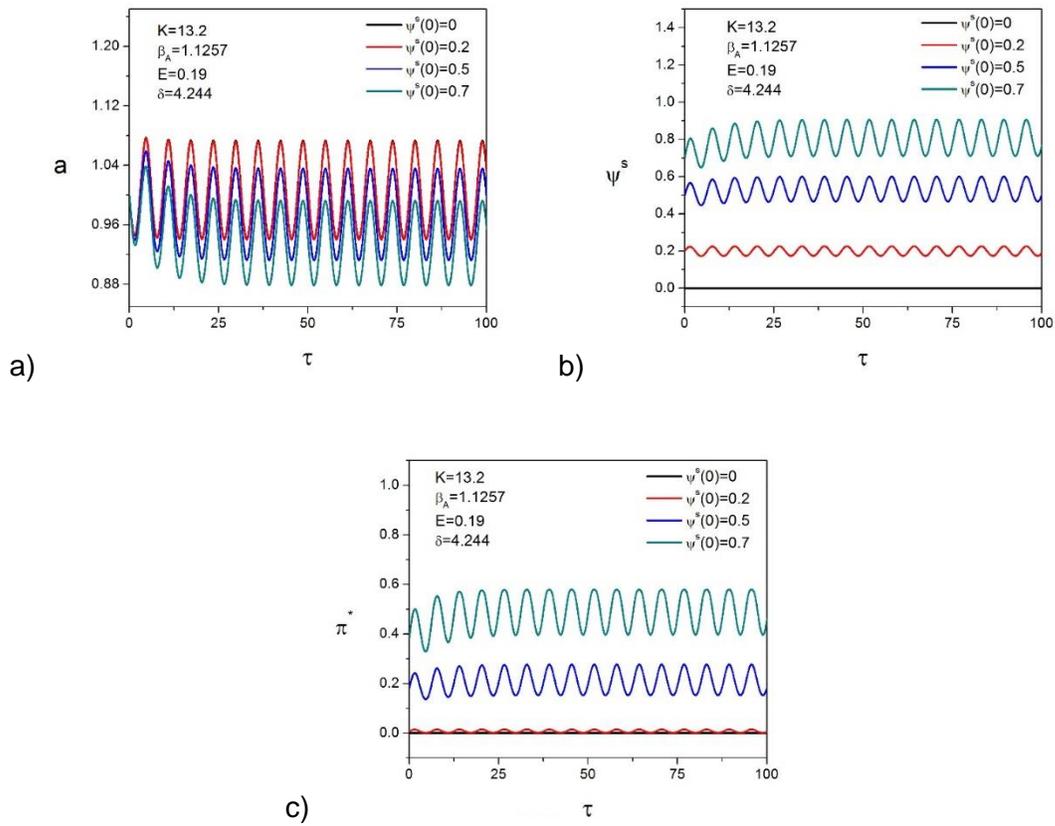


Figura 3.12: a) Radio adimensional,  $a$  ; b) Concentración superficial adimensional,  $\psi^s$ , y c) Presión superficial adimensional,  $\pi^*$ , como función del tiempo adimensional,  $\tau$ , para cuatro diferentes valores iniciales de la concentración superficial adimensional,  $\psi^s(0)$ .  $\beta_A = 1.1257$ ,  $E = 0.19$ ,  $K = 13.2$  y  $\delta = 4.244$ .



## Capítulo 4

### Conclusiones

Este capítulo está dedicado a resaltar los resultados de este trabajo. Se mencionan aspectos importantes a considerar en un trabajo futuro.

La concentración de un surfactante alrededor de una microburbuja es un aspecto importante cuando se trabaja con fluidos biológicos. Parámetros como la amplitud del ultrasonido, el módulo elástico y la viscosidad, tienen gran relevancia en la evolución del radio de la burbuja y, posteriormente, en el valor de concentración superficial a través del cambio en la tensión superficial que generan las moléculas de surfactante. Existe una fuerte relación entre estas dos variables. La amplitud y frecuencia ultrasónica son los parámetros en los que se tiene libertad de variar una vez que se establecen la especie química y el fluido de trabajo. Conocer la influencia de estos parámetros aporta una mejor comprensión de los fenómenos y su aplicación en áreas como la medicina o nuevas áreas de interés.

El método de similitud permite tener resultados numéricos rápidos cuando el número de Péclet es  $Pe \gg 1$  y existe una capa límite, aplicable en este caso dados los valores característicos del radio inicial, la frecuencia ultrasónica y el coeficiente de difusión aplicados a los agentes de contraste. La eliminación de la ecuación de convección-difusión a través del cambio de coordenadas resulta en un proceso de resolución fácil que solo involucra a la ecuación de RP y la ecuación de evolución de la concentración superficial, un sistema que se resuelve mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden y sin iteraciones como en otros trabajos. El modelo se podría aplicar a otro tipo de análisis como múltiples escalas o incluso considerando un material de capa no newtoniano, agregando simplemente una relación de esfuerzo-deformación. Este hecho, se observa en la sección dedicada al análisis de respuesta en frecuencia, donde el haber reducido el problema a dos ecuaciones diferenciales ordinarias, además de la bondad del propio método de perturbación (RAP), permitió un análisis simple, fácil de entender y con mayor libertad de exploración en trabajos posteriores.

El límite  $Pe \rightarrow \infty$  es general e incluye a los límites asintóticos  $Da \ll 1$  y  $\alpha^* \gg 1$  como casos particulares, por ello debe centrarse la atención en el desarrollo de este límite y el uso de la variable de semejanza como técnica para simplificar su estudio.

El modelo desarrollado, en comparación con otros tiene la ventaja de relacionar los aspectos químico, termodinámico e hidrodinámico del fenómeno de microburbujas controladas por campos acústicos. La especie surfactante queda representada por una concentración superficial inicial, las constantes de adsorción y desorción, su difusividad en el medio, su elasticidad y la interacción molecular. Estos dos últimos términos, además de la propia concentración superficial como función del tiempo y la ecuación de su evolución

modifican a la tensión superficial y se representan en la ecuación de Rayleigh-Plesset. Lo que contrasta con algunos de los modelos de mayor uso en la actualidad, donde la tensión superficial es función únicamente del radio de la burbuja y un único parámetro (conocido como elasticidad del encapsulado).

A partir del análisis por variable de semejanza y de respuesta en frecuencia, se concluye que el comportamiento de la microburbuja depende fuertemente de los parámetros ya mencionados y a través de los resultados numéricos se vislumbra su efecto.

Para emular las condiciones experimentales se realiza también el modelado con pulso acústico con perfil gaussiano, una función sencilla de implementar matemáticamente. Es una vía que puede explorarse aún más, y en este trabajo solo pretendimos incluir como una motivación para investigaciones posteriores.

En un trabajo futuro se considerarán otros aspectos importantes como la distribución de las moléculas surfactantes sobre la superficie, la cual lleva a estudios más profundos como el efecto Marangoni. La deformación de la pared del encapsulado, lo cual rompe con la simetría esférica y complica el estudio, al necesitar una forma de caracterizar en todo momento a la interfase. La difusión de otras sustancias desde y hacia el interior de la microburbuja, como el gas que llena la cavidad o que se encuentra disuelto en el líquido circundante. Además de considerar un conjunto de burbujas y no a una sola, ya que, en la práctica, se introduce una nube de burbujas durante el estudio por agentes de contraste.

# Apéndices

## A1 Derivación de la ecuación de Rayleigh-Plesset

Las ecuaciones gobernantes para un fluido newtoniano incompresible que se encuentra en flujo estacionario e isotérmico son la ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot v = 0. \quad (\text{A1. 1})$$

Y la ecuación de Navier-Stokes:

$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla) v \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 v. \quad (\text{A1. 2})$$

Es importante mencionar en este apartado que las fuerzas de cuerpo no están incluidas en la ecuación anterior debido a que la atracción gravitatoria puede despreciarse al considerar una longitud característica pequeña.

### A1.2 Condiciones de frontera

Para completar la representación matemática del surfactante se requiere incluir dos condiciones de frontera apropiadas en la superficie libre. La primera es de origen cinemático y establece que no existe transporte de masa a través de la interfase, lo cual se manifiesta así:

$$v \cdot n = 0 \quad (\text{A1. 3})$$

Y la segunda es la condición de frontera dinámica, esencial para relacionar las propiedades de la interfase a la tracción en cualquier lado de la superficie libre.

#### A1.2.1 Condición de frontera dinámica interfacial

Scriven (1960) estableció una formulación general de la condición de frontera dinámica interfacial bajo la consideración de que los coeficientes de la viscosidad superficial son constantes y está expresada de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 \gamma^s \frac{Dw}{Dt} - F = \nabla_s^* \sigma + (\kappa^s + \varepsilon^s) \nabla_s^* (\nabla_s^* \cdot w) + \\
 \varepsilon^s \left[ 2K(w - nn \cdot w) + n \times \nabla_s^* (n \cdot \nabla_s^* \times w) + 2(n \times \nabla_s^* n \times n) \cdot \nabla_s^* (n \cdot w) \right] + \\
 n \left[ 2H\sigma + 2H(\kappa^s + \varepsilon^s) \nabla_s^* \cdot w - 2\varepsilon^s (n \times \nabla_s^* n \times n) : \nabla_s^* w \right].
 \end{aligned} \tag{A1.4}$$

De la expresión anterior,  $\gamma^s$  representa la densidad superficial y  $F$  involucra las fuerzas externas actuando sobre la interfase mientras que  $w$  es la velocidad interfacial.  $\nabla_s^*$  es el operador gradiente,  $\kappa^s$  es el coeficiente de viscosidad dilatacional,  $\varepsilon^s$  es el coeficiente de viscosidad cortante (superficiales estos tres últimos),  $K$  y  $H$  son las curvaturas total y media respectivamente,  $\sigma$  es la tensión superficial y finalmente,  $n$  es el vector unitario normal a la superficie libre.

Para el caso particular de este trabajo de tesis y como ha quedado asentado anteriormente, se modeló la burbuja como una esfera de radio  $R$ , por lo que en lo posterior se expresa la Ec. (A1.4) en coordenadas esféricas, tal como denota la siguiente expresión:

$$r - R = 0. \tag{A1.5}$$

Por otra parte, el vector normal unitario  $n$  se define como:

$$n = \frac{\nabla F}{|\nabla F|}, \tag{A1.6}$$

$$n = \frac{\nabla(r - R)}{|\nabla(r - R)|} = \hat{e}_r + 0\hat{e}_\theta + 0\hat{e}_\phi. \tag{A1.7}$$

Desarrollando por separado los términos de la ecuación de Scriven:

Operador gradiente superficial ( $\nabla_s^*$ ):

$$\nabla_s^* = I_s \cdot \nabla, \tag{A1.8}$$

donde:

$$I_s = I - nn = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \tag{A1.9}$$

De esta forma:

$$\nabla_s^* = \left( 0, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \tag{A1.10}$$

$$\nabla_s^* \cdot \mathbf{w} = \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} \right), \quad (\text{A1. 11})$$

$$\nabla_s^* (\nabla_s^* \cdot \mathbf{w}) = \left\{ 0, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} \right) \right], \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[ \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} \right) \right] \right\}, \quad (\text{A1. 12})$$

$$\mathbf{w} - \mathbf{n} \mathbf{n} \cdot \mathbf{w} = (w_r, w_\theta, w_\phi) - \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} (w_r, w_\theta, w_\phi) = (0, w_\theta, w_\phi), \quad (\text{A1. 13})$$

$$\nabla_s^* \mathbf{n} = \left( 0, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{A1. 14})$$

$$(\mathbf{n} \times \nabla_s^* \mathbf{n} \times \mathbf{n}) \cdot \nabla_s^* (\mathbf{n} \cdot \mathbf{w}) = 0, \quad (\text{A1. 15})$$

$$\begin{aligned} \nabla_s^* \times \mathbf{w} &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \begin{vmatrix} e_r & r e_\theta & r \sin \theta e_\phi \\ 0 & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \phi} \\ w_r & r w_\theta & w_\phi r \sin \theta \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ e_r \left( \frac{\partial w_\theta r \sin \theta}{\partial \theta} - \frac{\partial r w_\theta}{\partial \phi} \right) + r e_\theta \frac{\partial w_r}{\partial \phi} - r \sin \theta e_\phi \frac{\partial w_r}{\partial \theta} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A1. 16})$$

Sustituyendo los términos anteriores en la ecuación de Scriven (A1.4) y tomando en cuenta tres simplificaciones que se pueden efectuar bajo las circunstancias de este caso:

- La densidad superficial es lo suficientemente pequeña para omitir los términos inerciales.
- La tensión superficial es constante.
- La fase gaseosa es no viscosa y no inercial (Giavedoni & Saita, 1992).

Por lo que la ecuación de Scriven se reduce a (Aris, 1962):

$$\begin{aligned} -\mathbf{F} &= (\kappa^s + \varepsilon^s) \left\{ 0, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} \right) \right], \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[ \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} \right) \right] \right\} \\ &+ \varepsilon^s \left( 0, 2Kw_\theta + \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[ \frac{1}{R \sin \theta} \left( \frac{\partial w_\theta}{\partial \phi} - \frac{\partial \sin \theta w_\phi}{\partial \theta} \right) \right], 2Kw_\phi - \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \frac{1}{R \sin \theta} \left( \frac{\partial w_\theta}{\partial \phi} - \frac{\partial \sin \theta w_\phi}{\partial \theta} \right) \right] \right) \\ &+ \mathbf{n} \left[ 2H\sigma + 2H(\kappa^s + \varepsilon^s) \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A1. 17})$$

Se sabe que, en un sistema de coordenadas esférico,  $H = -\frac{1}{R}$  y  $K = \frac{1}{R^2}$ , mientras que las ecuaciones que resultan de la expresión anterior para una superficie de radio  $R$  constante son:

$$-F_r = -\frac{2\sigma}{R} - \frac{2\kappa^s}{R} \left\{ \frac{1}{R \sin \theta} \left( \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} \right) \right\}, \quad (\text{A1. 18})$$

$$-F_\theta = \frac{1}{R} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} + (\kappa^s + \varepsilon^s) \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \frac{1}{R \sin \theta} \left( \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} \right) \right\} + \varepsilon^s \left[ \frac{2w_\theta}{R^2} + \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left\{ \frac{1}{R \sin \theta} \left[ \frac{\partial w_\theta}{\partial \phi} - \frac{\partial \sin \theta w_\phi}{\partial \theta} \right] \right\} \right], \quad (\text{A1. 19})$$

$$-F_\phi = \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial \sigma}{\partial \phi} + \frac{\kappa^s + \varepsilon^s}{R \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left\{ \frac{1}{R \sin \theta} \left( \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} \right) \right\} + \varepsilon^s \left[ \frac{2w_\phi}{R^2} - \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \frac{1}{R \sin \theta} \left( \frac{\partial w_\theta}{\partial \phi} - \frac{\partial \sin \theta w_\phi}{\partial \theta} \right) \right\} \right]. \quad (\text{A1. 20})$$

La simetría esférica de la burbuja simplifica en gran medida la dinámica, ya que también permite descartar la viscosidad cortante superficial. Por otro lado, el término viscoso (dilatacional) se explica al apreciar que la burbuja se dilata con una velocidad:

$$A^{-1} \frac{dA}{dt} = \frac{2\dot{R}}{R}, \quad (\text{A1. 21})$$

$$\nabla_s^* \cdot w = \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} \right), \quad (\text{A1. 22})$$

$$A^{-1} \frac{dA}{dt} = \nabla_s^* \cdot w, \quad (\text{A1. 23})$$

$$A^{-1} \frac{dA}{dt} = \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} \right), \quad (\text{A1. 24})$$

donde  $A = 4\pi R^2$ . Finalmente:

$$\frac{2\dot{R}}{R} = \frac{1}{r \sin \theta} \left( \frac{\partial w_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial \sin \theta w_\theta}{\partial \theta} \right). \quad (\text{A1. 25})$$

Por consiguiente y asumiendo que la velocidad es únicamente radial, la ecuación de Scriven se reduce a:

$$F_\theta = F_\phi = 0, \quad (\text{A1. 26})$$

$$F_r = \frac{2\sigma}{R} + \frac{4\kappa^s \dot{R}}{R^2}. \quad (\text{A1. 27})$$

El balance de fuerzas en la interfase complementa el conjunto de condiciones de frontera de este problema. La versión de la condición de frontera dinámica que es empleada con más frecuencia se recupera al despreciar la viscosidad superficial (Giavedoni & Saita, 1992).

### A1.3 Modelo modificado de Rayleigh-Plesset con término debido al surfactante.

Ecuación de Navier-Stokes en coordenadas esféricas para la coordenada  $r$ :

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} v_r + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} - \frac{v_\theta^2 + v_\phi^2}{r} \right) = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \sin \theta \sigma_{rr}) + \frac{\partial}{\partial \theta} (r \sin \theta \sigma_{\theta r}) + \frac{\partial}{\partial \phi} (r \sigma_{\phi r}) \right] - \frac{\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi}}{r} \quad (\text{A1. 28})$$

Asumiendo que la velocidad es únicamente radial:

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} v_r + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \sin \theta \sigma_{rr}) \right] - \frac{\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi}}{r}, \quad (\text{A1. 29})$$

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} v_r + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) = \frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{2\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\phi\phi}}{r}, \quad (\text{A1. 30})$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi}, \quad (\text{A1. 31})$$

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} v_r + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) = \frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{2(\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta})}{r}. \quad (\text{A1. 32})$$

Integrando la ecuación anterior desde  $r = R$  hasta  $r = \infty$  y considerando  $v_r = \frac{R^2 \dot{R}}{r^2}$  (resultado obtenido a partir de la ecuación de continuidad):

$$\rho \left( R\ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \right) = (\sigma_{rr})_{r \rightarrow \infty} - (\sigma_{rr})_{r=R} + 2 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} dr. \quad (\text{A1. 33})$$

Sustituyendo  $\sigma_{rr}$  de la relación  $\sigma - \varepsilon$  establecida en la ecuación  $\sigma_{rr} = -p + 2\mu \frac{\delta u}{\delta r}$ , se tiene:

$$\rho \left( R\ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \right) = -p_\infty + \left( 2\mu \frac{\partial v_r}{\partial r} \right)_{r \rightarrow \infty} + p_R - \left( 2\mu \frac{\partial v_r}{\partial r} \right)_{r=R} + 2 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} dr, \quad (\text{A1. 34})$$

$$\rho \left( R\ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \right) = p_R - p_\infty + \left( 2\mu \frac{\partial v_r}{\partial r} \right)_{r=R} + 2 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} dr, \quad (\text{A1. 35})$$

$$\rho \left( R\ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \right) = p_R - p_\infty + \frac{4\mu \dot{R}}{R} + 2 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} dr. \quad (\text{A1. 36})$$

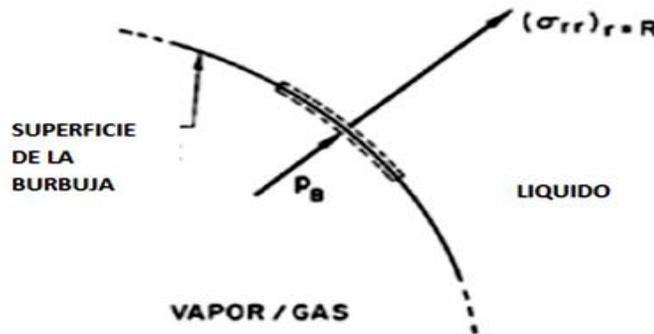


Fig. A1.1.- Brennen, (1995). Segmento de la superficie de una burbuja esférica.

La fuerza neta sobre la interfase en la dirección radial por unidad de área es:

$$(\sigma_{rr})_{r=R} + p_B - F_r = 0. \quad (A1.37)$$

Reemplazando  $F_r$  de la ecuación anterior por lo obtenido en la ecuación de Scriven expresado en (A1.27) resulta:

$$(\sigma_{rr})_{r=R} + p_B - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\kappa^s \dot{R}}{R^2} = 0. \quad (A1.38)$$

Sustituyendo  $\sigma_{rr}$ :

$$-p_{r=R} + 2\mu \left( -\frac{2\dot{R}}{R} \right) - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\kappa^s \dot{R}}{R^2} + p_B = 0. \quad (A1.39)$$

Asimismo, la fuerza por unidad de área es:

$$p_B - p_R - \frac{4\mu}{R} \frac{dR}{dt} - \frac{4\kappa^s \dot{R}}{R^2} - \frac{2\sigma}{R} = 0. \quad (A1.40)$$

Despejando  $p_R$ :

$$p_R = p_B - \frac{4\mu}{R} \frac{dR}{dt} - \frac{4\kappa^s \dot{R}}{R^2} - \frac{2\sigma}{R}. \quad (A1.41)$$

Sustituyendo (A1.2.14) en la ecuación (A1.2.9):

$$\rho \left( R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = p_B - \frac{4\mu\dot{R}}{R} - \frac{4\kappa^s \dot{R}}{R^2} - \frac{2\sigma}{R} - p_\infty + \frac{4\mu\dot{R}}{R} + 2 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} dr. \quad (A1.42)$$

Simplificando se obtiene:

$$\rho \left( R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 \right) = p_g - p_\infty - \frac{4\kappa^s \dot{R}}{R^2} - \frac{2\sigma}{R} + 2 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} dr, \quad (A1.43)$$

$\rho$  representa la densidad del líquido viscoelástico,  $R$  el radio de la burbuja,  $p_B$ ,  $p_\infty$  y  $p_V$  son la presión del gas al interior de la burbuja, el campo de presión acústica ubicado lejos de la cápsula establecido por  $p_\infty = p_0 - p_A \sin \omega t$  y la presión de vapor respectivamente, siendo esta última despreciable al tener un valor pequeño comparado con las otras presiones. De esta última ecuación,  $p_0$  y  $p_A$  son la presión de equilibrio inicial y la amplitud de la presión acústica, respectivamente. Mientras que  $\omega$  representa la frecuencia angular forzada del campo acústico externo y está conectada con la frecuencia acústica  $f$  a través de la relación  $\omega = 2\pi f$ , donde las unidades de  $\omega$  y  $f$  son  $\left[ \frac{rad}{s} \right]$  y  $[Hz]$ , correspondientemente; finalmente  $\sigma$  es el coeficiente de tensión superficial.

Reconociendo:

$$\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi} = 0, \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi}, \quad (A1.44)$$

$$2 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} dr = 3 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr}}{r} dr, \quad (\text{A1. 45})$$

Y que el esfuerzo viscoso en el líquido circundante cuando este es un fluido newtoniano está dado por:

$$3 \int_R^\infty \frac{\sigma_{rr}}{r} dr = 3 \int_R^\infty \frac{\mu_L}{r} \frac{\partial u}{\partial r} dr = -12\mu_L \dot{R} R^2 \int_R^\infty \frac{1}{r^4} dr = -\frac{4\mu_L \dot{R}}{R}. \quad (\text{A1. 46})$$

Se obtiene la expresión final:

$$\rho_L \left( R\ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 \right) + p_0 - p_A \sin \omega t - p_{G0} \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} + \frac{4\mu_L \dot{R}}{R} + \frac{4\dot{R}k^s}{R^2} + \frac{2\sigma(t)}{R} = 0. \quad (\text{A1. 47})$$

Donde  $\kappa^s$  representa el coeficiente de viscosidad dilatacional superficial.

## A2 Termodinámica de superficies

Existen dos aproximaciones diferentes a la termodinámica de los sistemas cuyos efectos superficiales son significativos. La primera corresponde al punto de vista sugerido por Guggenheim (1940), donde la capa interfacial es vista como una fase termodinámica tridimensional con un cierto volumen, energía interna, entropía, etc. El segundo y más ampliamente usado y por tanto el empleado en este trabajo, corresponde a Gibbs (1878), quien sustituyó el sistema real por un sistema hipotético en el que se introduce la presencia de la interfase por medio de una fase superficial bidimensional con volumen nulo, pero valores distintos de cero para el resto de las propiedades termodinámicas. En el modelo, las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se encuentran separadas por una superficie de espesor nulo, la superficie divisoria de Gibbs. Las fases que se encuentran a cada lado de la superficie divisoria se definen de tal forma que tengan las mismas propiedades intensivas que existen en las fases del sistema real. La localización de la superficie divisoria en el modelo es en cierto sentido arbitraria, pero normalmente se sitúa en el interior o muy cerca de la interfase del sistema real. Las magnitudes medibles experimentalmente deben ser independientes de la localización de la superficie divisoria que se elija, ya que ésta es solo una abstracción mental.

El modelo de Gibbs asigna a la superficie divisoria los valores de las propiedades termodinámicas que sean necesarios para hacer que el modelo hipotético tenga volumen total, energía interna, entropía y cantidades de los componentes iguales que los que existen en el sistema real. La superficie divisoria tiene espesor nulo y volumen nulo:  $V^\sigma = 0$ . Si  $V$  es el volumen del sistema real y  $V^\alpha$  y  $V^\beta$  son los volúmenes de la fase  $\alpha$  y  $\beta$  en el modelo, es necesario que  $V = V^\alpha + V^\beta + V^\sigma$ , es decir:

$$V = V^\alpha + V^\beta. \quad (\text{A2. 1})$$

Sean  $U_r^\alpha$  y  $V_r^\alpha$  la energía y el volumen de la fase  $\alpha$  del sistema real. El cociente  $U_r^\alpha/V_r^\alpha$  es la energía por unidad de volumen (densidad de energía) en el interior de la fase real  $\alpha$ . Por definición, la densidad de energía en la fase  $\alpha$  del modelo es igual a la densidad de energía  $U_r^\alpha/V_r^\alpha$  en el interior de la fase  $\alpha$  del sistema real. Como la fase  $\alpha$  del modelo tiene un volumen  $V^\alpha$ , la energía  $U^\alpha$  de la fase  $\alpha$  del modelo es:

$$U^\alpha = \left(\frac{U_r^\alpha}{V_r^\alpha}\right)V^\alpha. \quad (\text{A2. 2})$$

Con una ecuación similar para la energía de la fase  $\beta$  del modelo. La energía interna total para el modelo es  $U^\alpha + U^\beta + U^\sigma$ , donde  $U^\sigma$  (la energía interna de exceso superficial) es la energía interna asociada a la superficie divisoria. Por definición, la energía total debe ser igual a la energía interna total  $U$  del sistema real:

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \text{ ó } U^\sigma = U - U^\alpha - U^\beta. \quad (\text{A2. 3})$$

Los mismos razonamientos se pueden aplicar a la entropía, resultando:

$$S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta. \quad (\text{A2. 4})$$

Donde  $S$  es la entropía total del sistema real. Aplicando estos mismos argumentos a la cantidad de componente  $i$  se obtiene:

$$n_i^\alpha = c_i^\alpha V^\alpha, \quad n_i^\beta = c_i^\beta V^\beta, \quad (\text{A2. 5})$$

$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma \text{ o } n_i^\sigma = n_i - n_i^\alpha - n_i^\beta.$$

Donde  $c_i^\alpha$  es la concentración molar del componente  $i$  en el interior de la fase  $\alpha$  del sistema real (y por definición, en la fase  $\alpha$  del modelo),  $n_i^\alpha$  y  $n_i^\beta$  son los números de moles del componente  $i$  en las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del modelo,  $n_i^\sigma$  es el número de moles del componente  $i$  en la superficie divisoria, y  $n_i$  es el número total de moles del componente  $i$  en el sistema real (y en el modelo). La magnitud  $n_i^\sigma$ , denominada cantidad de exceso superficial del componente  $i$ , puede ser positiva, negativa o cero. La definición:

$$n_i^\sigma \equiv n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta) = n_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta). \quad (\text{A2. 6})$$

Establece que la cantidad de exceso superficial  $n_i^\sigma$  es la diferencia entre la cantidad de  $i$  en el sistema real y la cantidad de  $i$  que existiría en el sistema si la homogeneidad de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se extendiera hasta la superficie divisoria, y dicho valor depende la posición de la misma. (Levine, 2004).

Como se ha hecho notar, la tensión interfacial entre dos fluidos inmiscibles puede ser modificada debido a la presencia de solutos como los surfactantes (o tensoactivos). Dada su composición química existe una fuerte tendencia del surfactante por acumularse

en la interfase entre  $\alpha$  y  $\beta$ , además su presencia generalmente resulta en un fuerte decremento en la tensión superficial relativo al valor de la interfase limpia  $\alpha\beta$ .

La distribución de concentración de surfactante en la interfase es dominada por la convección y difusión dentro de la propia interfase. Dado que los surfactantes son a menudo escasamente solubles en las fases fluidas, o incluso insolubles en algunos casos, los procesos de transporte en las fases fluidas son a menudo factores insignificantes en la determinación de la distribución de concentración de surfactante en la interfase.

Se especificará la concentración de soluto en la fase fluida como masa por unidad de volumen y se denotará como  $C$ . Se designará la posición de la interfase tal que no hay "exceso superficial" del solvente en las fases fluidas. La concentración de surfactante en las dos fases fluidas,  $C_\alpha$  y  $C_\beta$  respectivamente, presentarán un pico en la vecindad de la "interfase" entre  $\alpha$  y  $\beta$ , es necesario incluir un exceso superficial de surfactante en la interfase. Si denotamos la concentración local como  $C(x, t)$ , entonces la masa total de surfactante por unidad de área en la interfase es:

$$\int_{-L}^L C(x, y, z, t) dz, \quad (\text{A2. 7})$$

donde  $z$  es la coordenada normal a la interfase y  $L$  la distancia normal a las interfaces donde  $C$  puede ser aproximada con un pequeño error por  $C_\alpha$  o  $C_\beta$ . La cantidad total de surfactante entre  $-L$  y  $L$  en ambas fases fluidas es:

$$(C_\alpha + C_\beta)L. \quad (\text{A2. 8})$$

La diferencia,

$$\Gamma \equiv \int_{-L}^L C(x, y, z, t) dz - (C_\alpha + C_\beta)L. \quad (\text{A2. 9})$$

Debe asumirse, desde un punto de vista macroscópico, contenida en la interfase, como una concentración de exceso superficial,  $\Gamma$ , definida como masa por unidad de área.

Un importante principio proveniente de la termodinámica (primera ley de la termodinámica) es la bien conocida isoterma de adsorción de Gibbs, la cual brinda la relación entre la concentración de la fase fluida  $C$ , la concentración interfacial  $\Gamma$ , y la tensión superficial (esencialmente la energía libre superficial por unidad de área):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial C}. \quad (\text{A2. 10})$$

Aunque la expresión anterior se mantiene en el equilibrio, donde  $C$  es la concentración volumétrica uniforme, para sistemas con flujo de surfactante esta expresión también es válida si se asume a  $\Gamma$  y  $\gamma$  como valores locales y  $C$  representando el límite de la concentración volumétrica mientras uno se acerca al mismo punto de la interfase del

fluido. Para surfactantes que tienden a adsorberse en la interfase, se observa que la tensión superficial es, en general, función de  $\Gamma$ :

$$\gamma = \gamma(\Gamma). \quad (\text{A2. 11})$$

Se necesita aclarar cómo  $\Gamma$  está relacionada con  $C$ , así como su variación con la posición a lo largo de la interfase. Esto es determinado por el flujo adsortivo-desortivo desde el fluido circundante, así como por el transporte de surfactante en las fases fluidas y a lo largo de la interfase (Leal, 2007).

Un modelo razonable para el flujo de material desde y hacia la interfase es asumir que la rapidez de desorción es lineal en la concentración interfacial  $\Gamma$ , mientras que la rapidez de adsorción es lineal en la concentración de la fase fluida, así como lineal en el espacio restante de la interfase, en el cual la máxima concentración interfacial posible es  $\Gamma_\infty$ , entonces el flujo neto a la interfase es:

$$-j \cdot n = \delta [C(\Gamma_\infty - \Gamma)] - \alpha \Gamma. \quad (\text{A2. 12})$$

En equilibrio, el flujo neto es igual a cero, y resolviendo la ecuación anterior se tiene:

$$\Gamma_{eq} = \frac{\Gamma_\infty C}{b + C}, \quad (\text{A2. 13})$$

$$b \equiv \frac{\alpha}{\delta}.$$

Expresión conocida como la isoterma de adsorción de Langmuir, que combinada con la isoterma de Gibbs lleva a la relación buscada entre la tensión superficial de equilibrio y la concentración interfacial de equilibrio:

$$\gamma_{eq} = \gamma_0 + RT\Gamma_\infty \left[ \ln \left( 1 - \frac{\Gamma_{eq}}{\Gamma_\infty} \right) \right], \quad (\text{A2. 14})$$

donde  $\gamma_0$  denota la tensión superficial asociada a una superficie limpia, sin surfactante. Es factible asumir que el sistema se encuentra en un equilibrio local, por lo que la expresión anterior se mantiene al sustituir los términos en equilibrio:

$$\gamma = \gamma_0 + RT\Gamma_\infty \left[ \ln \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) \right]. \quad (\text{A2. 15})$$

Ecuación de transporte de surfactante debida solamente a procesos de convección y difusión en la interfase.

A partir del principio de conservación de masa dentro de un elemento de superficie material denotado como  $S_m$ , y en ausencia de fuentes o sumideros, ya sean por reacciones químicas o flujos desde y hacia la fase fluida alrededor, y despreciando temporalmente la difusión, se puede escribir un balance de masa superficial (análogo a la ecuación de conservación en un volumen de control):

$$\frac{D}{Dt} \int_{S_m(t)} \Gamma dS = 0. \quad (\text{A2. 16})$$

A partir de la generalización del teorema de transporte de Reynolds a una superficie se tiene:

$$\int_{S_m(t)} \left[ \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\Gamma \bar{u}) \right] dS = 0, \quad (\text{A2. 17})$$

donde el gradiente superficial está definido como:

$$\nabla_s \equiv \nabla - \bar{n} (\bar{n} \cdot \nabla), \quad (\text{A2. 18})$$

y

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\Gamma \bar{u}) = 0. \quad (\text{A2. 19})$$

Dado que  $\bar{u}$  puede ser expresado como la suma de una componente en la interfase  $\bar{u}_s$ , y una componente normal a ella se tiene:

$$\bar{u} = \bar{u}_s + (\bar{u} \cdot \bar{n}) \bar{n}, \quad (\text{A2. 20})$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\Gamma \bar{u}_s) + \Gamma (\nabla_s \cdot \bar{n}) (\bar{u} \cdot \bar{n}) = 0. \quad (\text{A2. 21})$$

Si se añade una contribución difusiva entonces:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\Gamma \bar{u}_s) + \Gamma (\nabla_s \cdot \bar{n}) (\bar{u} \cdot \bar{n}) = D_s \nabla_s^2 \Gamma, \quad (\text{A2. 22})$$

donde  $D_s$  es la difusividad superficial, y en general es diferente a la difusividad de la misma especie surfactante en las fases fluidas (si es que se considera que el surfactante es soluble en la fase interna y externa de la interfase), aunque es extremadamente difícil de medir.

Si se asume que el surfactante es soluble en la fase fluida, se debe añadir un flujo desde y hacia la interfase al balance másico de surfactante, que aparecerá en la ecuación anterior como un término fuente:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla_s \cdot (\Gamma \bar{u}_s) = D_s \nabla_s^2 \Gamma - \Gamma (\nabla_s \cdot \bar{n}) (\bar{u} \cdot \bar{n}) + \bar{j} \cdot \bar{n}, \quad (\text{A2. 23})$$

donde  $\bar{j} \cdot \bar{n}$  es función de la concentración local en la fase fluida ( $c$ ) evaluada en la interfase, este flujo puede escribirse como:

$$\bar{j} \cdot \bar{n} = D(\bar{n} \cdot \nabla) c_s. \quad (\text{A2. 24})$$

La expresión está en términos de la concentración de surfactante en la fase fluida,  $c_s$ , que se determina al resolver las ecuaciones de transporte en la fase fluida.

La concentración de surfactante tiende a ser no uniforme en presencia de un flujo, por ejemplo, cuando  $\bar{u} \cdot \bar{n}$  y  $\bar{u}_s$  son diferentes de cero en la interfase. Esta tendencia es contrarrestada por la difusión superficial. Cuando se añade la transferencia másica de surfactante desde y hacia la fase fluida, esta tenderá a actuar como un mecanismo adicional para mantener una concentración superficial uniforme  $\Gamma$ . Esto es porque la rapidez de desorción desde la interfase será mayor donde  $\Gamma$  es grande, y la rapidez de adsorción será mayor donde  $\Gamma$  sea pequeña.

Desde un punto de vista cualitativo, el papel del surfactante es doble: Reducir la tensión superficial en una cantidad dependiente de  $\Gamma$ , y la segunda es producir efectos Marangoni que son debidos a flujos inducidos por gradientes en la concentración superficial. Resulta conveniente definir a  $\Gamma$  como:

$$\Gamma = \Gamma_{eq} + \Gamma'. \quad (\text{A2. 25})$$

$\Gamma_{eq}$  es la concentración de surfactante en equilibrio, y  $\Gamma'$  es el cambio en  $\Gamma$  relativo a  $\Gamma_{eq}$ . Denotamos a la tensión superficial  $\gamma$  con la concentración  $\Gamma$  como  $\gamma_{eq}$ . Si adoptamos la expresión de Langmuir, se tiene:

$$\gamma_{eq} = \gamma_s + RT\Gamma_\infty \ln \left( 1 - \frac{\Gamma_{eq}}{\Gamma_\infty} \right), \quad (\text{A2. 26})$$

y

$$\gamma = \gamma_s + RT\Gamma_\infty \ln \left( 1 - \frac{\Gamma_{eq} + \Gamma'}{\Gamma_\infty} \right). \quad (\text{A2. 27})$$

El balance de esfuerzos es:

$$(T - \hat{T}) \cdot \bar{n} + grad_s \gamma - \gamma \bar{n} (\nabla \cdot \bar{n}) = 0. \quad (\text{A2. 28})$$

Para describir el efecto de los cambios en la concentración de surfactante para esta condición necesitamos calcular la derivada de  $\gamma$  con respecto a  $\Gamma$ . Basados en la expresión de Langmuir previamente desarrollada se tiene:

$$\frac{1}{\gamma_s} \frac{d\gamma}{d\Gamma} = -\frac{RT}{\gamma_s} \left[ \frac{1}{1 - (\Gamma_{eq} + \Gamma') / \Gamma_\infty} \right]. \quad (\text{A2. 29})$$

En el límite  $\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \ll 1$ , correspondiente a la versión linealizada de la forma de Langmuir, esta se reduce a:

$$\frac{1}{\gamma_s} \frac{d\gamma}{d\Gamma} = -\frac{RT}{\gamma_s}. \quad (\text{A2. 30})$$

El parámetro  $\beta = \frac{RT}{\gamma_s}$ , es conocido como elasticidad de Gibbs, y provee una medida de la sensibilidad de la tensión con la concentración superficial, aunque es usada generalmente en el límite de bajas concentraciones.

Expresando el balance de esfuerzos con  $\Gamma$  de manera explícita:

$$(T - \hat{T}) \cdot \bar{n} = \gamma_s \bar{n} (\nabla_s \cdot \bar{n}) + \beta \gamma_s \left[ \Gamma_\infty \ln(1 - \zeta) \bar{n} (\nabla_s \cdot \bar{n}) + \left( \frac{1}{1 - \zeta} \right) \nabla_s \Gamma' \right], \quad (\text{A2. 31})$$

donde:

$$\zeta \equiv \frac{\Gamma_{eq} + \Gamma'}{\Gamma_\infty}. \quad (\text{A2. 32})$$

Si consideramos el límite diluido  $\zeta \ll 1$ , se reduce a la forma simplificada:

$$(T - \hat{T}) \cdot \bar{n} = \gamma_{eq} \bar{n} (\nabla_s \cdot \bar{n}) - \beta \gamma_s \left\{ \Gamma' [\bar{n} (\nabla_s \cdot \bar{n})] - \nabla_s \Gamma' \right\}. \quad (\text{A2. 33})$$

Con un error en el lado derecho de la ecuación de orden  $O(\Gamma' \zeta)$ . En esta última expresión, el primer término del lado derecho es el término de presión capilar de la ecuación de Laplace, y el segundo término representa la influencia de las desviaciones de la concentración de tensoactivo de su valor de equilibrio.

En resumen, es posible incorporar efectos surfactantes en cualquier problema de movimiento de fluido con una interfase simplemente utilizando las condiciones de frontera usuales, junto a una ecuación constitutiva entre  $\gamma$  y  $\Gamma$ , y una ecuación de transporte a partir de la cual la distribución de concentración superficial pueda ser determinada.

## A3 Código en Fortran 90

Para resolver el conjunto de ecuaciones gobernantes se implementó el siguiente código en el programa Fortran 90 con el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

```

PROGRAM RK4
IMPLICIT NONE
INTEGER, PARAMETER::maxsize=20000 !Tiempo adimensional 200.
REAL(8)::t0,x0,y0,z0 !KIND=8 o simplemente 8 hace referencia a datos de doble precisión, para este compilador, 2 es el número
de doble precisión.
REAL(8)::k1,k2,k3,k4,m1,m2,m3,m4,r1,r2,r3,r4,h
REAL(8)::beta,beta0,betaa,re,we,delta,gama,J,ep,En,K,pi,bast,alpha,psi0new,psi0old,dif,tol
REAL(8)::A1,A2,A3,presup
INTEGER::i,ierror,iter,pruebacoseno,Entrada
REAL(8),DIMENSION(maxsize+1)::t,x,y,z
OPEN (UNIT=10, FILE='z05K1E0179bA1Re18We04.dat', STATUS='REPLACE',ACTION='WRITE',IOSTAT=ierror)
pi=3.141592654
En=0.179
gama=1.4
J=0.04
ep=7.45E-5
K=1.
bast=5.305E-8
alpha=5.305E-13
beta=0.6895
beta0=0.2842
betaa=1.1257
re=18.85
we=0.405
delta=4.244!4.244
h=0.01 !Paso de tiempo
t0=0.
x0=1.0
y0=0.
z0=0.5
t(1)=t0
x(1)=x0
y(1)=y0
z(1)=z0
DO i=1,maxsize !Paso de tiempo
  k1=h*fun1(t(i),x(i),y(i),z(i))
  m1=h*fun2(t(i),x(i),y(i),z(i))
  r1=h*fun3(t(i),x(i),y(i),z(i))
  k2=h*fun1(t(i)+0.5*h,x(i)+0.5*k1,y(i)+0.5*m1,z(i)+0.5*r1)
  m2=h*fun2(t(i)+0.5*h,x(i)+0.5*k1,y(i)+0.5*m1,z(i)+0.5*r1)
  r2=h*fun3(t(i)+0.5*h,x(i)+0.5*k1,y(i)+0.5*m1,z(i)+0.5*r1)
  k3=h*fun1(t(i)+0.5*h,x(i)+0.5*k2,y(i)+0.5*m2,z(i)+0.5*r2)
  m3=h*fun2(t(i)+0.5*h,x(i)+0.5*k2,y(i)+0.5*m2,z(i)+0.5*r2)
  r3=h*fun3(t(i)+0.5*h,x(i)+0.5*k2,y(i)+0.5*m2,z(i)+0.5*r2)
  k4=h*fun1(t(i)+h,x(i)+k3,y(i)+m3,z(i)+r3)
  m4=h*fun2(t(i)+h,x(i)+k3,y(i)+m3,z(i)+r3)
  r4=h*fun3(t(i)+h,x(i)+k3,y(i)+m3,z(i)+r3)
  t(i+1)=t(i)+h
  x(i+1)=x(i)+(k1+2.*(k2+k3)+k4)/6.D0
  y(i+1)=y(i)+(m1+2.*(m2+m3)+m4)/6.D0
  z(i+1)=z(i)+(r1+2.*(r2+r3)+r4)/6.D0
  presup=En*(LOG(1-z(i))+0.5*K*z(i)**2)
  Entrada=COS(t(i))

```

```

WRITE(*,*)t(i),x(i),y(i),z(i)
WRITE (*,*) "Entrada=>", Entrada
!WRITE(*,*)iter,psi0old,dif
WRITE(10,*)t(i),x(i),y(i),z(i),presup !psi0old
100 FORMAT(1X,T10,6F10.5)
END DO !Paso de tiempo
CLOSE(UNIT=10)
pruebacoseno=cos(2*pi)
WRITE (*,*) "coseno(2*Pi)=", pruebacoseno
CONTAINS
REAL FUNCTION fun1(t,x,y,z)
IMPLICIT NONE
REAL(8), INTENT (in)::t,x,y,z
fun1=y
END FUNCTION fun1
REAL FUNCTION fun2(t,x,y,z)
IMPLICIT NONE
REAL(8), INTENT (in)::t,x,y,z
fun2=(-3/2)*(y**2/x)-(4*delta*y/x**3)+(beta/x**(3*gama+1))-((betaa*COS(t)+beta0)/x)-&
(4*y/(re*x**2))-(we/x**2)*(1+En*(LOG(1-z)+((K*z**2)/2)))
END FUNCTION fun2
REAL FUNCTION fun3(t,x,y,z)
IMPLICIT NONE
REAL(8), INTENT (in)::t,x,y,z
fun3=(bast*(1-z)-alpha*z*EXP(-K*z))/(1+bast*(1-z)*(SQRT(Pi*(t+h))/(I*ep)))-(2*y*z/x)
END FUNCTION fun3
END PROGRAM RK4

```



---

## Bibliografía y referencias

- ABOU-SALEH, R., PEYMAN, S.A., et al. (2013). Nanomechanics of Lipid Encapsulated Microbubbles with Functional Coatings. *Langmuir*, 29, pp. 4096–4103.
- ALLEN, J. & ROY, R. (2000a). Dynamics of gas bubbles in viscoelastic fluids I. Linear viscoelasticity. *J. Acoust. Soc. Am.* 107, pp. 3167–3178.
- ALLEN, J. & ROY, R. (2000b). Dynamics of gas bubbles in viscoelastic fluids II. Non-linear viscoelasticity. *J. Acoust. Soc. Am.* 108, pp. 1640–1650.
- ALVAREZ, N. J. et al. (2010). Diffusion-limited adsorption to a spherical geometry: The impact of curvature and competitive time scales. *Phys. Rev. E* 82, 011604, pp. 1-8.
- ARIS, R. (1962). Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics. Dover publications, Inc., New York.
- BECK-BROICHSITTER, M. et al. (2011). Biophysical investigation of pulmonary surfactant surface properties upon contact with polymeric nanoparticles in vitro. *Nanomedicine*, Vol. 7, pp. 341-350.
- BENDER, C. M. & ORSZAG, S. A. (1999). *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers: Asymptotic Methods and Perturbation Theory*. Springer.
- BEJAN, A. (1984). *Convection Heat Transfer*. John Wiley & sons.
- BRENNEN, C. E. (1995). *Cavitation and Bubble Dynamics*. California Institute of Technology. Oxford University Press, 48.
- BRUJAN, E. A. (2004). The Role of Cavitation Microjets in the Therapeutic Applications of Ultrasound. *Ultrasound Med. Biol.*, Vol. 30, No. 3, pp. 381–387.
- BRUJAN, E. A. (2011). *Cavitation in Non-Newtonian Fluids. With Biomedical and Bioengineering Applications*. Springer.
- CHANG, C.-H., FRANSES, E. I. (1995). Review. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms. *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp.* Vol. 100, pp.1-45.
- CHURCH, C. C. (1995). The effects of an elastic solid-surface layer on the radial pulsations of gas-bubbles. *J. Acoust. Soc. Am.* 97:1510–1521.
- DE JONG, N., HOFF, L., SKOTLAND, T., BOM, N. (1992). Absorption and scatter of encapsulated gas filled microspheres: Theoretical consideration and some measurements. *Ultrasonics*, vol. 30, no. 2, pp. 95-103.
- DOINIKOV, A., BOUAKAZ, A. (2011). Review of Shell Models for Contrast Agent Microbubbles. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 58, no. 5, pp. 981-993.

- EDWARDS, D. A., BRENNER, H., WASAN, D. T. 1991. *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Butterworth-Heinemann.
- EGGLETON, C.D. & STEBE, K. J. (1998). An Adsorption–Desorption-Controlled Surfactant on a Deforming Droplet. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 208, pp. 68-80.
- EMMER, M., VAN WAMEL, A., GOERTZ, D., DE JONG, N. (2007). The onset of microbubble vibration. *Ultrasound Med. Biol.*, Vol. 33, no. 6, pp. 941–949.
- FAEZ, T. et al (2013). 20 Years of Ultrasound Contrast Agent Modeling. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 60, pp. 7–20.
- FUNG, Y. 1993. *Biomechanics mechanical properties of living tissues*. Springer-Verlag.
- FYRILLAS, M.M. and SZERI, A.J. (1994). Dissolution or growth of soluble spherical oscillating bubbles. *J. Fluid Mech.*, 277, pp. 381–407.
- FYRILLAS, M.M. and SZERI, A.J. (1995). Surfactant dynamics and rectified diffusion of microbubbles. *J. Fluid Mech.*, 289, pp. 295–314.
- FYRILLAS, M.M. and SZERI, A.J. (1996). Dissolution or growth of soluble spherical oscillating bubbles: the effect of surfactants. *J. Fluid Mech.*, 311(-1), pp. 361–378.
- GIAVEDONI, M. & SAITA F. (1992). Interfacial Viscosity in Viscous Free Surface Flows. A Sample Case. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, pp. 2222-2231.
- HELFIELD, B. L., LEUNG, B. Y. C., HUO, X., GOERTZ, D. E. (2014). Scaling of the viscoelastic shell properties of phospholipid encapsulated microbubbles with ultrasound frequency. *Ultrasonics* 54, 1419–1424.
- HELFIELD, B. (2018). A review of phospholipid encapsulated ultrasound contrast agent microbubble physics. *Ultrasound Med. Biol.*, Vol. 00, No. 00, pp. 1-19.
- HOFF, L. (2010). *Acoustic Characterization of Contrast Agents for Medical Ultrasound Imaging*. Kluwer Academic Publishers.
- HO, C. -L. & LEE, C. -C., 2016. Similarity solutions of reaction-diffusion equation with space -and time- dependent diffusion and reaction terms. *Ann. Phys.*, Volume 364, pp. 148-159.
- HUANG, H; LAI, M; TSENG, H. (2008). A parametric derivation of the surfactant transport equation along a deforming fluid interface. *Front. Appl. Comput. Math.*, pp. 198-205.
- JIN, F., BALASUBRAMANIAM, R., & STEBE, K. J. (2004). Surfactant adsorption to spherical particles: The intrinsic length scale governing the shift from diffusion to kinetic-controlled mass transfer. *J. Adhes.*, Vol. 80, pp. 773-796.
- KHISMATULLIN D. & NADIM A. (2002). Radial oscillations of encapsulated microbubbles in viscoelastic liquids. *Phys. Fluids* 14, pp. 3534–3557.
- LEAL, L. G. (2007). *Advanced Transport Phenomena. Fluid Mechanics and Convective Transport Processes*. Cambridge University Press.

- 
- LEE, C. -C. & HO, C., -L. (2016). Similarity solutions of reaction-diffusion equation with space- and time- dependent diffusion and reactions terms. *Ann. Phys.*, 364, pp. 148-159.
- LEVINE, I. N. (2004). *Fisicoquímica. Volumen 1*. Quinta edición. McGraw Hill. España.
- LIU, Y., SUGIYAMA, K., TAKAGI, S., MATSUMOTO, Y. (2009). Numerical study on the surface stability of an encapsulated microbubble in the ultrasound field. *Proceedings of the 7th International Symposium on Cavitation CAV2009 August 17-22*.
- MALHOTRA, A. K., WASAN, D. T. (1987). Effect of film size on drainage of foam and emulsion films. *AIChE. J.*, Vol. 33, No. 9, pp. 1533-1541.
- MARMOTTANT, P. et al (2005). A model for large amplitude oscillations of coated bubbles accounting for buckling and rupture. *J. Acoust. Soc. Am.*, 118:3499–3505 114.
- NAYFEH, A. H. (1983). The response of single degree of freedom with quadratic and cubic non-linearities to subharmonic excitations. *J. Sound Vib.*, vol. 89, pp. 457–470.
- NGUYEN, A. V. PHAN, C. M. & EVANS, G. M. (2006). Effect of the bubble size on the dynamic adsorption of frothers and collectors in flotation. *Int. J. Miner. Process. Vol. 79*, pp. 18– 26.
- NOGOTOV. E. F. (1978). *Applications of Numerical Heat Transfer*. Taylor & Francis Inc.
- O'BRIEN, J. P.; OVENDEN, N.; STRIDE, E. (2011). Accounting for the stability of microbubbles to multi-pulse excitation using a lipid shedding model. *J. Acoust. Soc. Am.* 130, pp. EL180–EL185.
- O'BRIEN, J. P.; STRIDE, E.; OVENDEN, N. (2013). Surfactant shedding and gas diffusion during pulsed ultrasound through a microbubble contrast agent suspension. *J. Acoust. Soc. Am.* 134 (2), pp. 1416-1427.
- OVERVELDE, M., GARBIN, V., SIJL, J., DOLLET, B., DE JONG, N., LOHSE, D., VERSLUIS, M. (2010). *Nonlinear shell behavior of phospholipid-coated microbubbles. Ultrasound Med. Biol.*, Vol. 36, no. 12, pp. 2080–2092.
- PARHIZKAR, M.; EDIRISINGHE, M.; STRIDE, E. (2015). The effect of surfactant type and concentration on the size and stability of microbubbles produced in a capillary embedded T-junction device. *RSC Adv.*, 5, pp. 10751-10762.
- PAUL, S; NAHIRE, R.; MALLIK, S.; SARKAR, K. (2014). Encapsulated microbubbles and echogenic liposomes for contrast ultrasound imaging and targeted drug delivery. *Comput. Mech.*, 53:413–435.
- POSTEMA, M., VAN WAMEL, A. et al (2004). Ultrasound-induced encapsulated microbubble phenomena. *Ultrasound Med. Biol.*, Vol. 30, No. 6, pp. 827–840.
- PROSPERETTI, A. (1991). The thermal behaviour of oscillating gas bubbles. *J. Fluid Mech. Vol. 222*, pp. 587-616.

- QUAIA, E. (2005). *Contrast Media in Ultrasonography: Basic Principles and Clinical Applications*. Springer, Germany.
- RANJBAR, M.; JALALISENDI, M.; SADEGHY, K. (2013). Resonance Frequency of Encapsulated Gas Bubbles in Thixotropic Fluids. *Nihon Reoroji Gakkaishi* 42 (1), pp. 1-18.
- SARKAR, K., SHI, W. T. (2005). Characterization of ultrasound contrast microbubbles using in vitro experiments and viscous and viscoelastic interface models for encapsulation. *J. Acoust. Soc. Am.*, 118(1), pp. 539-550.
- SCRIVEN, L. E. (1960). Dynamics of a fluid interface. Equation of motion for Newtonian surface fluids. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 12, pp. 98-108.
- STRIDE, E. & SAFFARI N. (2003). The destruction of microbubble ultrasound contrast agents. *Ultrasound Med. Biol.*, Vol. 29, pp. 563–573.
- STRIDE, E. & SAFFARI, N. (2004). Theoretical and experimental investigation of the behaviour of ultrasound contrast agent particles in whole blood. *Ultrasound Med. Biol.*, Vol. 30, No. 11, pp. 1495–1509.
- STRIDE, E. (2008). The influence of surface adsorption on microbubble dynamics. *Philos. Trans. R. Soc. A* 366, pp. 2103–2115.
- SWAMINATHAN, T. N., MUKUNDAKRISHNAN, K., AYYASWAMY, P. S. & ECKMANN, D. M. (2010). Effect of a soluble surfactant on a finite-sized bubble motion in a blood vessel. *J. Fluid Mech.*, Vol. 642, pp. 509-539.
- WANG, Q., SIEGEL, M. & BOOTY, M. R. (2014). Numerical simulation of drop and bubble dynamics with soluble surfactant. *Phys. Fluids*, 26, 052102, pp. 1-27.
- WARNEZ, M. T. & JOHNSEN, E. (2015). Numerical modeling of bubble dynamics in viscoelastic media with relaxation. *Phys. Fluids*, 27(063103), pp. 1-28.
- WEIK, M. H. (2000). Gaussian pulse. In: *Computer Science and Communications Dictionary*. Springer, Boston, MA.
- YEPES, C., NAUDE, J., MÉNDEZ, F., NAVARRETE, M., & MOUMTADI, F. (2019). Multiple-scale and numerical analyses for the nonlinear oscillations of a gas bubble surrounded by a Maxwell's fluid. *Int. J. Fluid Mech. Res.*, 46(3), pp. 261–275.
- ZHANG, W., HU, H. L., QIAN, Y. H. & GAO, F. B. (2014). A refined asymptotic perturbation method for nonlinear dynamical systems. *Arch. Appl. Mech.*, 84, pp. 591–606.