



**Universidad**  
Zaragoza



## **PROYECTO FIN DE CARRERA**

Autor:

*Óscar Gimeno López*

**Análisis del comportamiento de la línea de contacto de una gota sobre un gradiente del ángulo de contacto.**

Director:

*Marc Miscevic*

Ponente:

*Pilar García Navarro*

**Ingeniería Industrial**

Universidad de Zaragoza, EINA

2014

# Análisis del comportamiento de la línea de contacto de una gota sobre un gradiente del ángulo de contacto.

## RESUMEN

El proyecto presentado a continuación se ha centrado en el análisis dinámico y termodinámico de un sistema trifásico comprendido por una gota y su entorno, siendo la primera el volumen de control delimitado por las interfasés líquido-vapor y líquido-sólido. Más concretamente, el objeto de estudio fue la dinámica de la línea triple, que separa las fases presentes, y su efecto sobre la masa líquida. Para ello se profundizó en los conceptos de capilaridad y ángulo de contacto, presentes en un sinfín de publicaciones científicas y asumidos como principales responsables del comportamiento de las distintas interfasés en esta región del volumen de control. La comprensión de la física de este sistema ayuda a desarrollar nuevos modelos y técnicas de evacuación pasiva del calor en condiciones extremas como la ausencia de gravedad.

La primera etapa del proyecto consistió en una búsqueda exhaustiva de documentación sobre las teorías más consistentes, para poder elaborar un modelo matemático fiable descriptivo de nuestro volumen de control. La teoría hidrodinámica clásica fue finalmente escogida como base para desarrollar el sistema de ecuaciones. Los trabajos de **F.Brochard - Wyart** y **R.S. Subramanian** constituyen dos enfoques diferentes, dentro de la misma teoría, que fueron comparados al resolver el modelo. Los artículos seleccionados sobre los que basar el estudio tienen carácter tanto experimental como teórico, con el fin de avalar empíricamente los argumentos seguidos en este proyecto.

A continuación, se abordó el modelo teórico de simulación basado en las hipótesis de una gota con geometría cilíndrica, creado anteriormente en el mismo grupo de investigación, para su comprensión y mejora. La fase siguiente consistió en la adaptación de dicho modelo a la geometría esférica a partir de las conclusiones extraídas en la etapa bibliográfica. En esta fase se produjo un acercamiento a las condiciones reales de trabajo teniendo en cuenta fenómenos como la histéresis del ángulo de contacto o la micro - gravedad.

Por último, se realizó un análisis paramétrico de los resultados frente a la variación de las variables del problema más importantes. Asimismo, se llevó a cabo un estudio dimensional de las ecuaciones y una reflexión acerca del concepto de histéresis sobre el que se ha trabajado.

Los resultados de la simulación numérica indican que el modelo matemático planteado reproduce de forma precisa algunos experimentos encontrados en la bibliografía. Sin embargo, se constatan importantes diferencias cuantitativas en función de las condiciones de trabajo introducidas, por lo que se hace latente la necesidad de profundizar en la física que gobierna el sistema, quizás, desde otras perspectivas complementarias. No obstante, la sencillez matemática del modelo facilita la ampliación futura del mismo para tener en cuenta otros fenómenos como el intercambio de masa y energía con el entorno, a fin de acercarse a la aplicación de mejora de dispositivos de intercambio de calor.

# Agradecimientos

Agradezco a la Universidad de Zaragoza y al Instituto Politécnico de Toulouse la oportunidad del programa de intercambio Erasmus entre ambas instituciones, lo que me permitió desarrollar el presente proyecto. Agradezco también la labor y el buen trato del personal de laboratorio LAPLACE, donde realicé el trabajo y me sentí cómodo durante mi estancia y realmente satisfecho con mi experiencia y aprendizaje.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. ESTADO DEL ARTE . . . . .	2
1.1.1. Tecnologías de transferencia de calor . . . . .	2
1.1.2. La mojabilidad: fenómeno y conceptos . . . . .	3
1.2. MODELOS ACTUALES . . . . .	5
1.2.1. Experimento de Chaudhury . . . . .	5
1.2.2. Análisis de F. Brochard - Wyart . . . . .	5
1.2.3. Análisis de Subramanian . . . . .	7
1.2.4. La gravedad y la histéresis . . . . .	8
<b>2. Modelo hidrodinámico</b>	<b>11</b>
2.1. GEOMETRÍA CILÍNDRICA . . . . .	11
2.1.1. Definición del problema e hipótesis . . . . .	11
2.1.2. Ecuaciones . . . . .	12
2.1.3. Resultados . . . . .	13
2.2. GEOMETRÍA ESFÉRICA . . . . .	14
2.2.1. Definición del problema e hipótesis . . . . .	14
2.2.2. Ecuaciones . . . . .	15
<b>3. Resultados</b>	<b>20</b>
3.1. MODELO CON INERCIA, SIN HISTÉRESIS Y GRADIENTE LINEAL DE $\theta$ . . . . .	20
3.1.1. Estudio paramétrico . . . . .	22
3.2. COMPARACIÓN CON LOS DATOS EXPERIMENTALES DE M.K. CHAUDHURY . . . . .	24
3.2.1. Chaudhury 1992 . . . . .	24
3.2.2. Chaudhury 2002 . . . . .	24
3.3. REFLEXIÓN SOBRE LA HISTERESIS . . . . .	26
<b>Conclusión</b>	<b>30</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>31</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>33</b>
<b>A. Teoría cinética molecular (MKT)</b>	<b>34</b>
<b>B. Desarrollos matemáticos</b>	<b>37</b>
B.1. Geometría . . . . .	37
B.2. Energía superficial mínima . . . . .	38
B.3. Balance de Fuerzas . . . . .	40

# Listado de símbolos

## Alfabeto Occidental

$A_{a/r}, B_{a/r}, C_{a/r}, D_{a/r}$	Coeficientes del polinomio de grado 3 del gradiente de AC de avance y retroceso
$AC$	Ángulo de contacto
$LC$	Línea de contacto
$F_d \equiv F_W$	Fuerza capilar
$g$	Aceleración gravitacional terrestre ( $9,8m/s^2$ )
$h$	Histéresis del AC ( $\theta_a - \theta_r$ )
$H$	Histéresis del AC ( $\cos \theta_a - \cos \theta_r$ )
$l_n$	Logaritmo de $1/\epsilon$
$n$	Densidad de puntos estables por unidad de superficie
$M$	Masa de la gota
$p$	Límite interior de la integral de superficie en la interfase S/L Porcentaje del radio de la base de la gota medido desde la LC
$P_G$	Presión de la fase gas
$P_L$	Presión del líquido
$\gamma_{LV}$	Tensión superficial de la interfase líquido - vapor
$R_{1/2}, R'$	Radio de la curvatura tridimensional del menisco L/V
$r$	Coordenada radial del plano de la base de la gota (interfase S/L)
$S'$	Variación del AC estático por unidad de longitud
$T$	Temperatura del líquido
$t$	Tiempo
$U$	Velocidad del centro de masa de la gota (excepto en la sección sobre la MKT)
$V$	Volumen del líquido
$v_L$	Volumen molecular
$x_{max}, R$	Longitud de la gota ( $\sim$ radio)
$x_{min}$	Longitud sobre el radio de la base hasta el anillo limitante con la LC
$x_G$	Posición del centro de masa de la gota en la dirección x
$x$	Dirección de desplazamiento del líquido
$y$	Dirección perpendicular a los ejes $x$ y $z$
$z$	Dirección ortogonal al plano de la interfase S/L

## Alfabeto griego

$\beta$	Inclinación del sustrato sólido respecto al plano horizontal
$\gamma$	Tensión superficial
$\epsilon$	Porcentaje del radio medido desde la LC donde no se calcula la disipación viscosa para evitar la singularidad matemática
$\eta$	Viscosidad
$\theta_s$	AC estático
$\theta_{e_0}$	AC estático en la posición $x_G$
$\theta_r, \theta_a$	AC de retroceso y avance respectivamente
$\kappa_B$	Constante de Boltzmann ( $1,38065 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$ )
$\lambda$	Distancia entre dos puntos estables en el sustrato (sección MKT)
$\xi(x)$	Altura de la gota
$\rho$	Densidad
$\tau_v$	Tensión de rozamiento viscoso
$\phi$	Ángulo acimutal de una gota esférica medido respecto al eje $x$

# Índice de figuras

1.1. Dispositivos de bombeo capilar. [6] [7]	3
1.2. Estado de equilibrio de un punto de la LC.	3
1.3. Influencia del AC y $\gamma_{LV}$ en una interfase L/V.	4
1.4. Sección transversal de gota cilíndrica estudiada por Brochard.	6
1.5. Histéresis de $\theta$	9
1.6. Hystéresis vs. gradiente de $\theta$	10
2.1. Parámetros de la geometría cilíndrica.	12
2.2. Variación de $\theta_d$ y $U_G$ en el tiempo de una gota cilíndrica sobre un gradiente considerando la histéresis.	13
2.3. Sección transversal de una gota en geometría esférica ( $\xi = h$ ).	14
2.4. Región de la LC cuyo AC dinámico está comprendido en la histéresis.	17
3.1. Evolución del AC dinámico a lo largo del substrato (gradiente lineal de $\cos(\theta)$ en $x$ ).	20
3.2. Evolución de la posición y la velocidad del centro de masa: $h=0$ , $u(t_0) = 0$ , $\epsilon = 10^{-6}$ , $p = 0,2$ .	21
3.3. Evolution of forces. $h=0$ , $u(t_0) = 0$ , $\epsilon = 10^{-6}$ , $p = 0,2$ .	21
3.4. Evolución de la fuerza de cohesión: $h=0$ , $u(t_0) = 0$ , $\epsilon = 10^{-6}$ , $p = 0,2$ .	22
3.5. Evolución de la fuerza viscosa y la velocidad para varios valores de $p$ .( $\epsilon = 10^{-6}$ , $h = 0$ , $C = 89,1$ , $D = 0,0872$ ).	23
3.6. Evolución de la fuerza viscosa y la velocidad para varios valores de $\epsilon$ .( $p = 0,2$ , $h = 0$ , $C = 89,1$ , $D = 0,0872$ ).	23
3.7. Gradiente de $\cos \theta$ en forma de polinomio de tercer grado. Las líneas rojas corresponden a $\theta_a$ y $\theta_r$ .	24
3.8. Velocidad de expansión (línea discontinua) y velocidad de deslizamiento (línea continua) para las condiciones de trabajo en [2] empleando el término de Brochard (azul) y el de Subramanian (negro).	25
3.9. Velocidad de expansión y de desplazamiento neto en las condiciones de [3]	25
3.10. Evolución de las fuerzas respecto al tiempo en las condiciones de Chaudhury 2002 [3]. (Zoom sobre los primeros instantes)	26
3.11. Equilibrio estático de una gota sobre un plano inclinado.	27
3.12. Regiones de desplazamiento hacia arriba, hacia abajo y no movimiento para una gota de $1.5 \mu l$ y tres valores de $\theta_d$ : $90^\circ$ , $60^\circ$ y $30^\circ$ . $\beta = 15^\circ$ .	28
B.1. Expansión de la gota.	38

# Capítulo 1

## Introducción

Actualmente la electrónica es una herramienta fundamental en el progreso tecnológico, cuando no es objeto del mismo. En los países desarrollados son cada vez más comunes los sistemas controlados electrónicamente, sea parcial o totalmente, gracias al amplio rango de aplicación de los mismos, abarcando desde las telecomunicaciones hasta la automoción, la medicina o un proceso de fabricación industrial. Así, siguiendo los postulados de la ley de Moore, es predecible un continuo aumento de la complejidad de los dispositivos electrónicos, requerido, a su vez, por la creciente demanda de servicios por parte de los consumidores, instituciones o intereses privados. Sin embargo, el incremento de las prestaciones y servicios de estos sistemas normalmente viene acompañado por un consumo más significativo de potencia. Como consecuencia el calor residual generado en el dispositivo será también mayor, poniendo en peligro al mismo ante un aumento excesivo de la temperatura. Es ésta la principal restricción al desarrollo de dichos sistemas.

Paralelamente, otro sujeto de interés en la ingeniería electrónica es la reducción del tamaño de los circuitos, así como de los sistemas que los implementan. Evidente es la complicación que ello supone para el diseño de los dispositivos: ante igualdad de prestaciones y, por ende, mismo consumo y disipación energética, un tamaño menor implica un mayor flujo de potencia. En este punto convergen varias áreas de la física, química e ingeniería para encontrar técnicas y materiales más eficientes en la evacuación del calor residual. El presente trabajo aborda dicho problema desde la perspectiva de la dinámica de fluidos y la termodinámica.

Entre las propuestas más prometedoras, a este respecto, que se están desarrollando en la actualidad, destacan los sistemas bifásicos de refrigeración. No obstante, éstos plantean una nueva dificultad: como consecuencia de la absorción de calor en determinadas condiciones de presión y temperatura, el líquido refrigerante se evapora. Si la dinámica de este proceso es demasiado rápida, la evaporación se produce en la zona del líquido en contacto con la superficie emisora de calor y no en el seno del fluido, como se prevé. Dicha capa de vapor dificulta la transmisión de energía hacia el fluido provocando un repentino aumento de la temperatura. Es necesario tener un control preciso de la cantidad de potencia disipada para garantizar las condiciones óptimas de trabajo.

Se pueden resumir en tres los principales problemas existentes en el desarrollo de los sistemas electrónicos:

- La reducción de escala afecta a los sistemas de refrigeración. Aumentar el flujo de potencia disipada al mismo tiempo que se reduce la cantidad de fluido refrigerante, provoca el fenómeno “dry-out” si se evapora todo el líquido. Es necesario garantizar un suministro continuo de líquido para mantener la estabilidad y seguridad del sistema.
- Es necesario un sistema de bombeo del líquido refrigerante alternativo a los convencionales, puesto que el tamaño está muy reducido.

- La gravedad puede ser aprovechada para evacuar la fase gaseosa evitando la coalescencia de las burbujas formadas y así, la creación de la capa aislante en la superficie. Sin embargo, su efecto es despreciable en comparación con las fuerzas capilares si la longitud característica del sistema es suficientemente pequeña. Tampoco puede ser tenida en cuenta en aplicaciones aeroespaciales. Por lo tanto, urgen otras alternativas de evacuación de dicha fase vapor.

El objetivo del proyecto, así como de la actividad investigadora del entorno donde se desarrolló, fue estudiar una solución a este último punto. La propuesta consiste aprovechar las fuerzas intrínsecas del sistema, como la capilaridad, para la evacuación de la fase vapor y así evitar la instalación de componentes adicionales. Para el diseño de un dispositivo donde se aplique esta idea es necesario un estudio previo de la física que gobierna este volumen de control y su comprensión. Dado que surgen varias discrepancias al respecto entre distintos autores, se presenta una comparación entre los resultados del modelo construido basándose en dos trabajos distintos. En los anexos se incluye la descripción de otra teoría alternativa (MKT) que puede complementar a los postulados de la hidrodinámica clásica, sobre la cual se fundamenta este trabajo, para una mejora del modelo.

## CONTEXTO

El presente trabajo se desarrolló en el grupo de investigación **GREPHE** bajo la dirección de Marc Miscevic y supervisado por Felipe Mancio Reis, y resulta una extensión de su tesis doctoral. Dicho proyecto cuenta con el respaldo del programa **MANBO** financiado por la **Agencia Espacial Europea (ESA)** para el desarrollo e investigación de sistemas de refrigeración en satélites. El grupo GREPHE pertenece a la división de investigación energética y el plasma del **laboratorio LAPLACE**, centro común a la **Universidad Paul Sabatier de Toulouse**, al **Centro Nacional de Investigación Científica (CNRS)** y al **Instituto Nacional Politécnico de Toulouse (INPT)**.

La actividad del grupo, aunque muy centrada en el desarrollo de sistemas de control y generación de plasma y, por lo tanto, en el ámbito eléctrico y electromagnético, también deriva en el estudio de bucles bifásicos y bombeo capilar para la refrigeración de satélites espaciales. Es en este segundo campo donde nació el proyecto presentado a continuación.

### 1.1. ESTADO DEL ARTE

#### 1.1.1. Tecnologías de transferencia de calor

Actualmente, los **bucle de bombeo capilar** (“capillary pump loops”) son una de las soluciones más efectivas frente a las dificultades tecnológicas presentadas anteriormente. Su principio de funcionamiento se basa en la *dinámica de la mojabilidad* (“wetting dynamics”) para inducir movimiento al fluido de forma alternativa al bombeo convencional.

Los bucles de bombeo capilar (figura 1.1) aprovechan el fenómeno de ascensión del líquido en una cavidad hidrófila como demuestra el **experimento de Jurin**, explicado más adelante. El proceso de evaporación, consecuencia directa de la transmisión de calor, permite la circulación continuada del líquido a través del material poroso, normalmente situado en el evaporador, a causa de desequilibrar las presiones de ambas fases a los lados de la interfase (*menisco líquido/vapor*). Así, a partir de la ecuación 1.2 se deduce que la tensión superficial,  $\gamma_{LV}$ , es la propiedad causante de dicha diferencia de presión, generadora del flujo de líquido.

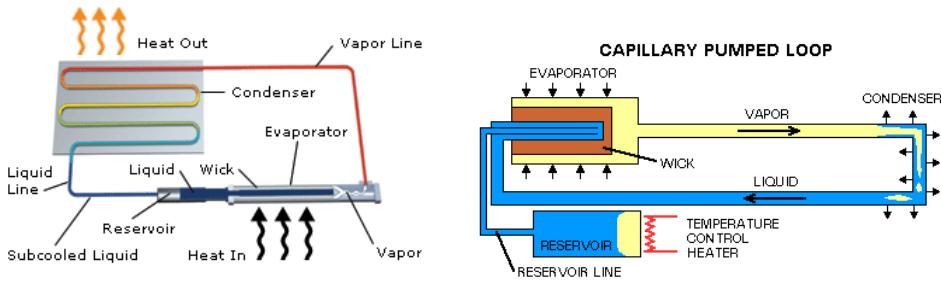


Figura 1.1: Dispositivos de bombeo capilar. [6] [7]

Antes de profundizar en los modelos físicos de inducción de movimiento a un líquido a través de fuerzas capilares, a continuación se explican algunos conceptos útiles para su mejor comprensión.

### 1.1.2. La mojabilidad: fenómeno y conceptos

#### La mojabilidad y la ecuación de Young

**La mojabilidad** es una de las propiedades más intuitivas de los líquidos. Es el resultado macroscópico de las fuerzas de afinidad entre las moléculas de sólido, con el cual entran en contacto las moléculas del líquido, y éstas mismas. El *ángulo de contacto estático (AC)* es aquél formado por una interfase vapor - líquido en equilibrio en contacto con una superficie sólida, aunque también puede ocurrir con otro líquido, y el plano de esta tercera sustancia (figura 1.2).

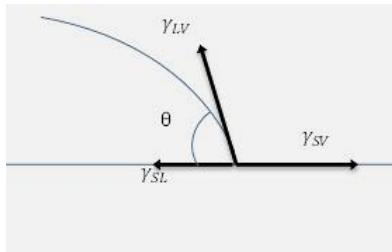


Figura 1.2: Estado de equilibrio de un punto de la LC.

En esta figura, aparecen tres tensiones superficiales, cada una propia de cada interfase, que representan la cantidad de energía requerida para aumentar una unidad de superficie. En una situación estable, el balance de estas tres fuerzas define el ángulo de contacto intrínseco a estas tres sustancias necesario para el equilibrio.

Por lo tanto, la expansión de un líquido sobre un sólido es controlada por el valor del AC estático y la tensión superficial de cada sustancia. El *balance de fuerzas local* en un punto de la línea de contacto (LC) es expresado mediante la **ecuación de Young** (eq. 1.1).

$$\Sigma F_x = 0 \quad \rightarrow \quad \gamma_{LV} \cos(\theta) + \gamma_{SL} = \gamma_{SV} \quad \rightarrow \quad \gamma_{LV} \cos(\theta) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1.1)$$

## Cohesión y ecuación de Laplace

Debido a la diferencia de intensidad entre las *fuerzas de cohesión*, enlaces químicos entre las moléculas de líquido, y la atracción ejercida por las moléculas del sustrato sólido (*adhesión*), un volumen de líquido se expandirá en mayor o menor medida sobre un sólido dependiendo también de la atmósfera en que se encuentre.

Desde un punto de vista macroscópico, la cohesión entre las moléculas de la masa del líquido es considerada como una *energía superficial* ( $\gamma$ ), o una fuerza longitudinal, actuando únicamente a lo largo de la interfase, reteniendo las moléculas en un estado inmiscible con el resto de fases presentes.

La forma de una interfase es definida por las fuerzas presentes en el sistema: tensión superficial y presión del vapor y de la fase líquida. La **ecuación de Laplace** relaciona estos tres términos con la geometría de la interfase ( $R_1, R_2$ ).

$$P_G - P_L = \gamma_{LV} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.2)$$

## Experimento de Jurin

El **experimento de Jurin** (figura 1.3) acerca de la altura alcanzada por un líquido a lo largo de un tubo cilíndrico de vidrio de diámetro milimétrico, muestra el efecto derivado de la existencia de la tensión superficial. Visualmente se identifican dos fenómenos: la ascensión del líquido y la curvatura de la interfase. A partir de la **ecuación de Laplace** se puede demostrar cómo ambos están relacionados y son, de hecho, el mismo fenómeno:  $\gamma_{LV}$  y las presiones a ambos lados del menisco, que ocasionan su curvatura, están directamente implicadas en la altura alcanzada. Esta variable vendrá introducida en la ecuación como la causante de la diferencia de presión entre el punto más bajo del tubo y el más alto, debido al peso de la columna de fluido existente entre ambos. Tras un simple desarrollo matemático se obtiene la siguiente ecuación, donde se establece la altura alcanzada en función del radio del tubo.

La curvatura de la *interfase L/V* se denota como  $R'$  (figura 1.3).

$$h = \frac{\gamma_{LV} 2 \cos(\theta)}{R' g \rho}$$

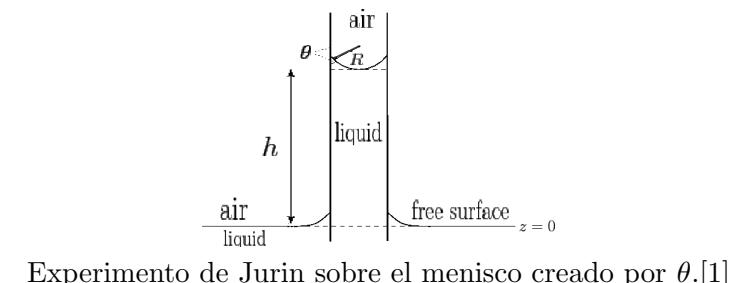


Figura 1.3: Influencia del AC y  $\gamma_{LV}$  en una interfase L/V.

## 1.2. MODELOS ACTUALES

### 1.2.1. Experimento de Chaudhury

Basándose en los conceptos planteados anteriormente, varios científicos propusieron un método de inducción de movimiento en un fluido aprovechando las fuerzas de naturaleza capilar existentes en las interfases del sistema. Dicha técnica consiste en establecer un gradiente del ángulo de contacto estático en un sustrato sólido sobre el cual se deposita un líquido. Éste, instantáneamente, se verá impulsado por una fuerza intrínseca a sí mismo en la dirección del gradiente.

La ecuación 1.1 representa un *balance equilibrado de fuerzas* en un punto de una LC estática (figura 1.2). Si se modifica la geometría de la superficie L/V, mediante una fuerza externa por ejemplo, el AC varía su valor. Como éste ya no es el valor de equilibrio, se denomina *AC dinámico* ( $\theta_d$ ). Manteniendo constante el resto de parámetros (volumen,  $\gamma$ ,  $\rho$ ,  $P$ ), la suma de los vectores de tensión superficial no será nula y por tanto el sistema estará desequilibrado.

Una nueva fuerza se originará en la LC para contrarrestar esta modificación y tender a la situación primera de estabilidad desplazando dicha línea para cambiar el valor del AC. Este término es definido en la ecuación 1.3 como la *fuerza de mojabilidad o fuerza capilar* ( $F_W$ ), la cual es proporcional a la diferencia de valor entre el coseno del AC estático y dinámico y a  $\gamma_{LV}$ .

$$F_W = \gamma_{LV} (\cos(\theta_s) - \cos(\theta_d)) \quad (1.3)$$

Si la situación de inestabilidad descrita pudiera implementarse a lo largo de todo un sustrato sólido, en cada punto existiría una  $F_W$  que, orientadas siguiendo la misma dirección, desplazarían de forma continua la fase líquida. Ello puede lograrse fijando en cada punto una situación de equilibrio distinta, definida por  $\theta$ , que la gota no podrá adoptar, pues cada punto de su periferia tenderá a una posición diferente. Esta última consideración requiere un *tamaño de gota suficientemente pequeño como para que la cohesión del líquido impida la deformación de la interfase L/V, manteniendo un único valor de  $\theta_d$  en toda la LC* (ver sección 2.2).

Este mecanismo fue probado empíricamente por primera vez por **Chaudhury et al.** en 1992 [2]: un gradiente de 70 °/cm del AC estático fue implementado sobre una superficie sólida mediante deposición química de una sustancia gaseosa variando la concentración de la misma gradualmente. Cuando una gota líquida se colocó en la base de este sustrato inclinado 15° se observó el fenómeno descrito causando el desplazamiento hacia arriba de la gota a 1 - 2 mm/s.

### 1.2.2. Análisis de F. Brochard - Wyart

#### Hipótesis

Tres años antes del logro de Chaudhury, **F. Brochard** [5] llevó a cabo un interesante análisis matemático sobre el comportamiento de dos geometrías distintas de gotas (cilíndrica y aplana<sup>1</sup>) sobre un gradiente lineal del coseno del AC estático. Únicamente el primer caso va a ser expuesto a continuación ya que es uno de los puntos de partida del presente proyecto, la otra geometría escapa de las condiciones de problema que se han estudiado. El problema es abordado estableciendo las siguientes hipótesis.

1. Gota de longitud infinita en el eje  $y$ . El problema es reducido a dos dimensiones centrando la atención en la sección transversal de la gota (plano  $x, z$ ).

<sup>1</sup>Sección transversal de una gota achataada por efecto de la gravedad.

2. La pendiente del gradiente, considerado lineal, es suficientemente reducida como para *considerar despreciable la deformación, o expansión, de la gota* a causa de variar su  $\theta$ . Ello significa que los parámetros geométricos se mantienen constantes, lo cual es realmente falso puesto que la forma de la interfase L/V depende del AC en los puntos de la periferia, el cual es función de la posición en  $x$  ( $\nabla_x \theta$ ): cuanto más pequeño, mayor superficie moja el líquido y mayor es el radio de la gota.

El AC de avance  $\theta_a$  y el de retroceso  $\theta_r$  (delante y detrás de  $x_G$ ) son ángulos dinámicos y tienen el mismo valor. De esta forma nunca igualarán al valor del AC estático en esos puntos ( $x_G - R, x_G + R$ ).

3. La deformación de la gota causada por la gravedad o por la inercia del movimiento son despreciables.
4. Los ángulos son suficientemente pequeños, y por ende la altura de la gota, como para trabajar con las simplificaciones de las hipótesis de lubricación en lo que respecta a las ecuaciones de Navier - Stokes aplicadas a la masa líquida.

### Ecuaciones principales y la singularidad matemática

En la geometría cilíndrica (figura 1.4) se obtuvieron ecuaciones de velocidad similares en función del AC.

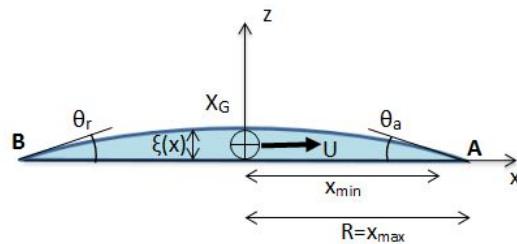


Figura 1.4: Sección transversal de gota cilíndrica estudiada por Brochard.

Las fuerzas actuantes son la tensión por rozamiento viscoso en el seno del líquido (eq.1.4) y la fuerza capilar en la LC (eq. 1.3). El término viscoso es calculado a partir de las ecuaciones de *Navier - Stokes bajo las simplificaciones de lubricación*. Así, el perfil de velocidades obtenido en el interior de la gota corresponde a un flujo de tipo Poiseuille.<sup>2</sup>

$$F_v = 3\eta U \int_A^B \frac{dx}{\xi(x)} \sim F_v = \frac{6\eta U}{\theta_{e0}} \ln \frac{x_{max}}{x_{min}} \quad (1.4)$$

Si la tensión viscosa se calcula entre  $x_G$  (centro de la gota) y LC, es decir a lo largo de todo el radio de la base, se anula el denominador tras la integral apareciendo una singularidad: el rozamiento viscoso tiende a infinito en los puntos de la LC. Este resultado no es real puesto que implicaría la imposibilidad de que un líquido deslice sobre un sólido y lo pueda mojar. Realmente este problema fue planteado anteriormente por **Huh y Scriven** en su famosa paradoja [8]. Sin resolver este problema físicamente, Brochard propuso un parámetro ( $x_{min}$ ) que definía la distancia radial desde el centro de masa hasta donde calcular el rozamiento viscoso.  $x_{max}$  es el radio

<sup>2</sup>Desarrollo matemático detallado en anexos.

entero de la base, desde  $x_G$  hasta el punto  $A$  o  $B$  (véase la figura 1.4 para más detalle).  $l_n$  se define como el logaritmo de  $\epsilon = \frac{x_{min}}{x_{max}}$  en la expresión (ecuación 1.5).

El valor de dicho parámetro ( $\epsilon$ ) no tiene una influencia apreciable sobre los resultados, por lo que se escoge su valor aleatoriamente siempre que este contenido en el rango  $\{10^{-3}, 10^{-7}\}$ , como es comentado más adelante (análisis paramétrico, sección 3.1.1).

Finalmente, un valor finito de la fuerza viscosa se obtiene al eliminar de los cálculos la región cuya física no es comprendida y que posiblemente deba ser analizada desde un punto de vista distinto (véase la reseña sobre la Teoría cinética molecular, anexo A). Este término se introduce en un balance de fuerzas para compensar la  $F_W$  y así obtener una *expresión de la velocidad del centro de masa*. A partir de las hipótesis supuestas inicialmente, la velocidad de todos los puntos del líquido será:

$$U \simeq \frac{2\xi_0 S'}{3\eta l_n} \quad (1.5)$$

Las relaciones resultantes entre los citados parámetros son coherentes: una disminución de la velocidad puede ser provocada por un aumento de la viscosidad ( $\eta$ ), o una disminución de la altura máxima de la gota ( $\xi_0$ ), esto es, la masa líquida más expandida en el sólido. La pendiente del gradiente ( $S'$ ) también es directamente proporcional a  $U$ .

Este primer resultado es de gran interés, además de para la comunidad científica centrada en este campo, para la industria de recubrimientos, quien ha experimentado un fuerte desarrollo desde las primeras investigaciones en el comportamiento de líquidos sobre sustratos sólidos.

Una vez analizado este caso, Brochard estudió una geometría más realista: el **casquete esférico**. Sin embargo, la única diferencia que establece concierne a la expresión de la fuerza motriz, o fuerza capilar: puesto que la velocidad  $U$  sigue la dirección  $x$  pero la LC se expresa en coordenadas radiales. La  $F_W$  depende entonces del *ángulo acimutal* ( $\phi$ ) para los puntos de la base que estén distanciados en el eje  $y$  del centro de masa ( $x_G, y_G$ ). Como consecuencia, dicha fuerza motriz debe separarse en sus dos componentes ( $x$  e  $y$ ) para su correcta interpretación física: el líquido es únicamente puesto en movimiento por  $F_W \cos \phi$ , a la que se opone la fricción ( $F_V$ ). Cabe destacar que estas consideraciones están hechas desde un punto de vista local, centrándose en la dinámica de cada punto de la LC individualmente.

### 1.2.3. Análisis de Subramanian

Un *cálculo dinámico más global de la geometría esférica* fue el realizado por **Subramanian** [9]. Además, en su estudio se aborda una *comparación entre los valores de velocidad* obtenidos a partir de dos expresiones distintas de la tensión viscosa.

#### Hipótesis

Las hipótesis tomadas por el autor comparten algunos puntos con las de Brochard, como son la *no deformación* de la gota ( $\theta_d(\phi) = cte$ ), la aplicación de las *simplificaciones de lubricación* y la *no influencia de la gravedad o la inercia*. No obstante, existe una importante diferencia entre ambos estudios porque el de Subramanian considera la masa de líquido y la LC globalmente, es decir que calcula el balance de fuerzas teniendo en cuenta la interacción entre todos los puntos de la LC y del seno del líquido.

## Ecuaciones

La fuerza capilar se integra a lo largo de la periferia (ecuación 1.7), ver para más detalles los anexos.

$$F_W = 2R\gamma_{LV} \int_0^\pi [\cos \theta_s(\phi) - \cos \theta_d] \cos \phi d\phi \quad (1.6)$$

$$F_W = \pi R^2 \gamma_{LV} S' \quad (1.7)$$

Resolviendo Navier - Stokes con las simplificaciones de lubricación se obtiene una expresión de la velocidad de tipo Poiseuille. En este caso, la fuerza de rozamiento viscoso (ecuación 2.15) está relacionada con los parámetros del sistema de forma similar a la obtenida por Brochard.

$$F_v = 2 \int_0^\pi \int_0^{R(1-\epsilon)} \tau_v(0, y) r dr d\phi = -6\pi\eta U \int_0^{R(1-\epsilon)} \frac{r}{\xi(r)} dr \quad (1.8)$$

Donde  $\xi(x, y)$  es la altura de la gota. Esta función puede ser fácilmente deducida por cálculos geométricos:

$$\xi(x, y) = \sqrt{R^2 \csc^2 \theta_d - r^2} - R \cot \theta_d \quad (1.9)$$

Finalmente,

$$F_v = -6\pi\eta U R [G(\theta, 1 - \epsilon) - G(\theta, 0)] \quad (1.10)$$

$$\text{Donde } G(\theta, \zeta) = -[\cot \theta \ln(\sqrt{\csc^2 \theta - \zeta^2} - \cot \theta) + \sqrt{\csc^2 \theta - \zeta^2} - \cot \theta] \quad (1.11)$$

La expresión de la velocidad  $U$  se halla igualando la fuerza motriz  $F_W$  a la fuerza resistiva  $F_V$ . He aquí un dato relevante: la función resultante tiene la misma dependencia de los parámetros que ecuación 1.5 pero **reducida en un factor 2**. Subramanian justifica esta diferencia con la *visión global del sistema* tomada en su análisis, donde la fuerza viscosa se calcula como la suma de la fricción en todos los puntos de la superficie S/L, salvo en el borde de espesor  $\epsilon$ .

### 1.2.4. Influencia de la histéresis de $\theta$ en el movimiento de una gota sobre un plano inclinado.

Aunque hasta el momento sólo se ha mencionado el AC estático, lo cierto es que éste es el promedio de los dos valores de equilibrio existentes en el contacto con una fase sólida o líquida:

- Si, mediante una fuerza externa (sea la gravedad, por ejemplo), la *interfase L/V* se deforma provocando un aumento de  $\theta$  (la LC se encoge), no surgirá la  $F_W$  hasta que no se supere el valor límite superior indicado en la figura 1.5 a). A partir de entonces, la LC avanzará ( $U > 0$ ) con el fin de reducir  $\theta_A$  a su valor inicial.
- En el caso de reducir  $\theta$ , o expandir la LC, será necesario sobrepasar el umbral inferior  $\theta_{Rlim}$  marcado en la imagen para que  $F_W$  restablezca el sistema a su posición de equilibrio y la LC retroceda para aumentar  $\theta_d$ .

## Explicación del fenómeno observado empíricamente

Cuando una gota se deposita en un sustrato inclinado, ésta experimenta una deformación debido a la acción de la gravedad sobre el volumen de líquido. En función del tamaño de la gota y el ángulo de inclinación, *la LC no percibe alteración alguna*. A medida que se aumentan cualquiera de los parámetros mencionados, se consigue hacer deslizar el líquido: la proyección de la gravedad sobre el eje del plano aumenta hasta lograr arrastrar la masa fluida y forzar el movimiento de la LC. Dicha situación está representada en la figura 1.5 b), donde el ángulo de avance ( $\theta_a$ ) y el de retroceso ( $\theta_r$ ) corresponden al punto inferior y superior (en el eje del plano) respectivamente.

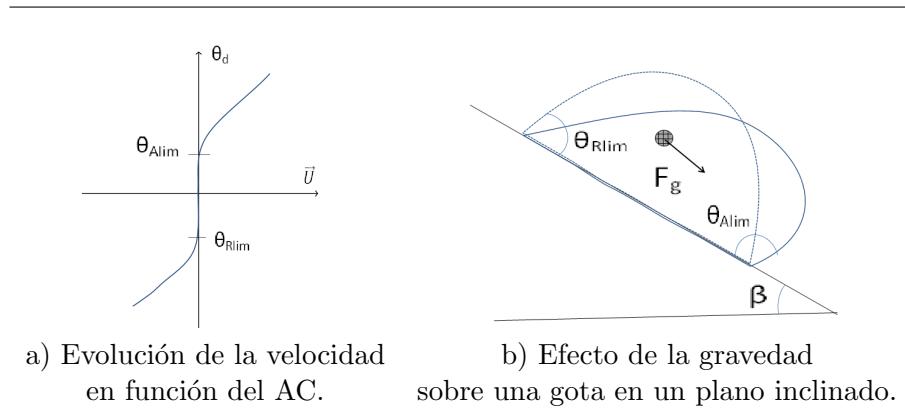


Figura 1.5: Histéresis de  $\theta$

En esta imagen se observa claramente cómo ambos ángulos tienen valores distintos ( $\theta_{Alim} > \theta_{Rlim}$ ), **a la diferencia entre dichos valores extremos se le denomina histéresis**.

Sólo cuando  $\theta_A > \theta_{Alim}$  y  $\theta_R < \theta_{Rlim}$ , debido a la deformación del volumen líquido, *la gota deslizará a causa de la acción de la fuerza capilar*, no debido a la gravedad como inicialmente se puede pensar. Parte de la LC retrocede para aumentar su  $\theta_d$ , modificado por la deformación de la gota. La otra parte de la LC avanza para restablecer el AC. El resultado es el deslizamiento neto del líquido hacia abajo. Esto se puede entender claramente atendiendo a la gráfica de **Tanner** [18], figura 1.5 a).

Así, existe un rango de valores comprendido entre ambos límites, para los cuales la LC no se mueve. Sin embargo, *no por ello se deduce la ausencia o nulidad de una fuerza capilar*. Lo único que es posible afirmar con seguridad es que *las fuerzas actuantes, cualesquiera que sean, se equilibren en este intervalo ( $\Sigma F = 0$ )*.

Algunas investigaciones relacionan la existencia de la histéresis con la rugosidad del material del sustrato, o a la heterogeneidad química del mismo [17]. A pesar de la incertidumbre acerca de este mecanismo, algunos autores han propuesto teorías complementarias a las existentes sobre la capilaridad incluyendo alguna formulación matemática del fenómeno [20]. El interesante estudio experimental desarrollado por **B. Krasovitsky y Marmur** [21], así como el modelo teórico propuesto por **M.E.R. Shanahan** [22] basado en consideraciones energéticas, pueden ayudar a profundizar en este tema para averiguar y saber explicar lo que ocurre exactamente en la línea triple.

## Consecuencias

En el caso expuesto del plano inclinado, la única fuerza motriz del sistema es la gravedad, puesto que es quien deforma la gota para superar la histéresis. Sin restricciones de volumen, puede encon-

trarse la situación en que solo una parte de la gota (por ejemplo, el segmento de LC más frontal) supere la histéresis. Si esto sucede, esta zona avanzaría arrastrada por la gravedad provocando un cambio en la geometría y, por tanto, en el AC de cada punto.

Sin embargo, aquí se está introduciendo otro concepto que condiciona el problema: *la cohesión del líquido*. Si esta fuerza es suficientemente grande frente a la gravedad encontraremos la imposibilidad de deformar la masa líquida a cualquier otra geometría donde  $\theta_d(\phi)$  no sea constante (ello implica *necesariamente una geometría de casquete esférico* minimizando la energía superficial). Es lógico, entonces, que en el caso primero, en el que  $\vec{g}$  es la única fuerza externa del sistema, *el líquido nunca podrá deslizar por el plano* al no ser posible superar los dos  $\theta_{lim}$  existentes en distintas puntos de la LC con un mismo valor de  $\theta_d$ . Este fenómeno se observa comúnmente tras la lluvia, cuando incluso en superficies verticales ciertas gotas de agua parecen estar adheridas sin deslizar hacia abajo.

En la figura 1.6 se muestra el efecto de un gradiente del AC estático sobre un sustrato sólido para vencer la histéresis. En este caso, un volumen pequeño de líquido donde la cohesión predomine puede ser puesto en movimiento. Evidentemente, cuanto menor sea el volumen de la gota será necesario implementar un gradiente más intenso.

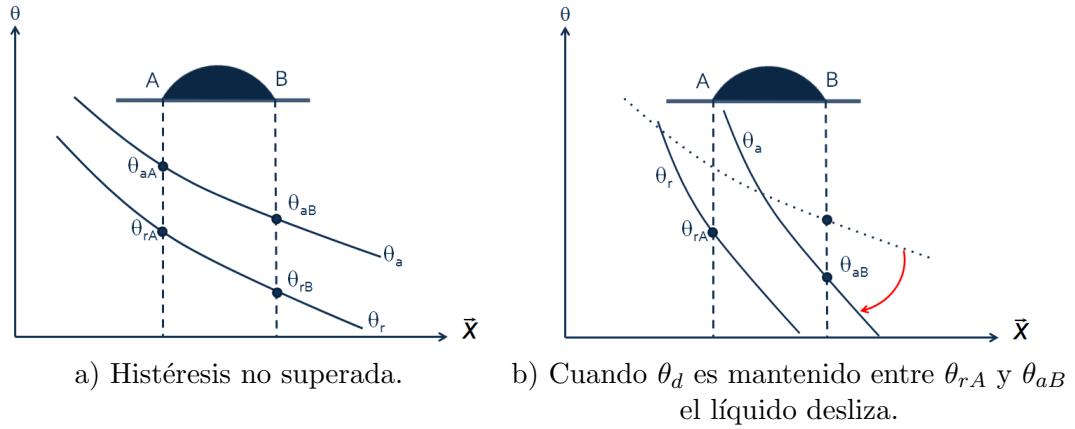


Figura 1.6: Hystéresis vs. gradiente de  $\theta$

Para que el líquido se mueva hacia la derecha en la imagen, necesitaremos una  $F_W$  positiva en la mitad derecha de la gota, e inversa en la mitad contraria que retrocederá con  $\theta_R$ . Para ello, según la expresión 1.3,  $\theta_d$  deberá sobrepasar simultáneamente los dos ángulos límites de avance y retroceso, puesto que la cohesión mantiene la forma esférica del líquido ( $\theta_d(\phi) = cte$ ).

En la figura a) se observa que esto no se cumple y que el AC de la superficie L/V respeta la condición:

$$\theta_{Rlim} < \theta_d < \theta_{Alim} \quad (1.12)$$

Aumentando la pendiente del gradiente se comprueba cómo fácilmente se invierte esta situación, haciendo posible vencer la histéresis, desequilibrando el sistema e induciendo movimiento en el líquido, tal y como se explicó cualitativamente en la sección 1.2.1.

## Capítulo 2

# Modelo hidrodinámico

Existen en la bibliografía varios modelos teóricos acerca del comportamiento de un líquido sobre una superficie sólida. Sin embargo, la mayor parte están basados en la resolución de las complejas ecuaciones hidrodinámicas desde un punto de vista lagrangiano, o en teorías alternativas fundamentadas desde otra perspectiva, como la **teoría cinética molecular** (anexo A), o el **modelo de Shikhumurzaev** [10]. En cualquier caso, se trata de modelos complejos cuya comprensión no está al nivel de este proyecto.

Debido a ello, se prefirió construir un *sistema de ecuaciones sencillo* para estimar con cierta precisión la dinámica de una gota de líquido sobre un gradiente del AC estático, tanto  $\theta_a$  como  $\theta_r$ . Una vez identificados los términos representativos del comportamiento del líquido, se debe estudiar la *incorporación de términos de transferencia de energía y masa*, ello enfocado al desarrollo de un sistema de *evacuación de burbujas de vapor en un entorno de evaporación* (situación inversa a la estudiada por Chaudhury en [4]). Este es el tema de la tesis doctoral donde se contempla el presente trabajo.

Así, a pesar del buen comportamiento de algunos modelos encontrados, el estudio se centró únicamente en la teoría hidrodinámica para modelar el fenómeno. No obstante, no se descarta una posible mejora del modelo añadiendo términos correspondientes a otros análisis desde perspectivas distintas.

### 2.1. GEOMETRÍA CILÍNDRICA

Este estudio fue desarrollado por **Felipe Mancio** como parte de su tesis doctoral. A partir de su trabajo, elaboramos conjuntamente el modelo que ocupan los apartados siguientes.

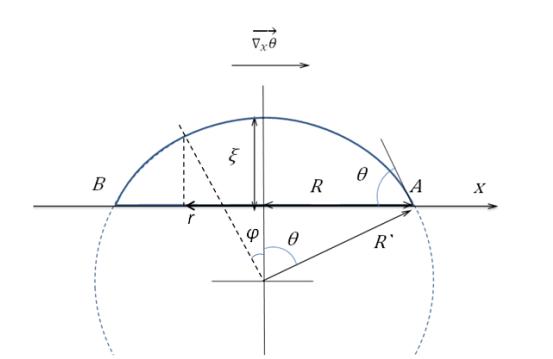
#### 2.1.1. Definición del problema e hipótesis

La resolución de este problema está basada en el análisis de Brochard con ciertas modificaciones para dotarlo de más realismo. Así,

- No se aplican las simplificaciones de ángulos pequeños. El modelo es válido para ángulos de hasta  $90^\circ$ , aunque posteriormente se muestra otra limitación por la que los resultados no son fiables para ángulos próximos a dicho valor.
- Se acepta la deformación de la gota al desplazarse a lo largo del gradiente, manteniendo siempre la forma circular del perfil ( $\text{variación de } \theta_s \Rightarrow \text{variación de } R$ ). Tampoco se considera

la inercia suficientemente alta como para deformar el líquido.

El líquido está confinado por la interfase L/V en una geometría cilíndrica de profundidad infinita en el eje  $y$  posicionado sobre un gradiente lineal de  $\theta$  siguiendo la dirección  $x$ . Para su análisis se toma una sección del plano  $x, z$ , como se muestra en la figura 2.1.



Sección transversal de una gota cilíndrica

Figura 2.1: Parámetros de la geometría cilíndrica.

Puesto que la *deformación de la interfase L/V*, y en consecuencia también la superficie S/L , está permitida, la posición relativa entre los puntos de la LC, **A** y **B**, es función del tiempo. La posición del centro de masa ( $x_G = \frac{x_A + x_B}{2}$ ) se calcula en cada instante para obtener la velocidad neta de traslación de la masa líquida.

Además, la anchura de la gota viene dada por la diferencia  $x_A - x_B$ , quien está relacionada con  $\theta_d$  a través del volumen de líquido (ver anexos para detalles dicho cálculo geométrico).  $\xi$  representa la altura de la gota en cada punto  $x$ .  $\theta$  es el AC dinámico, que corresponde a  $\varphi_{max}$ .  $\varphi$  es la coordenada angular en coordenadas cilíndricas.  $R'$  representa el radio de curvatura de la interfase L/V.  $r$  es la coordenada de los puntos pertenecientes a la interfase S/L, no es coordenada radial en c. cilíndricas,  $R$  es  $r_{max}$ .

Las incógnitas del problema son:  $\theta_d(t)$ ,  $x_A(t)$  y  $x_B(t)$ .

### 2.1.2. Ecuaciones

El sistema está compuesto por tres ecuaciones:

- El balance de fuerzas entre  $F_W$  y la tensión de rozamiento viscoso integrado en la base de la gota (ecuación 2.1). Esta ecuación muestra la relación entre  $\theta_d$  y la velocidad de los puntos delantero y trasero de la línea de contacto ( $U_{A/B} = \frac{dx_{A/B}}{dt}$ ). La inercia no se incluyó inicialmente en el balance.

Estableciendo el equilibrio de fuerzas en los dos puntos, **A** y **B**, separadamente se obtienen dos de las tres ecuaciones necesarias.

$$F_{v_{A/B}} = F_{W_{A/B}} \Rightarrow \frac{dx_{A/B}}{dt} \frac{3\mu l_n}{\tan \theta_d} = \gamma_{LV} (\cos \theta_d - \cos \theta_{A/B}) \quad (2.1)$$

La fuerza viscosa es similar a la deducida por Brochard con la salvedad de que no se consideran las simplificaciones de ángulos pequeños.

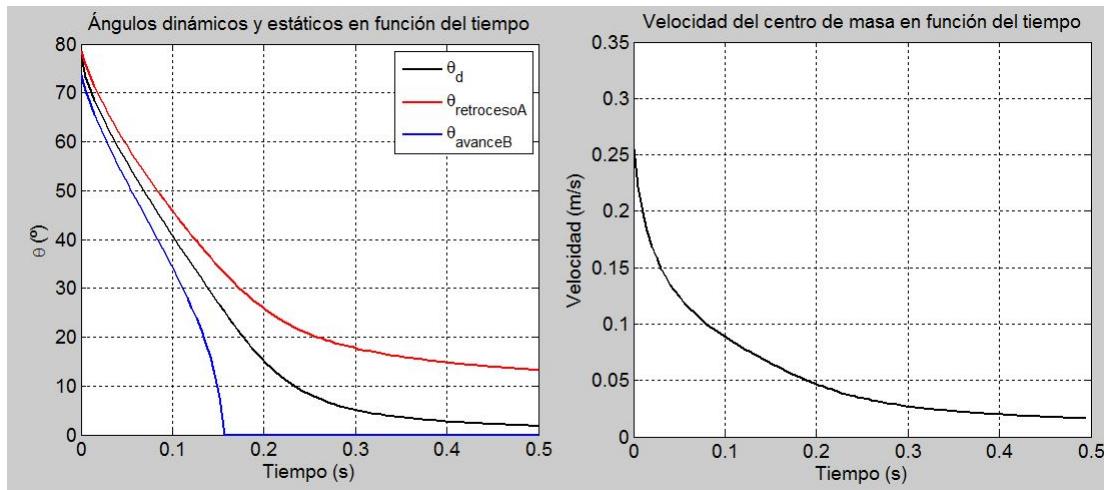
- La ecuación de continuidad cierra el sistema ( $V = cte$ ). El volumen queda relacionado con las incógnitas del problema a través de la definición geométrica del segmento circular (ecuación 2.2).

$$x_B(t) - x_A(t) = \sqrt{\frac{V8 \sin \theta_d(t)}{2R(2\theta_d(t) - \sin 2\theta_d(t))}} \quad (2.2)$$

Derivando esta tercera restricción respecto al tiempo, es fácil relacionar el AC dinámico con la velocidad de los dos puntos de la LC. Sustituyendo entonces la ecuación (2.2) en (2.1) se obtiene la función de  $\theta_d$  respecto al tiempo (velocidad de expansión de la gota,  $\frac{d\theta_d}{dt}$ , implícitamente relacionada con  $U$ ), que da la solución al sistema.

### 2.1.3. Resultados

La simulación numérica fue ejecutada para valores de entrada de  $1,5\mu\text{l de volumen}$ , un *gradiente de*  $\theta_{Amax} = 80^\circ$  a  $\theta_{Amin} = 12^\circ$  de  $1\text{ cm}$ . La velocidad media obtenida se aproxima a  $5\text{ m/s}$  cuando la histéresis no se considera. Si se introduce este término en el gradiente ( $h = 5^\circ$ ), la velocidad se reduce hasta  $20\text{ cm/s}$ , como se ve en la siguiente figura. La gota avanza desde el lado más hidrófobo del sustrato hacia la zona hidrófila, con valores de  $\theta$  menores, lo cual es lógico y corresponde a la intuición. También se observa un estiramiento de la forma de la interfase L/V debido a la reducción del AC dinámico, y al aumento de la distancia entre **A** y **B**, en el tiempo.



- a) Evolución del AC dinámico en el tiempo, siempre mantenido entre los límites de avance y retroceso del punto delantero y trasero de la LC. b) Evolución de la velocidad de traslación neta del líquido con el tiempo.

Figura 2.2: Variación de  $\theta_d$  y  $U_G$  en el tiempo de una gota cilíndrica sobre un gradiente considerando la histéresis.

## 2.2. GEOMETRÍA ESFÉRICA

### 2.2.1. Definición del problema e hipótesis

Los resultados del análisis anterior son coherentes, pero no pueden ser considerados más que una aproximación de la realidad, aún lejos de reproducir el experimento realizado por Chaudhury [2]. En esta sección se presenta el fundamento teórico del modelo construido como objetivo del presente proyecto, el cual considera la situación más real y general posible en cuanto a condiciones de trabajo.

A continuación se indican las hipótesis de partida.

- La fuerza de cohesión (ecuación 1.2) es siempre dominante respecto a otras fuerzas actuantes sobre el líquido o las interfasas. Por lo tanto, la gota mantiene siempre la geometría de casquete esférico definida por ( $\theta_d(\phi) = \text{constante}$ ) a lo largo de la LC.
- El volumen del líquido no varía durante el movimiento.
- El sistema se encuentra siempre en la situación de *mínima energía superficial*, adaptando la forma de las interfasas L/V y S/L a esta condición.

Cabe destacar la consideración de esta última hipótesis para el planteamiento del modelo matemático. Existen varias propuestas de modelos teóricos de simulación del comportamiento de una gota de líquido sobre un gradiente del AC. Las expresiones de la fricción viscosa son comunes en muchos de ellos, partiendo de los trabajos de Brochard o Subramanian, aunque existen formulaciones alternativas, como la enunciada por Cox [11]. Sin embargo, no hay ningún modelo que relacione la geometría esférica, más realista, con el concepto termodinámico de *energía libre* del sistema. Esta hipótesis es un rasgo distintivo de nuestro modelo que permite encontrar el *valor exacto de la geometría de la gota en cada punto del gradiente*.

Los parámetros e incógnitas del sistema son similares al problema anterior salvo que se añade la componente acimutal  $\phi$  respecto al eje  $x$ . La geometría se presenta en la siguiente figura.

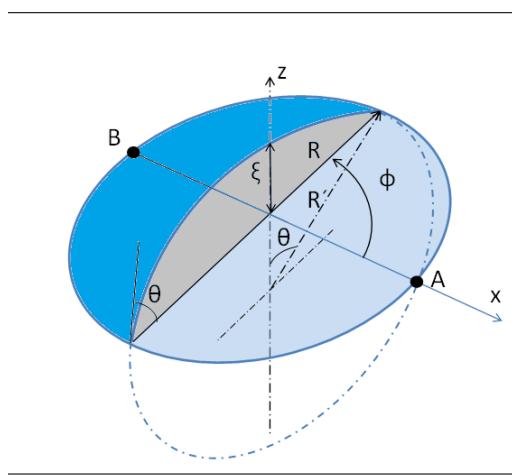


Figura 2.3: Sección transversal de una gota en geometría esférica ( $\xi = h$ ).

## 2.2.2. Ecuaciones

### Geometría

La primera ecuación del sistema es puramente geométrica:

$$r^2 = R'^2 - z^2 \Rightarrow V = \int_{R' \cos \theta_d}^{R'} \pi r^2 dz \Rightarrow V = \frac{R^3 \pi}{3 \sin \theta_d} (2 - 3 \cos \theta_d^2 + \cos \theta_d^3) \quad (2.3)$$

En el anexo B.1 se pueden encontrar más detalles del cálculo.

### Condición de mínima energía superficial

Una vez que el radio  $R$  ha sido directamente relacionado con el  $AC$ , la última hipótesis planteada define la geometría del líquido que corresponde a cada posición de  $x_G$ : durante el desplazamiento, la interfase L/V se expande para adaptar su forma a las imposiciones del gradiente hasta encontrar una situación estable, pues en cada posición del substrato se ha implementado un valor del AC de equilibrio distinto.

La energía superficial del sistema viene dada por la ecuación (2.4). La expansión de la gota implica un incremento de las superficies  $L/V$  y  $S/L$ , pero la superficie de separación S/V reduce su valor. Por tanto existe un compromiso entre el tamaño de cada una de las tres interfaces para encontrar el punto óptimo de energía.

Un incremento diferencial del radio de la base implica un cambio en la energía libre superficial total ( $G$ ):

$$dG = \gamma_{LV} dA_{LV} + \gamma_{SV} dA_{SV} + \gamma_{LS} dA_{LS} = \gamma_{LV} (\cos \theta_s - \cos \theta_d) dA_{SL} \quad (2.4)$$

El valor mínimo de  $G$  se encuentra en el punto donde se anula la primera derivada de la función  $G$  respecto al radio  $R$ , resultando

$$\boxed{\cos \theta_d = \frac{\cos \theta_a|_{x_G} + \cos \theta_r|_{x_G}}{2} + \frac{\psi(\theta_d, x_G)}{2\pi}} \quad (2.5)$$

El ángulo  $\theta_d$  que minimiza la energía superficial tendrá un valor comprendido entre  $\theta_s$  del gradiente en el punto **B** y el correspondiente al punto **A**, como es de esperar, puesto que un valor fuera del rango que abarca la gota carece de sentido. Será la forma del gradiente quien determine si  $\theta_d$  toma un valor de  $\theta(x)$  más próximo a  $x_A$ , en el caso de un gradiente de pendiente creciente, o a  $x_B$  en el caso contrario.

Sustituyendo una función de  $R(\theta_d, V)$ , obtenida a partir de (2.3), en (2.5) se obtiene una expresión no lineal que se resuelve numéricamente en Matlab empleando el **método de Newton-Raphson**. Las iteraciones parten del valor  $\theta_d(i=0) = \frac{\cos \theta_a|_{x_G} + \cos \theta_r|_{x_G}}{2}$  para cada valor de  $x$ .

Una vez resuelta la ecuación no lineal ya se dispone de los valores de  $\theta_d$  para cada posición  $x_G$ , y a través de la ecuación (2.3) y un volumen conocido se deducen los radios  $R(x_G)$ . La relación entre la posición y el tiempo se establece imponiendo la *condición de conservación del momento lineal*.

$$Mg \sin \beta + F_{W_X} + F_{v_X} = M \frac{dU}{dt} \quad (2.6)$$

## Fuerzas

La geometría de la gota ya ha sido relacionada con la posición del centro de masa. Es necesario ahora encontrar la función de dicha variable con el tiempo, para ello se estudia el balance de fuerzas (ecuación 2.6) en la dirección longitudinal de desplazamiento ( $\vec{x}$ ). La *gravedad*, la *fuerza capilar*, la *fricción viscosa* y la *inercia* son los términos considerados que contribuyen al comportamiento de la LC.

### *GRAVEDAD*

La contribución del peso depende del ángulo de inclinación  $\beta$ . Al ser negativo, la pendiente del gradiente favorece un desplazamiento positivo deslizando hacia abajo. En caso contrario el líquido es frenado en su ascensión sobre el plano inclinado.

### *FUERZA CAPILAR*

Tal y como se definió en la ecuación (1.3),  $F_W$  surge a partir de una situación de inestabilidad en el *ángulo de contacto* ( $\cos\theta_s \neq \cos\theta_d$ ). En el experimento de **Chaudhury** queda explicado cómo se generaba una *situación de inestabilidad en todos los puntos de la LC* implementando un gradiente continuo de  $\theta$ .

Para hallar la expresión final de la fuerza se toma su proyección en la dirección del gradiente puesto que ésta es la componente que induce traslación neta de la LC. La integral a lo largo de la línea triple ( $\phi$  entre 0 y  $2\pi$ )<sup>1</sup> se calcula a continuación con el objeto de estudiar el sistema desde una perspectiva global, al igual que Subramanian (sección 1.2.3).

$$F_{W_X} = 2 \int_0^\pi \gamma_{LV} (\cos\theta_s(x) - \cos\theta_d) R \cos\phi d\phi \quad (2.7)$$

Los cálculos están desarrollados para un gradiente polinómico de tercer grado por la versatilidad de estas funciones para componer otras más complejas. De esta forma, a partir de este análisis se puede abordar cualquier otro tipo de gradiente simplemente aproximando su forma por una suma de polinomios de grado 3. Como resultado,

$$\cos\theta_{a/r} = x^3 A_{a/r} + x^2 B_{a/r} + x C_{a/r} + D_{a/r} \quad (2.8)$$

$$H(x) = \cos\theta_a(x) - \cos\theta_r(x) \quad (2.9)$$

Siendo  $x$  la coordenada en el eje  $x$  de cada punto de la periferia:  $x = x_G + R \cos\phi$ .

De acuerdo con la definición de fuerza capilar, la diferencia entre el AC estático y el dinámico se analiza en cada punto de la periferia. *La histéresis ( $H$ ) se tiene en cuenta suponiendo que la mitad derecha de la gota es gobernada por  $\theta_{dA}$* , puesto que esta zona de la LC siempre avanza, y *el lado izquierdo controlado por  $\theta_{dR}$* , ya que esta parte retrocede en el eje  $x$ .

En la figura 2.4 de la izquierda se muestran los valores del AC estático marcados por el gradiente en cada posición, así como el AC dinámico óptimo hallado en el apartado anterior (para un gradiente lineal con las pendientes de  $\theta_a$  y  $\theta_r$  iguales, el ángulo óptimo coincide con el valor del gradiente en  $x_G$ ).

---

<sup>1</sup>Debido a la simetría del problema, los límites de integración comprenden únicamente  $\phi \in \{0, \pi\}$ . Si el problema es dividido en dos mitades, las fuerzas actuantes en cada parte serán completamente equivalentes puesto que las condiciones en ambos lados son las mismas.

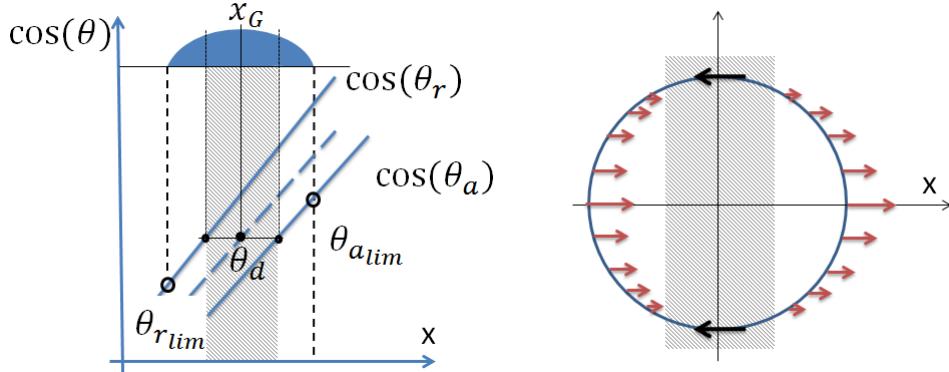


Figura 2.4: Región de la LC cuyo AC dinámico está comprendido en la histéresis.

Es importante comprender qué ocurre en la región en el centro de la gota donde  $\theta_a < \theta_d < \theta_r$  (región sombreada). A partir de lo explicado anteriormente, y de la figura 1.5 a), se deduce que los puntos de la LC en esta zona no experimentan movimiento. Sin embargo, según la definición de la  $F_W$ , y considerando las zonas cuyo AC estático es el de avance y cuáles el de retroceso, *los valores obtenidos de la fuerza capilar en esta región son negativos (representados por las flechas negras)*. Las flechas rojas indican la fuerza en sentido positivo en el resto de la LC. Lejos de desechar este resultado, se ha interpretado globalmente como *la resistencia a la fuerza motriz, actuante en una parte de la LC, ejercida por la porción de líquido sin movimiento neto de fluido*, es decir a causa de la *histéresis*.

Así pues, la dinámica de la gota está controlada por el desequilibrio entre  $F_W$  y su opuesta en la zona de histéresis: cuando la primera es mayor que la segunda, la diferencia es positiva y LC se mueve siguiendo el gradiente arrastrando al líquido a causa de la cohesión. En caso contrario, cuando el valor de  $F_W$  de la región de histéresis sea mayor que la fuerza motriz, la gota permanecerá en la misma posición. Desde este punto de vista *la histéresis se considera como un umbral a superar por la fuerza capilar positiva* que varía con el *volumen o la pendiente del gradiente* (ver sección 1.2.4).

Esta interpretación se asemeja a la fuerza de fricción por el rozamiento entre dos superficies sólidas: existe un límite máximo de fuerza dado por la rugosidad de las superficies y la fuerza perpendicular de la una sobre la otra (*fuerza de fricción = fuerza normal · coeficiente de rozamiento*). No obstante, dicha fuerza resistiva tomará sólo aquel valor que compense a una fuerza externa que tienda a deslizar una de las superficies sobre la otra, alcanzando un límite máximo por encima del cual puede ser superada para poner el sistema en movimiento. En este modelo se ha seguido el mismo argumento para dar una formulación matemática a la histéresis sin aplicar otras teorías.

La expresión final obtenida para  $F_W$  relaciona los coeficientes del gradiente con los parámetros geométricos de la gota, como  $\theta_d$  (ecuación 2.3). Así,

$$F_W = \gamma_{LV} R \left[ 2 \left( \cos(\theta_{a_{x_G}}) - \cos(\theta_{r_{x_G}}) \right) + \psi_F \right] \quad (2.10)$$

## FUERZA VISCOSA

El líquido experimenta una tensión de rozamiento con la superficie sólida durante su deslizamiento. El valor de esta fuerza resistiva es directamente proporcional a la velocidad de desplazamiento. Dos términos viscosos se calculan de forma distinta para comparar los resultados de la simulación: por un lado se toma la expresión de tensión de fricción desarrollada por *Brochard*, siendo su principal característica la aproximación  $\xi \approx (R - r) \tan \theta_d$ , discutida más adelante. El segundo término alternativo de esfuerzo viscoso se obtiene a partir de un desarrollo matemático riguroso dado por *Subramanian et al* [9].

Ambos autores coinciden en que el perfil de velocidades en el seno del líquido corresponde al de tipo Poiseuille, partiendo de un punto común.

$$\tau_{xy}|_{z=0} = -\eta \frac{\partial u_x(z, t)}{\partial z}|_{z=0} = -3\eta \frac{U}{h(x, y)} \quad y \quad F_v = \int \int_{\Omega} \tau_{xy}|_{z=0} d\Omega \quad (2.11)$$

### Aproximación de Brochard.

En este trabajo, la altura de la gota ( $\xi$ ) se presenta como una función simple del AC suponiendo que la dimensión vertical es varios órdenes de magnitud inferior a la horizontal ( $\xi \ll R$ ). Esta afirmación es únicamente respetada si  $\theta_d$  tiene un valor muy reducido. La altura se expresa como  $\xi(x, y) \approx R \tan \theta$ . Para adaptar este término a situaciones más generales, sin la restricción de ángulos pequeños, se incluye el parámetro  $p$  que representa el porcentaje del radio medido desde la LC donde la aproximación de la altura es válida: cuanto mayor es  $\theta_d$ , mayor es  $p$ .<sup>2</sup>

Los límites de cálculo de la integral han sido modificados para una formulación de la fuerza más correcta. Además, atendiendo a la ecuación (2.11), se estima una disipación viscosa más intensa para alturas menores, lo que justifica el cálculo de la disipación viscosa total únicamente en la zona próxima a la LC ( $R_{min} = R(1 - p)$ ,  $R_{max} = R(1 - \epsilon)$ ), como describe Brochard en su análisis.

$$F_{v_x} = \int_0^{2\pi} \int_{R(1-p)}^{R(1-\epsilon)} -3\eta v_x \frac{r dr d\phi}{(R - r) \tan \theta_d} \quad (2.12)$$

Donde se distinguen dos contribuciones a la velocidad de la LC:  $\vec{v} = \frac{\partial R}{\partial t} \vec{e}_r + U \vec{e}_x$

- La primera corresponde a la componente longitudinal de la velocidad de expansión de la LC.
- La segunda es propiamente la velocidad neta de desplazamiento proyectada en  $x$ .

$$F_{v_x} = -\frac{dx}{dt} \frac{6R\pi\eta}{\tan \theta_d} \left( \ln \frac{\epsilon}{p} + p - \epsilon \right) \quad (2.13)$$

### Expresión de Subramanian.

La función de la altura en relación con  $\theta_d$  y la coordenada radial ( $\vec{r}$ ) se deduce de la figura

---

<sup>2</sup>Sin embargo, su valor se considera constante durante el movimiento y expansión de la gota, por lo que su dependencia de  $\theta$  y la posición  $x$  no se tiene en cuenta en el modelo.

2.3.La simetría respecto al eje  $z$  se tiene en cuenta, siendo *la función anterior independiente de  $\phi$* .

$$\xi(r) = \sqrt{R^2(\csc \theta_d)^2 - r^2} - R \cot \theta_d \quad (2.14)$$

Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación (2.11), se obtiene

$$F_{v_x} = -6\pi\eta UR[G(\theta, 1 - \epsilon) - G(\theta, 0)] \quad (2.15)$$

### Análisis dimensional

Antes de la interpretación y discusión de los resultados de la simulación, se busca una condición o restricción de validez del modelo. Es obvio que dicha condición está relacionada con las hipótesis supuestas para elaborar el modelo enunciadas al comienzo de esta sección (sección 2.2.1).

Puesto que la segunda se cumple siempre, consideremos aquella que afirma la superioridad de la fuerza de cohesión sobre el resto de fuerzas ( $F_W$ ,  $F_v$  y  $F_g$ ).

La ecuación (1.2) hace referencia a dicha fuerza por unidad de superficie actuando en la interfase L/V. Si esta expresión es integrada en la totalidad de la superficie L/V de la gota con geometría esférica se obtiene la siguiente función:

$$F_c = \int_0^{\theta_d} \int_0^{2\pi} \frac{2\gamma_{LV}}{R'} R' \sin \theta d\phi R' d\theta = \frac{\gamma_{LV} 4\pi R (\cos \theta_d - 1)}{\sin \theta_d} \quad (2.16)$$

Las ecuaciones de la fuerza capilar (ecuación 2.10) y viscosa (ecuaciones 2.13 y 2.15) son comparadas con  $F_c$ . El análisis de  $\frac{F_W}{F_c}$  y  $\frac{F_v}{F_c}$  es útil para establecer un rango de valores de los parámetros del sistema que aseguran la validez del modelo.

$$\frac{F_W}{F_c} \ll 1 \quad (2.17)$$

Este término se evalúa para un amplio rango de valores del gradiente de AC.

Otra condición puede extraerse de la comparación con la tensión de rozamiento viscoso. Aunque las dos expresiones consideradas (provenientes de los análisis de Brochard y Subramanian) parecen diferir bastante, el significado y los resultados obtenidos son similares en orden de magnitud.

$$\frac{F_v}{F_c} \ll 1 \quad (2.18)$$

## Capítulo 3

# Resultados

### 3.1. MODELO CON INERCIA, SIN HISTÉRESIS Y GRADIENTE LINEAL DE $\theta$

Los parametros del primer caso analizado son: 1,5  $\mu l$  de agua, gradiente lineal de  $\cos(\theta)$  sobre una placa de 1 cm de longitud ( $C = 89,1$ ,  $D = 0,0872$ ,  $\theta_s(x = 0) = 85^\circ$ ,  $\theta_s(x = 0,01) = 20,4^\circ$ ) mostrado en la figura 3.1. La simulación corresponde a un entorno en ausencia de gravedad, por lo que esta fuerza no está incluida en el balance.

$$F_{Wx}(\theta_d) + F_{vx}(\theta_d, U) = M \frac{dU}{dt} \quad (3.1)$$

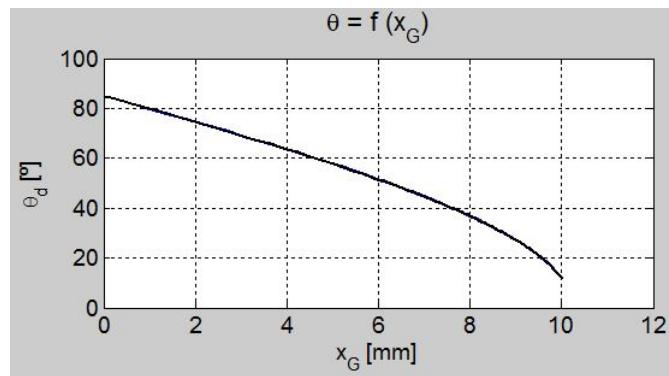


Figura 3.1: Evolución del AC dinámico a lo largo del substrato (gradiente lineal de  $\cos(\theta)$  en  $x$ ).

Debido al fenómeno explicado en la sección 2.2.2, la fuerza capilar actúa sobre la totalidad de la LC provocando su desplazamiento hacia la región más hidrófoba cuando el líquido se sitúa en  $x = 0$ . Esta predicción es verificada por la simulación, como se muestra más adelante. Como consecuencia, el AC adapta su valor conforme la gota avanza por el gradiente. El resultado es el aumento del radio con  $x_G$  por la expansión continua de la gota.

La evolución de la velocidad de deformación ( $\frac{dR(t)}{dt}$ ) se calcula por diferencias finitas a partir de los resultados del cálculo del sistema de ecuaciones. Se representa por la línea discontinua en el gráfico de la derecha de la figura 3.2. Durante el recorrido de la gota, la velocidad de deformación toma valores despreciables frente a la velocidad de traslación. Únicamente en los últimos instantes la situación se invierte, frenándose la LC y expandiéndose rápidamente la gota.

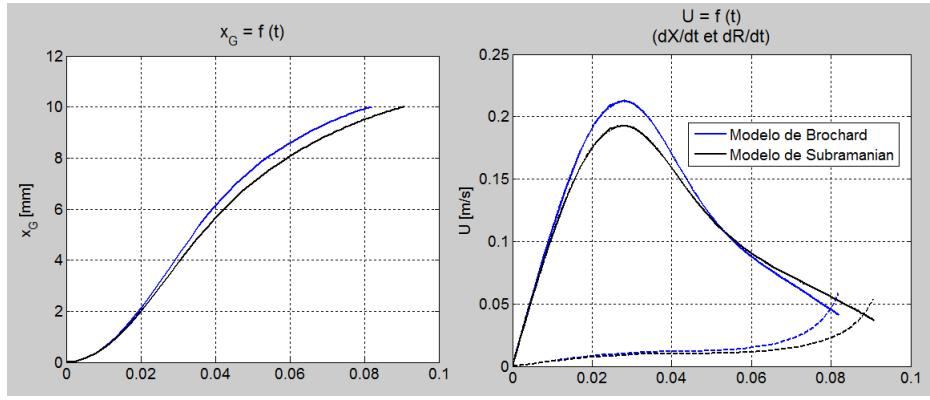


Figura 3.2: Evolución de la posición y la velocidad del centro de masa:  $h=0$ ,  $u(t_0) = 0$ ,  $\epsilon = 10^{-6}$ ,  $p = 0,2$ .

Las líneas azules representan el resultado obtenido aplicando la aproximación de Brochard en  $\xi$  y en  $F_v$  mientras que las curvas de color negro son la solución al sistema planteado con el término viscoso de Subramanian. La línea discontinua es la velocidad de expansión. A la izquierda aparece la evolución temporal del centro de masa donde se comprueba que la gota llega al punto final del gradiente. En la gráfica de la derecha se observa cómo varía su velocidad con el tiempo: la tendencia inicial es de gran aceleración debido a la debilidad de la fuerza viscosa, pues depende de  $U$ ; cuando la velocidad crece,  $F_v$  es capaz de compensar la fuerza motriz ( $F_W$ ) y el término inercial se anula completamente, mientras la velocidad se reduce de forma más gradual.

Aunque el término viscoso de Brochard se calcula en el anillo formado entre los límites  $\epsilon$  y  $p$ , los gráficos muestran una diferencia pequeña de los mismos respecto al cálculo de  $F_v$  en toda la superficie de la base del líquido (método de Subramanian). Por lo tanto, *se verifica la estimación de obtener datos fiables considerando únicamente la disipación viscosa en las proximidades de la LC*.

La siguiente imagen (figura 3.3) representa la evolución de las diferentes fuerzas participantes en el sistema con el tiempo.

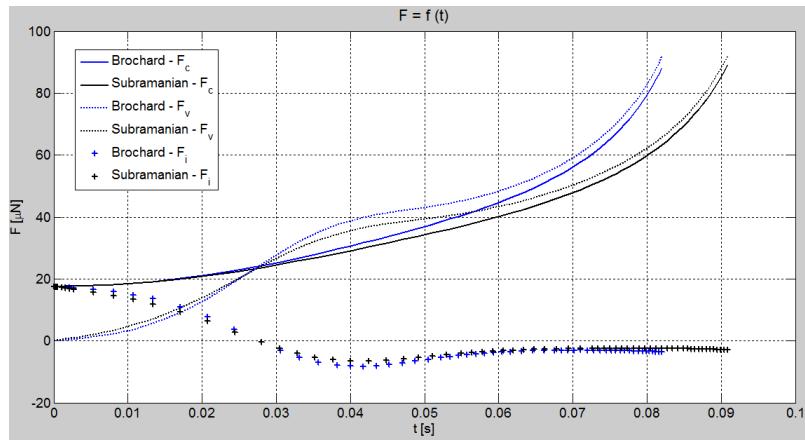
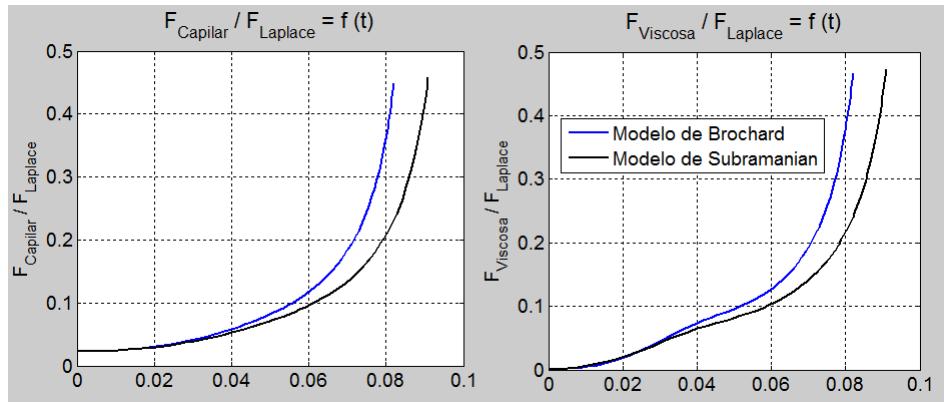


Figura 3.3: Evolution of forces.  $h=0$ ,  $u(t_0) = 0$ ,  $\epsilon = 10^{-6}$ ,  $p = 0,2$ .

Inicialmente, la fricción viscosa es nula debido a su proporcionalidad con  $U$ , pero el AC dinámico difiere del valor de equilibrio dando origen a una fuerza motriz de capilaridad. En este momento la única fuerza que puede compensarla es la de inercia, como se observa en los primeros instantes. El incremento de la aceleración de la gota tiene un efecto directamente proporcional en la fricción viscosa, y el aumento de esta fuerza resistiva permite equilibrar el balance reduciendo la aceleración.

Con el objetivo de comprobar la validez del modelo desarrollado según el criterio enunciado en la sección 2.2.2, se representa la fuerza de cohesión en relación al resto de fuerzas en la figura 3.4. Así, aún a pesar de verse debilitada por una disminución de  $\theta$ , se verifica el predominio de la cohesión frente al resto. En el caso más extremo donde el AC dinámico es muy pequeño, en el extremo hidrófilo del gradiente por ejemplo, tienen el mismo orden de magnitud.



La cohesión se debilita cuando la gota se expande.

Figura 3.4: Evolución de la fuerza de cohesión:  $h=0$ ,  $u(t_0) = 0$ ,  $\epsilon = 10^{-6}$ ,  $p = 0,2$ .

Para estudiar la influencia de la gravedad se da valor al ángulo de inclinación del plano  $x, y$  ( $\beta$ ) de tal forma que la atracción de  $g$  sea opuesta a la fuerza creada por el gradiente. Los resultados numéricos muestran la posibilidad de que el líquido ascienda siguiendo el gradiente a pesar de este nuevo obstáculo al movimiento. Teóricamente, según el valor de los parámetros este fenómeno es posible incluso en substratos completamente verticales.

### 3.1.1. Estudio paramétrico

Es interesante conocer la sensibilidad del modelo frente a  $\epsilon$  y  $p$  (presentes en el término basado en el análisis de Brochard en la sección 2.2.2, ya que son parámetros introducidos externamente para adaptar las ecuaciones planteadas. Observando las gráficas, es coherente la tendencia de las curvas: cuanto mayor es la porción del radio donde se considera la fricción viscosa  $p$ , mayor también es la resistencia al movimiento reduciendo la velocidad  $U$ . Este razonamiento es igualmente aplicado a  $\epsilon$ . Existe, sin embargo, una diferencia notable entre ambas representaciones:

- En la figura 3.5 se reafirma lo postulado por Brochard en relación al predominio de la disipación viscosa en las zonas próximas a LC donde  $\xi$  fuese pequeña, pues a partir de  $p = 0,2$  no se aprecia una diferencia importante en el cálculo de la fuerza viscosa. Por ello, se concluye que, para simplificar los cálculos, es posible estimar la fuerza de fricción en toda la base del líquido como la presente únicamente en un anillo comprendido entre  $0,8R$  y  $R(1 - \epsilon)$ .

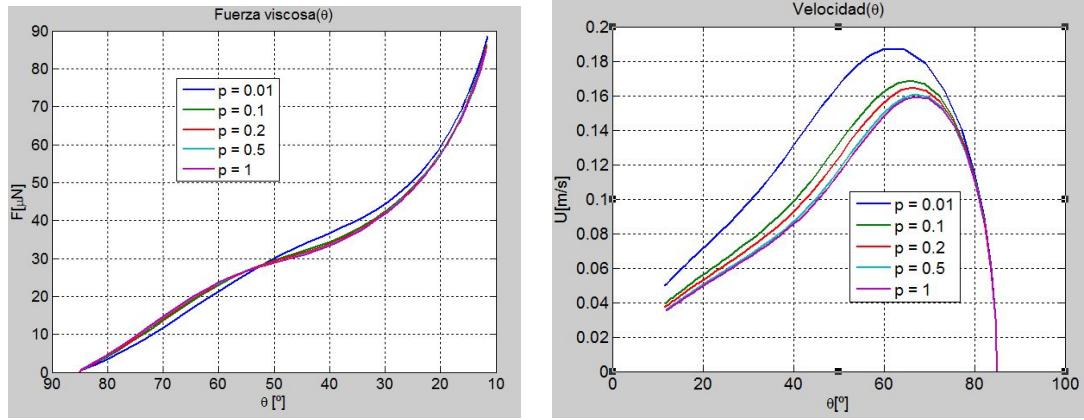


Figura 3.5: Evolución de la fuerza viscosa y la velocidad para varios valores de  $p$ . ( $\epsilon = 10^{-6}$ ,  $h = 0$ ,  $C = 89,1$ ,  $D = 0,0872$ ).

- Por el contrario, en la figura 3.6 se observa proporcionalidad entre el valor de  $\epsilon$  y el de la  $F_v$  obtenido, pues a distancias tan pequeñas de la LC la disipación viscosa es muy relevante. En este caso es necesario encontrar un argumento físico para escoger el valor correcto de  $\epsilon$ : este parámetro está restringido por  $L_{min} \approx 10^{-9}m$ , puesto que carece de sentido tomar dimensiones inferiores a la escala de las moléculas del líquido, y  $L_{max} \approx 10^{-5}m$  para que la porción de superficie S/L donde no se calcule  $F_v$  no sea significativa respecto a  $R \sim 1mm$ . Dado que no es un parámetro propio del sistema, sino que se ha incluido de forma “artificial” para resolver la singularidad, existe cierta discrepancia entre el valor elegido por diferentes autores [13], [19].

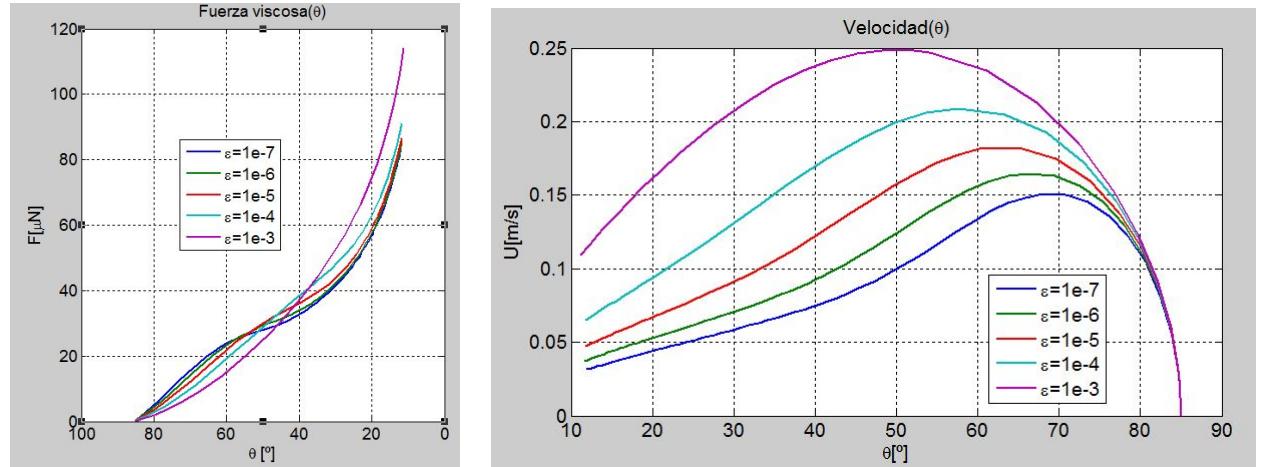


Figura 3.6: Evolución de la fuerza viscosa y la velocidad para varios valores de  $\epsilon$ . ( $p = 0,2$ ,  $h = 0$ ,  $C = 89,1$ ,  $D = 0,0872$ ).

En las siguientes simulaciones se ha empleado un valor de  $p = 0,2$  y  $\epsilon = 10^{-6}$  (orden de magnitud correspondiente a centenares de átomos.).

## 3.2. COMPARACIÓN CON LOS DATOS EXPERIMENTALES DE M.K. CHAUDHURY

Con el propósito de verificar el modelo numérico, se procede a discutir el resultado de la comparación entre los datos obtenidos por **M.K. Chaudhury** en diferentes ensayos [2] (1992),[3] (2002) y los de este trabajo simulando las mismas condiciones.

### 3.2.1. Chaudhury 1992

En este primer artículo se analiza el comportamiento de una gota de agua de  $1\mu l$  de volumen sobre un plano inclinado de  $15^\circ$  ( $g$  opuesta al movimiento). La forma del gradiente de  $\cos(\theta)$  se asemeja a un polinomio de tercer grado (figura 3.7). La histéresis existente en la superficie del material es de  $10^\circ$ .

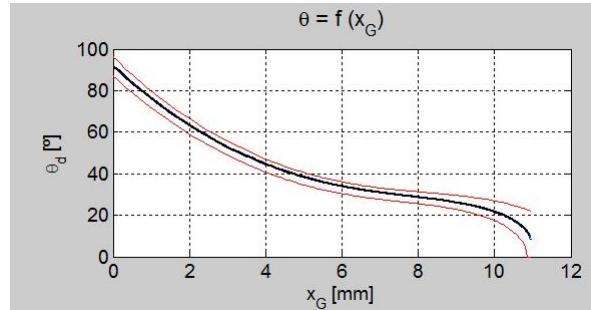


Figura 3.7: Gradiente de  $\cos \theta$  en forma de polinomio de tercer grado. Las líneas rojas corresponden a  $\theta_a$  y  $\theta_r$ .

La solución numérica se aproxima razonablemente bien a la observación experimental en cuanto a la evolución cualitativa de los parámetros. En la figura siguiente se muestra la variación de la velocidad respecto al tiempo calculada con los dos términos viscosos planteados anteriormente, la representación sigue el mismo código de colores que en la sección anterior.

Tanto la superación de la histéresis como el predominio de la fuerza capilar sobre la gravedad se observa en ambos resultados, sin embargo *existe una gran discrepancia en los valores de velocidad obtenidos*: los resultados experimentales encontrados por M.K. Chaudhury reportan una velocidad media de 1-2 mm/s, mientras que los del modelo numérico son un orden de magnitud superiores (velocidad media en torno a 60 mm/s), así como tampoco se anula la velocidad al llegar al final del gradiente.

### 3.2.2. Chaudhury 2002

En este segundo trabajo, M.K. Chaudhury lleva a cabo un experimento similar al anterior empleando una sustancia distinta: *ethylene glycol*, cuya viscosidad es un orden de magnitud superior a la del agua (16.9 cP frente a 1 cP a 25°C). El modelo matemático se ajusta, esta vez de forma más precisa, a los datos empíricos: velocidades medias de 2 - 4 mm/s, tal y como se indica en el artículo del autor [3].

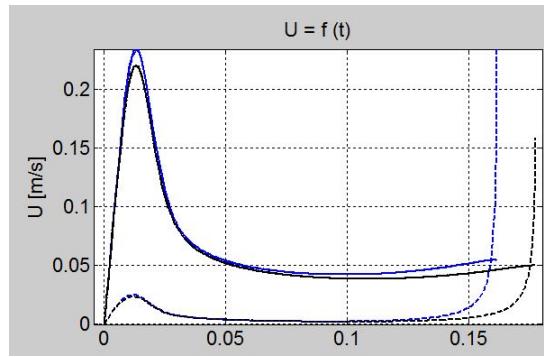


Figura 3.8: Velocidad de expansión (línea discontinua) y velocidad de deslizamiento (línea continua) para las condiciones de trabajo en [2] empleando el término de Brochard (azul) y el de Subramanian (negro).

Por otro lado, en la figura siguiente se muestra la velocidad en los primeros instantes de la simulación. Como se comprueba también en la figura 3.10, el término inercial parte de un valor alto para compensar la fuerza motriz, reflejándose en un incremento brusco de la velocidad. Desde una interpretación estrictamente física, la ausencia de disipación viscosa inicial implica un cambio fuerte en la dinámica del líquido, alcanzando velocidades máximas. Esta tendencia es rápidamente corregida por el aumento del término viscoso, quien impide la aceleración excesiva del líquido, y reduce el término inercial a cero en los instantes siguientes.

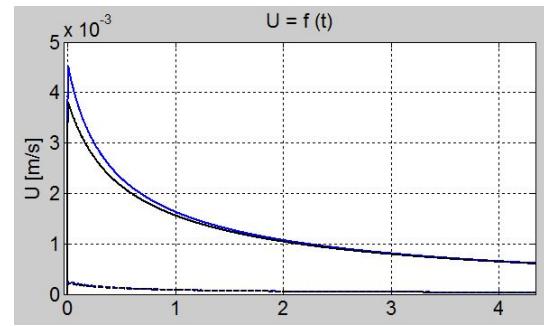


Figura 3.9: Velocidad de expansión y de desplazamiento neto en las condiciones de [3]

La gráfica de las fuerzas presentes en el balance tiene una apariencia similar a la resultante de la simulación para el primer caso expuesto (sin histéresis y gradiente lineal). Las menores velocidades suavizan las curvas y ralentizan la dinámica del líquido, pero la evolución de los términos sigue la misma tendencia teórica.

Para concluir el capítulo de resultados, es importante destacar el carácter predictivo del modelo capaz de considerar situaciones reales, como son la ausencia o existencia de gravedad y la histéresis del AC. El desarrollo matemático contempla funciones polinómicas de tercer grado para el gradiente del AC, por lo que se puede aproximar una variedad extensa de funciones. Otro aspecto interesante es la flexibilidad del modelo ante diferentes condiciones iniciales del problema, a pesar de que únicamente se han simulado condiciones a velocidad y aceleración iniciales nulas para contrastar con

los datos experimentales.

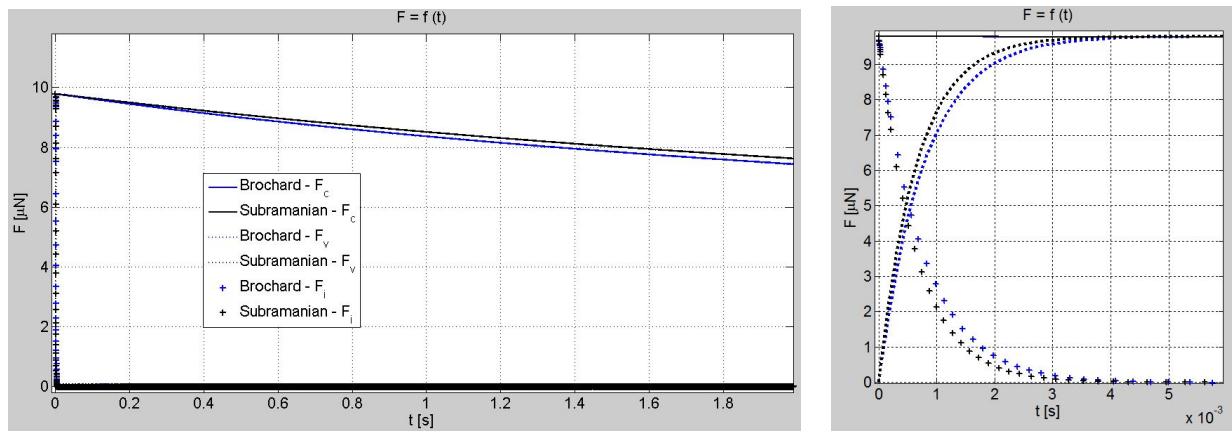


Figura 3.10: Evolución de las fuerzas respecto al tiempo en las condiciones de Chaudhury 2002 [3]. (Zoom sobre los primeros instantes)

No obstante, la comparativa anterior es una prueba clara de que el modelo no es fiable en todos los casos, por lo que urge definir, al menos, un método para estimar las condiciones de trabajo que configuren cada uno de los siguientes posibles *escenarios iniciales*:

- Desplazamiento hacia el lado hidrófilo siguiendo el gradiente si éste es muy acusado, evitando la retención de la gota por la histéresis y venciendo la gravedad.
- Situación estática de la LC debido a que una gran parte de la base del líquido está en la zona de histéresis de AC.
- Situación de equilibrio estático donde las fuerzas se compensan sin retención de la histéresis.

### 3.3. REFLEXIÓN SOBRE LA HISTERESIS

En toda la bibliografía consultada sobre experimentos de movimiento de gotas sobre un plano inclinado o un gradiente del AC, aparece el problema de la histéresis (sección 1.2.4). Sin embargo, no existe aún una explicación física consistente y universalmente aceptada sobre su naturaleza.

Cuando se inclina un substrato sólido, sobre el cual se deposita una gota suficientemente pequeña como para que la cohesión imponga forma de casquete esférico, el líquido parece no sentir la atracción de la gravedad hasta un determinado ángulo  $\beta$ . Se considera que este efecto ocurre en la LC, y es ésta, junto a la cohesión, quien retiene la masa de líquido. Por lo tanto, se tiende a relacionar la histéresis con la capilaridad, donde interviene  $\theta_d$ .

Planteando la dinámica del sistema de la figura se constata la falta de un término de fuerza para completar el balance: ***¿Qué fuerza compensa la atracción de la gravedad en una gota de líquido estática sobre un plano inclinado, sin gradiente de AC, si  $\Sigma F = 0$  dentro del rango de histéresis como fue afirmado por De Gennes [17]?***

Actualmente existen pocas investigaciones que traten o incluyan la histéresis en su estudio. H.B. Eral [20], A. Marmur [21] y M.E.R. Shanahan [22] tratan la histéresis como una barrera de energía del sistema. En el modelo presentado en el capítulo anterior se ha tomado una consideración similar, es decir, un umbral de fuerza resistiva que vencer en función del tamaño de la gota y el gradiente

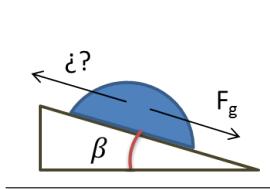


Figura 3.11: Equilibrio estático de una gota sobre un plano inclinado.

de  $\theta$  (sección 2.2.2). Este trabajo no alcanza una reflexión más profunda sobre el fenómeno por su complejidad y amplitud. Aún así, sería interesante encontrar de forma precisa las condiciones de trabajo límite que configuren situaciones a ambos lados del umbral.

El primer objetivo buscado es un *valor crítico de histéresis* que diferencie los dos escenarios. El punto de partida del razonamiento es la ecuación de  $F_W$ : puesto que se interpreta la histéresis como una fuerza resistiva, se procede a calcular la *pendiente máxima del gradiente para un determinado  $R$  y  $H$*  que anula la fuerza motriz en la LC no comprendida entre la histéresis. Para simplificar el cálculo, se trabaja para gradientes de  $\theta_a$  y de  $\theta_r$  lineales y paralelos.

$$F_W = \gamma_{LV} R^2 C \pi - H(x) 2 \gamma_{LV} R = 0 \Leftrightarrow C = \frac{2H(x)}{R\pi} \quad (3.2)$$

Donde  $H(x) = \cos \theta_r(x) - \cos \theta_a(x) = D_r - D_a$ . Ello implica que  $H$  sea siempre positiva y constante a lo largo de  $x$ , pues los gradientes son paralelos.

La siguiente igualdad garantiza que la fuerza motriz a lo largo de la LC es mayor que la resistencia ejercida por la región comprendida en la histéresis.

$$\boxed{C > \frac{H2}{R\pi}} \quad (3.3)$$

Una vez hallada la relación entre la pendiente mínima del gradiente y el tamaño de la gota, se pasa a considerar los tres posibles comportamientos cuando la gravedad entra en juego:

- $F_W > F_g \rightarrow$  El líquido asciende la pendiente.
- $F_W = F_g \rightarrow$  El líquido se encuentra en otra situación estática de equilibrio.
- $F_W < F_g \rightarrow$  El líquido es arrastrado por la gravedad en sentido contrario al gradiente.

Donde

$$F_W = C\pi R^2 \gamma_{LV} - \gamma_{LV} 2RH \quad (3.4)$$

$$F_g = Mg \sin \beta \quad (3.5)$$

La fricción viscosa no aparece en el balance de fuerzas ya que sólo se plantea la dinámica del instante inicial  $t = 0$ .

A partir de la definición de cada término de fuerza se establece el balance donde encontrar la relación entre  $C$  y el resto de parámetros ( $R$  y  $H$ ) que distingue las tres situaciones planteadas. La figura a continuación muestra gráficamente los valores de los parámetros que caracterizan dichos escenarios.

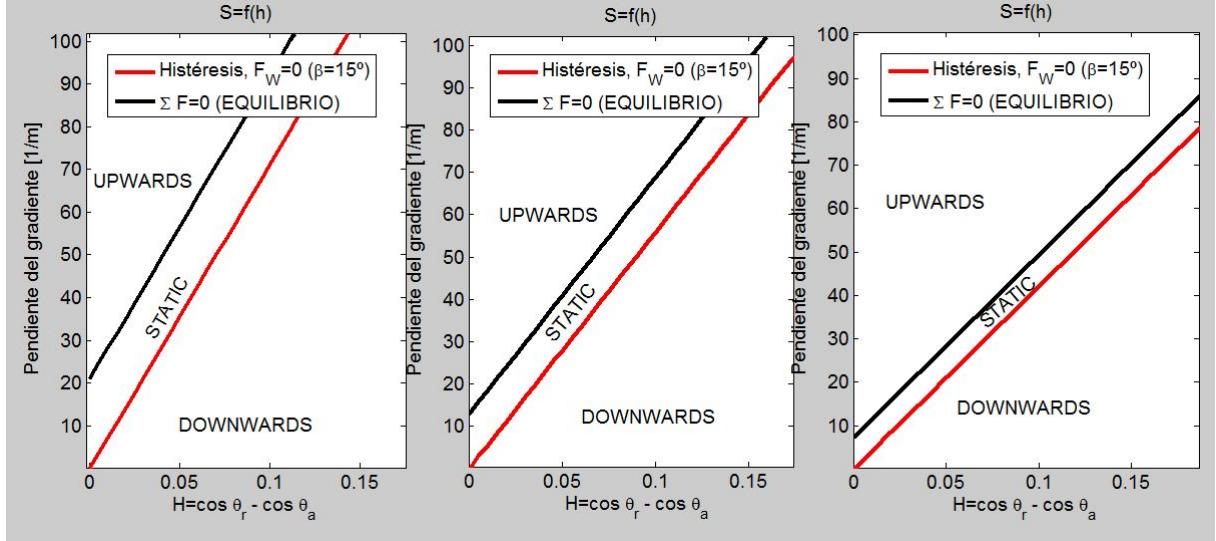


Figura 3.12: Regiones de desplazamiento hacia arriba, hacia abajo y no movimiento para una gota de  $1.5 \mu\text{l}$  y tres valores de  $\theta_d$ :  $90^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $30^\circ$ .  $\beta = 15^\circ$ .

La línea roja representa la condición 3.3, la cual distingue entre dos escenarios: si es respetada, la pendiente del gradiente permite que la  $F_W$  total sea positiva y la gota es controlada por el balance de fuerzas. En caso contrario el líquido es retenido por no existir una fuerza capilar positiva suficientemente alta como para contrarrestar la histéresis (figura 2.4), en el caso extremo todos los puntos de la LC están dentro del rango  $[\theta_r, \theta_a]$ .

La línea negra representa el equilibrio de fuerzas entre la gravedad y la capilaridad. Cualquier valor de  $C$  sobre este límite implica un movimiento de ascensión a causa de  $F_W > F_g$ . Si el valor de  $C$  es inferior al marcado por el umbral del equilibrio dinámico, la gravedad es mayor y el líquido es arrastrado por ella. Cada punto de esta línea cumple el balance de fuerzas, y pertenece al equilibrio, por lo que la gota se encuentra en una situación estática. Es importante distinguir las dos causas de no movimiento: histéresis y  $\Sigma F = 0$ .

Esta figura refuerza la idea explicada en la sección 1.2.4 que afirma que una reducción del AC dinámico implica también una menor pendiente del gradiente para vencer la histéresis. La explicación es simple: un menor  $\theta_d$  necesita mayor radio para conservar el volumen de líquido, así aumenta la diferencia entre el valor de  $\cos(\theta)$  en los extremos de la LC ( $\cos \theta_{a_{lim}} - \cos \theta_{r_{lim}}$ ).

Para comprender mejor esta representación, se presenta a continuación un breve análisis de los valores de los parámetros de la gráfica.

- La pendiente del gradiente se expresa en  $[1/m]$  puesto que es una función lineal del  $\cos(\theta)$ .

$$\cos(\theta) = Cx_G + D; \quad \Delta \cos(\theta) = Cx_G - Cx_{G_0} = Cx_G$$

Por otro lado, tanto en las simulaciones como en los experimentos en que se basa el trabajo [2], [3]  $x_G = 10^{-2} \text{ m}$ .

El rango de valores posibles de C está entonces entre 0 y 100.

- La histéresis se toma como la diferencia de cosenos. Este valor no es tan intuitivo como  $h = \theta_a - \theta_r$ , sin embargo el cálculo se simplifica notablemente. Dada la forma de la función  $\cos(\theta)$  un valor de  $H$  no implica el mismo  $h$  cualesquiera que sean los valores de  $\theta$ :

$$\begin{aligned}\cos(30) - \cos(40) &\approx 0,1 \\ \cos(70) - \cos(80) &\approx 0,17\end{aligned}$$

*Los valores mínimos de histéresis logrados en una superficie con tratamientos superficiales especiales son cercanos a  $h = 10^\circ$ , o ligeramente inferiores.* Para superficies lisas con baja rugosidad, como una placa de metal, pero sin pulir, la histeresis supera  $h = 20^\circ$ .

Según esto, y observando la figura 3.12, se comprende la dificultad de diseñar experimentos para estudiar el problema enunciado en la figura 3.3 sobre el efecto de la histéresis en gotas relativamente pequeñas ( $V \sim \mu L$ ) sobre un plano inclinado: para superficies relativamente hidrófobas ( $\theta \sim 60^\circ - 50^\circ$ ), una histéresis de  $10^\circ$  implica  $H = 0,15$ , siendo necesario un gradiente prácticamente de  $100^\circ/\text{cm}$  para vencer  $15^\circ$  de pendiente. En el caso de una superficie más hidrófila (gráfico de la derecha) el mismo valor de  $h$  equivale aproximadamente a  $H = 0,1$  y basta con una pendiente de  $40 - 50 \text{ m}^{-1}$  para poder identificar los tres escenarios.

# Conclusiones y trabajo futuro

En primer lugar, conviene señalar el punto de vista global desde el cual se ha enfocado el análisis matemático del modelo. Esta perspectiva ha permitido un análisis más intuitivo del problema facilitando el planteamiento de las ecuaciones e hipótesis.

La geometría de casquete esférico es una hipótesis interesante del modelo, la cual permite simular situaciones reales siempre que se cumpla el criterio de la fuerza de cohesión, lo cual es siempre respetado en condiciones de micro-gravedad y escala reducida (del orden de  $10^{-6} - 10^{-7} m$ ). En general, el modelo presentado tiene en cuenta numerosos factores con el propósito de simular diversas condiciones de trabajo, aunque en algunos casos las estimaciones no son próximas a las observaciones experimentales. A pesar de ello, ciertas ambigüedades pueden ser aclaradas mediante la representación de los valores límite de  $C$ ,  $H$  y  $\theta_d$  que inducen movimiento al sistema. Estos resultados pueden ser realmente útiles para el diseño de experimentos encaminados a la verificación del modelo.

Las aproximaciones de la teoría de lubricación proporcionan unos resultados precisos y ajustados a la realidad en algunos casos. Sin embargo, la existencia de la singularidad matemática en el cálculo de la fuerza viscosa, y la falta de sentido físico de la solución tomada, pueden verse como un fenómeno intrínseco a la LC de naturaleza no abordable desde los postulados de la hidrodinámica clásica. Esto es precisamente a lo que pretenden dar una explicación teorías alternativas como MKT.

No obstante, las ecuaciones planteadas por sus defensores contemplan exclusivamente una zona local de la LC, no una masa de líquido en su conjunto. Queda un horizonte muy amplio de posibilidades para conjugar distintos puntos de vista en el mismo modelo y poder simular una versión más realista de los experimentos.

En relación a las posibles vías de investigación futuras para completar el trabajo, se presenta un esquema de los puntos más relevantes:

- Introducir la histéresis como una condición de tipo booleano en el código de cálculo para discriminar todas las situaciones en que la fuerza capilar tenga valor negativo. De esta manera se evitan datos carentes de sentido físico en la simulación.
- Estudiar el fenómeno de la histéresis y proponer un modelo preciso en base a las ecuaciones físicas que la justifican.
- Inclusión de términos de transferencia de masa y energía en el modelo para estudiar el comportamiento conjunto de estos fenómenos.
- Finalmente aplicar los resultados numéricos al diseño y mejora de sistemas de intercambio de calor.

# Bibliografía

- [1] Richard Fitzpatrick, The University of Texas at Austin.  
(<http://farside.ph.utexas.edu/teaching/336L/Fluidhtml/node48.html>)
- [2] M.K. Chaudhury, G.M. Whitesides “How to make water run uphill”, *Science* 12 June 1992, Vol. 256 no. 5063 pp. 1539-1541.
- [3] M.K. Chaudhury, Susan Daniel “Rectified motion of liquid drops on gradient surfaces induced by vibration”, *Langmuir* 2002, 18, 3404-3407.
- [4] Susan Daniel, M.K. Chaudhury, John C. Chen “Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface” *SCIENCE*, 26 January 2001, VOL291
- [5] F. Brochard “Motions of droplets on solid surfaces induced by chemical or thermal gradients”, *Langmuir* 1988, 5 432-438.
- [6] <http://www.thermacore.com/>
- [7] <http://www2.jpl.nasa.gov/>
- [8] Huh, C., and L. E. Scriven, “Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line” *J. Colloid Interface Sci.* 1971, 35, 85.
- [9] R.S Subramanian, N. Moumen, J.B. McLaughlin “Motion of a drop on a solid surface due to a wettability gradient” *Langmuir* 21, 11844-11849, 2005.
- [10] Y. D. Shikmurzaev “The moving contact line on a smooth solid surface” *Int. J. Multiphase Flow* 1993, 19, 589–610.
- [11] R.G. Cox *J. Fluid Mech* 1986, 168,169
- [12] T.D. Blake, J.De Coninck “The influence of solid-liquid interactions on dynamic wetting” *Adv Colloid Interface Sci* , 2002 96(1-3):21-36.
- [13] T.D.Blake “The physics of moving wetting lines”, 2006 *J Colloid Interface Sci* 299(1):1-13
- [14] J.I. Frenkel “Kinetic Theory of liquids”, *Oxford University Press*, 1946.
- [15] P.G. Petrov, J.G. Petrov “ A combined molecular-hydrodynamic approach to wetting kinetics”, *Langmuir* 1992,8, 1762-1767.
- [16] M.J. de Ruijter, J. De Coninck, G. Oshanin “Droplet spreading: partial wetting regime revisited”, *Langmuir* 1999, 15, 2209-2216.
- [17] P.G. De Gennes “Wetting: statics and dynamics”, *Reviews of Modern Physics - REV MOD PHYS* , vol. 57, no. 3, pp. 827-863, 1985.
- [18] L.H. Tanner “The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces” *J. Physics D: Appl. Phys.* 12, 1473 - 1484, 1979.

- [19] S.S.Subramanian, Nadjoua Moumen, John B. McLaughlin “Experiments on the motion of drops on a horizontal solid surface due to a wettability gradient”, *Langmuir* 2006, 22, 2682-2690.
- [20] H.B. Eral, D.J.C.M.’t Mannetje’, J.M. Oh “Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications”, *Colloid Polym Sci* (2013) 291:247–260.
- [21] Boris Krasovitski, Abraham Marmur “Drops down the hill: theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plate”, *Langmuir* 2005, 21, 3881-3885.
- [22] Martin E.R. Shanahan “Simple theory of stick-slip wetting hysteresis”, *Langmuir* 1995 ,11, 1041-1043.

# **ANEXOS**

## Anexo A

# Teoría cinética molecular (MKT)

Los fenómeno de la capilaridad y la mojabilidad han sido analizados profundamente en las últimas tres décadas debido a su elevado número de aplicaciones. La industria del sector de los tratamientos superficiales y recubrimientos ha encontrado en esta materia un punto de apoyo para su desarrollo. En menor medida, la ingeniería de la transferencia de calor se ha servido de las investigaciones en este campo para trabajar con flujos bifásicos.

Por todo ello han surgido diferentes vías de estudio de estos fenómenos con el propósito de concluir una teoría sólida y lo más global posible. El punto de vista más clásico es el correspondiente a la teoría hidrodinámica, y su solución particular basada en las hipótesis de lubricación como queda explicado anteriormente. La escasez de interpretaciones físicas de la singularidad matemática encontrada provocan cierto rechazo a la aceptación completa de dicha teoría. En este contexto, la MKT (“Molecular kinetic theory”) constituye una de las alternativas con mayor número de defensores en la comunidad científica.

## Introducción teórica

**Blake** [12], [13] propuso abordar un estudio de dichos fenómenos con un carácter fuertemente estadístico basado en las investigaciones de **Frenkel** y **Eyring** sobre flujos fluidos desde la escala molecular. Básicamente, la porción de líquido cercana a la LC, donde confluyen las tres fases, se ve como el ángulo formado por una capa extremadamente fina de moléculas del líquido y el sustrato sobre el que se encuentran. Debido a la energía interna de dichas partículas, éstas vibran alterando su posición constantemente sobre el sólido, *el cual es visto como una distribución de sitios de menor potencial que otros*. Estos últimos constituyen las posiciones de equilibrio o puntos de adsorción, entre las que se mueven las moléculas del líquido.  $\lambda$  es el parámetro que define la densidad de estos puntos sobre la superficie sólida.

La LC está configurada por las moléculas terminales del líquido, esto es la capa de moléculas sobre los puntos estables del sustrato colindantes con las partículas gaseosas en contacto también con el sólido. *La estabilidad de la línea triple está determinada por la energía térmica de las moléculas que la componen*. Su valor les permitirá, o no, superar la barrera de energía donde están confinados y desplazarse hasta otro punto de adsorción. Blake parte de una expresión similar a la **ley de Arrhenius** para expresar la cinética de movimiento molecular en función de la energía de propia de la molécula y de su posición (ecuación 1.3).

$$U = \frac{2\kappa_B T \lambda}{\eta_L v_L} \exp\left(\frac{-\gamma_{LV}(1 + \cos \theta_0)}{n\kappa_B T}\right) \sinh\left(\frac{\gamma_{LV}}{2n\kappa_B T}(\cos \theta_0 - \cos \theta_d)\right) \quad (\text{A.1})$$

$U$  es la velocidad de la LC. Al contrario que en los análisis de Brochard o Subramanian, la MKT considera la expansión de la gota sobre la superficie, lo cual está directamente relacionado con la deformación de la misma. Por tanto,  $U$  se refiere a la evolución en el tiempo del radio de la periferia que forma la LC ( $U \equiv \frac{dR(t)}{dt}$ ).  $\kappa_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura del líquido.  $v_L$  es el volumen molecular del fluido.

$\eta_L$  representa la viscosidad del fluido, también definida a partir de conceptos de cinética molecular. La naturaleza de esta propiedad es atribuida a la existencia de una *barrera de energía entre dos planos de moléculas contiguos y paralelos* que dificulta que uno de ellos deslice sobre el otro. Cuando una de estas capas es forzada a desplazarse, las moléculas de dicho plano avanzan de forma discreta ocupando únicamente las posiciones de equilibrio del plano contiguo con el que están en contacto. En esta situación es evidente que *se necesita un exceso de energía para modificar la posición de dicho plano*. Esta idea fue originalmente desarrollada por **Frenkel** [14] y posteriormente tomada por Blake para equilibrar la fuerza motriz del sistema desde un punto de vista común.

Los dos términos de la ecuación de velocidad, tanto el exponencial primero como el seno hiperbólico después, se interpretan como.

- El trabajo de adhesión del sólido ( $W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta_0)$ ) es definido por el ahorro de energía que supone, o no, al líquido el mojar una unidad de superficie adicional de sustrato en comparación con la situación en que ésta permanece seca.
- La fuerza capilar (ecuación 1.3) es proporcional a la diferencia entre el ángulo de contacto de equilibrio y el nuevo valor inestable al que se le ha forzado a llegar ( $\theta_d$ ).

## Comparación con otras teorías.

Existen numerosos ensayos experimentales para contrastar las predicciones de la **teoría hidrodinámica** y de la última comentada, **MKT**. El propio Blake representa la dependencia de la velocidad respecto a  $\theta_d$  para un amplio rango de valores de  $U$ , en algunos casos y en otras ocasiones empleando el **número Capilar** ( $Ca = \eta U / \gamma_{LV} < 1$ ) [13].

Para  $Ca$  pequeños, se observa un mejor ajuste de las estimaciones de la MKT para líquidos con baja viscosidad. Sin embargo, Blake afirma que la teoría hidrodinámica podría proporcionar mejores resultados incluyendo un término definido por Cox [11] que relaciona la viscosidad de la fase líquida y la gaseosa. Por otro lado, MKT subestima la velocidad de la LC respecto a los datos experimentales en el caso de AC cercanos a  $180^\circ$ .

Otra conclusión interesante de la comparación entre ambas teorías se muestra en los experimentos de **Petrov y Petrov**, donde se expone un modelo combinado de los conceptos presentes en las dos [15]. Una función cubica de  $\theta$  es obtenida a partir del balance entre el término viscoso propuesto por Cox [11] y  $F_W$  asumiendo  $\epsilon \sim 0$  para simplificar. El sistema es cerrado con una ecuación similar a la propuesta por Blake en la MKT, ecuación A.1.

Los datos experimentales son representados junto a las estimaciones teóricas mostrando un razonable comportamiento del modelo en la mayor parte de los casos.

Así, una combinación de las dos teorías presentadas anteriormente permite un cálculo más preciso y próximo a las observaciones experimentales. No obstante, el objeto de estudio es el movimiento de la LC de una región aislada del sistema, no de una gota de líquido en su totalidad, y las fuerzas consideradas actúan únicamente en la *interfase S/L* o la *línea triple*. **De Gennes** [17] y posteriormente

**De Coninck y J.Ruijter** [16] elaboran otro modelo mixto en el que incluyen la interpretación hidrodinámica clásica de la lubricación para estudiar el movimiento de la masa líquida en el interior de la gota. De esta manera se aborda el sistema completo teniendo en cuenta las dos contribuciones al movimiento: *interacciones moleculares en la línea de contacto y la superficie S/L y rozamiento viscoso según la mecánica clásica en el seno del líquido.*

En el balance de fuerzas se contrarresta la fuerza  $F_W$ , integrada a lo largo de la LC, con dos términos de fricción. Uno de ellos representa el *rozamiento viscoso entre capas de líquido* deducido aplicando las hipótesis de lubricación. Adicionalmente a ésta, se considera la resistencia al movimiento debida a la *adherencia entre las moléculas de líquido con las del sustrato*. Dicho efecto es abordado con detalle en la MKT justificado desde consideraciones energéticas.

Trabajando en condiciones tales que  $Ca \ll 1$ , es posible simplificar las expresiones y encontrar la función de la velocidad respecto del AC dinámico en cada momento, quien determina la geometría de la gota.

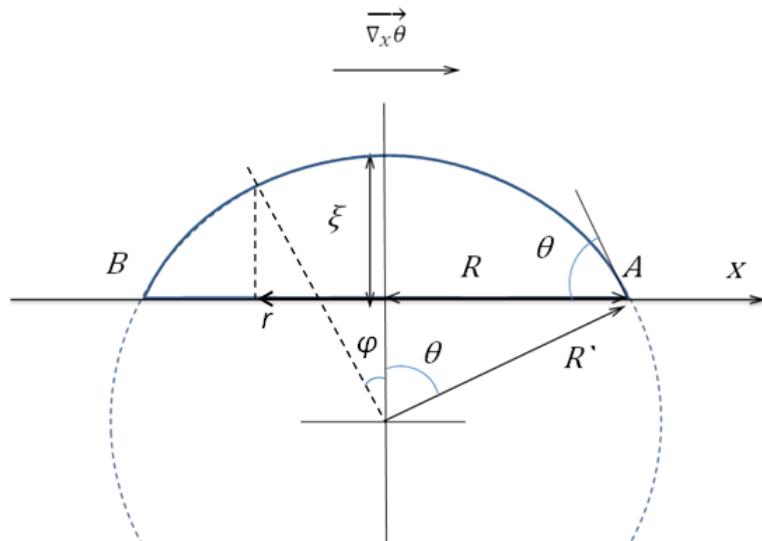
Tras la comparación con datos experimentales, la conclusión más relevante es la sobreestimación de la fricción en la LC aplicando puramente la MKT mientras que los valores de dichas fuerzas provenientes del modelo mixto coinciden mejor con los ensayos.

## Anexo B

# Desarrollos matemáticos

### B.1. Geometría

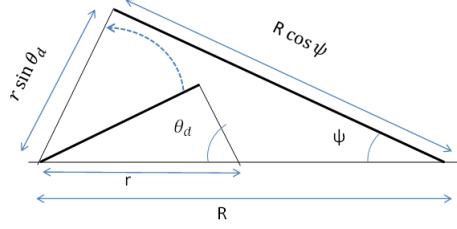
#### ECUACIÓN DE LA ALTURA



En primer lugar, se busca una ecuación para la altura de la gota.

$$\begin{aligned}
 R &= R' \sin \theta \\
 \xi_{max} &= R' - R' \cos \theta = \frac{R}{\sin \theta} - \frac{B}{\tan \theta} \\
 r &= R' \sin \varphi = \frac{R \sin \varphi}{\sin \theta} \\
 \xi &= R' \cos \varphi - (R' - \xi_{max}) = \frac{R}{\sin \theta} \cos \left( \arcsin \left( \frac{r \sin \theta}{R} \right) \right) - R \cos \theta
 \end{aligned}$$

El término  $\cos \left( \arcsin \left( \frac{r \sin \theta}{R} \right) \right)$  es analizado separadamente como  $\cos \psi$ :



$$\cos \psi = \frac{\sqrt{R^2 - r^2 \sin^2 \theta}}{R}; \quad \xi = \frac{R}{\sin \theta} \frac{\sqrt{R^2 - r^2 \sin^2 \theta}}{R} - R \cot \theta$$

## ECUACIÓN DEL VOLUMEN

$$\int_{R' \cos \theta_d}^{R'} \pi(R'^2 - z^2) dz = \pi \left[ R'^3 - R'^3 \cos \theta_d - R'^3/3 + R'^3 \cos \theta_d^3/3 \right] = \pi \left[ \frac{2}{3} R'^3 - R'^3 \cos \theta_d + \frac{R'^3 \cos \theta_d^3}{3} \right]$$

### B.2. Energía superficial mínima

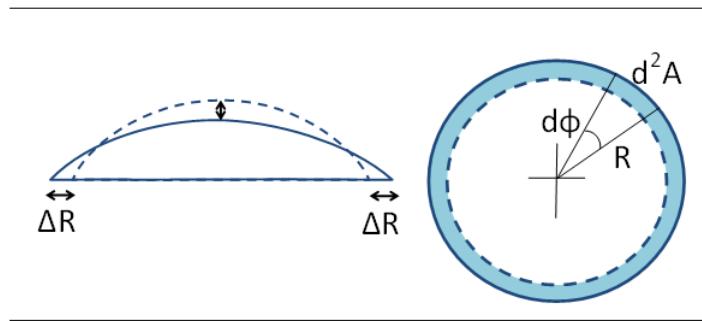


Figura B.1: Expansión de la gota.

Donde:

$$\begin{aligned} d^2A &= RdRd\phi \\ dA &= 2\pi R dR \end{aligned}$$

La energía libre de un sistema comprendido por una gota sobre un substrato sólido en una atmósfera gaseosa se define como la suma de la energía superficial de las tres interfaces. Es obvio que  $dA_{SV}$  tiene el mismo valor que  $dA_{SL}$  puesto que el nuevo área cubierta por el líquido al expandirse antes estaba en contacto con el gas. También es posible encontrar una relación entre  $dA_{SL}$  y  $dA_{LV}$ : la primera es la proyección horizontal del segundo área ( $A_{SV} \cos \theta_d = A_{SL}$ ).

$$dG = \gamma_{LV} dA_{LV} + \gamma_{SV} dA_{SV} + \gamma_{LS} dA_{LS} = \gamma_{LV} dA_{SL} \cos \theta_d + \gamma_{SV} (-dA_{SL}) + \gamma_{LS} dA_{LS}$$

$$= dA_{SL}(\gamma_{LV} \cos \theta_d + \gamma_{SL} - \gamma_{SV})$$

Empleando la ecuación 1.1:

$$dG = dA_{SL}(\gamma_{LV} \cos \theta_d - \gamma_{LV} \cos \theta_s)$$

El segundo paso del análisis está centrado en el estudio del mínimo de energía. La geometría óptima de la gota se calcula para un gradiente definido por un polinomio de tercer grado.

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dR} &= 2 \int_0^{\pi/2} \left( \cos \theta_d - \left[ A_a(x_G + R \cos \phi)^3 + B_a(x_G + R \cos \phi)^2 + C_a(x_G + R \cos \phi) + D_a \right] \right) \\ &\quad + 2 \int_{\pi/2}^{\pi} \left( \cos \theta_d - \left[ A_r(x_G + R \cos \phi)^3 + B_r(x_G + R \cos \phi)^2 + C_r(x_G + R \cos \phi) + D_r \right] \right) \end{aligned}$$

- $(x_G + R \cos \phi)^3 = x_G^3 + 3x_G^2 R \cos \phi + 3x_G R^2 \cos^2 \phi + R^3 \cos^3 \phi$
- $(x_G + R \cos \phi)^2 = x_G^2 + 2x_G R \cos \phi + R^2 \cos^2 \phi$

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dR} &= \int_0^{2\pi} \gamma_{LV} (\cos \theta_d - \cos \theta_s) R d\phi = 0 \\ \frac{dG}{dR} &= R \gamma_{LV} \left[ 2\pi \cos \theta_d - \pi \left( \cos \theta_a|_{x_G} + \cos \theta_r|_{x_G} \right) - \psi(\theta_d) \right] = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi(\theta_d) &= A_a \left( 6x_G^2 R(\theta_d) + \frac{3x_G R(\theta_d)^2 \pi}{2} + \frac{16R(\theta_d)^3}{12} \right) + A_r \left( -6x_G^2 R(\theta_d) + \frac{3x_G R(\theta_d)^2 \pi}{2} - \frac{16R(\theta_d)^3}{12} \right) \\ &\quad + B_a \left( 4R(\theta_d)x_G + \frac{R(\theta_d)^2 \pi}{2} \right) + B_r \left( -4R(\theta_d)x_G + \frac{R(\theta_d)^2 \pi}{2} \right) + 2R(\theta_d)(C_a - C_r) \end{aligned}$$

Finalmente, se obtiene la ecuación (2.5). Esta condición da valor a  $\theta_d$  como función del centro de masa, lo cual está ligado al tiempo a través de la expresión (2.6). Así, la geometría tomada por la gota para minimizar la energía superficial es únicamente definida por su coordenada longitudinal  $x$ .

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dR} &= R \gamma_{LV} \left[ 2\pi \cos \theta_d - \pi \left( x_G^3 (A_a + A_r) + x_G^2 (B_a + B_r) + x_G (C_a + C_r) + D_r + D_a \right) \right. \\ &\quad \left. - 2 \left( 3x_G^2 R(A_a - A_r) + 2x_G R(B_a - B_r) + R(C_a - C_r) \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\pi}{2} \left( 3x_G R^2 (A_a + A_r) + R^2 (B_a + B_r) \right) - \frac{16R^3}{12} (A_a - A_r) \right] = 0 \end{aligned}$$

Sacando como factor común los coeficientes del gradiente se obtiene la ecuación (2.5).

### B.3. Balance de Fuerzas

#### BROCHARD

##### Análisis local

Considerando la aproximación  $\xi(x) \sim L \tan \theta_d$ :

$$F_v = 3\eta U \int_A^B \frac{dx}{\xi(x)} = \frac{3\eta U}{\tan \theta_d} \left[ \int_A^0 \frac{dx}{x - x_A} + \int_0^B \frac{dx}{x_B - x} \right] = \frac{3\eta U}{\tan \theta_d} \left[ \int_A^0 \frac{dx}{x - x_A} + \int_B^0 \frac{dx}{x - x_B} \right]$$

Being  $A = B = R(1 - \epsilon)$  and  $x_A = x_B = R$ :

$$F_v = 6\eta U \int_A^0 \frac{dx}{\tan \theta_d (x - R)} = \frac{6\eta U}{\tan \theta_d} \ln\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$$

Lo que finalmente resulta en la ecuación 1.4.

$$F_W = F_v; \quad F_W = F_{W_A} + F_{W_B} = \gamma_{LV} (\cos \theta_{sA} - \cos \theta_d + \cos \theta_d - \cos \theta_{sB}) = \gamma_{LV} (\cos \theta_{sA} - \cos \theta_{sB})$$

$$U = -\frac{\tan \theta_d (\cos \theta_{sA} - \cos \theta_{sB})}{6\eta l_n}$$

Si la aproximación de ángulos pequeños es aplicada:  $\tan \theta \sim \theta$ .

$$U = \frac{\theta_d}{6\eta l_n} L \frac{\cos \theta_{sB} - \cos \theta_{sA}}{L} \rightarrow U = \frac{L\theta_d}{6\eta l_n} S'$$

##### Análisis global con deformación de la gota

La velocidad es descompuesta en dos contribuciones, la velocidad de expansión y la de traslación del centro de masa (desplazamiento neto). Sólo la componente longitudinal  $x$  es tenida en cuenta para la disipación viscosa global.

$$\begin{aligned} F_{v_x} &= \int_0^{2\pi} \int_{R(1-p)}^{R(1-\epsilon)} -3\eta \left( \frac{\partial R}{\partial t} \cos \phi + U \right) \frac{r dr d\phi}{(R-r) \tan \theta_d} = -6\eta \int_0^\pi \int_{Rp}^{R\epsilon} \left( \frac{\partial R}{\partial t} \cos \phi + U \right) \frac{(R-z) dz d\phi}{z \tan \theta_d} \\ &= \frac{-6\eta}{\tan \theta_d} \left[ \left( U_0 \pi + \frac{\partial R}{\partial t} \sin \phi \Big|_0^\pi \right) \left( R \ln \left( \frac{\epsilon}{p} \right) + p - \epsilon \right) \right] \end{aligned}$$

#### MODELO DE SUBRAMANIAN

Para simplificar los cálculos con la expresión de la fuerza viscosa:  $\xi = \sqrt{R^2 \csc^2 \theta_d - r^2} = \sqrt{a - r^2} - c$ .

$$F_v = -6\pi\mu U \int_0^{R(1-\epsilon)} \frac{r dr}{\sqrt{a - r^2} - c}$$

Un cambio de variable es requerido:  $y = \sqrt{a - r^2}$ ;  $\frac{dy}{dr} = \frac{r}{\sqrt{a - r^2}}$ .

$$\int \frac{r\sqrt{a - r^2}dy}{(y - c)r} = \int \frac{ydy}{y - c}$$

Otro cambio de variable:  $u = y - c$ ;  $\frac{du}{dy} = 1$ .

$$\int \frac{(u + c)du}{u} = u + cln(u) = \sqrt{a - r^2} - c + cln(\sqrt{a - r^2} - c)$$

$$F_v = -6\pi\mu U \left[ \sqrt{R^2 \csc^2 \theta_d - r^2} - R \cot \theta_d + R \cot \theta_d \ln(\sqrt{R^2 \csc^2 \theta_d - r^2} - R \cot \theta_d) \right]_0^{R(1-\epsilon)}$$

### Gradiente lineal sin histéresis de AC

Cálculo global de la fuerza capilar causada por el gradiente:

$$F_W = 2R\gamma_{LV} \int_0^\pi [\cos \theta_s(\phi) - \cos \theta_d] \cos \phi d\phi = \\ 2R\gamma_{LV} \left[ \int_0^{\pi/2} [\cos \theta_s(\phi) - \cos \theta_d] \cos \phi d\phi + \int_{\pi/2}^\pi [\cos \theta_s(\phi) - \cos \theta_d] \cos \phi d\phi \right]$$

$\cos \theta_s(\phi)$  es definido como  $S'(x_G + R \cos \phi) + I$ :

$$\int_0^{\pi/2} [S'(x_G + R \cos \phi) + I - \cos \theta_d] \cos \phi d\phi + \int_{\pi/2}^\pi [S'(x_G + R \cos \phi) + I - \cos \theta_d] \cos \phi d\phi = \\ (S'x_G + I - \cos \theta_d)R \sin \phi \Big|_0^{\pi/2} + (S'x_G + I - \cos \theta_d)R \sin \phi \Big|_{\pi/2}^\pi + S'R^2 \frac{\phi + 2 \sin 2\phi}{2} \Big|_0^{\pi/2} - S'R^2 \frac{\phi + 2 \sin 2\phi}{2} \Big|_{\pi/2}^\pi = \\ (S'x_G + I - \cos \theta_d)(\sin \frac{\pi}{2} - \sin 0 + \sin \pi - \sin \frac{\pi}{2}) + S'R^2/2(\frac{\pi}{2} + 2 \sin \pi - 0 - 2 \sin 0 + \pi + 2 \sin 2\pi - \frac{\pi}{2} - 2 \sin \pi) = \\ S'R^2 \frac{\pi}{2}$$

Finalmente se obtiene la ecuación (1.7).

### Gradiente polinómico de tercer grado con histéresis

El gradiente del ángulo de contacto es una función polinómica de tercer grado de  $x$ . Esta función ya se definió en la sección 2.2.2. El proceso para obtener la expresión final es similar a la anterior para un gradiente lineal.

$$F_{W_X} = 2 \left[ \int_0^{\pi/2} \gamma_{LV} (\cos \theta_s(x) - \cos \theta_d) R \cos \phi d\phi + \int_{\pi/2}^\pi \gamma_{LV} (\cos \theta_s(x) - \cos \theta_d) R \cos \phi d\phi \right] =$$

$$\begin{aligned}
F_W = & 2\gamma_{LV} \left[ \sin \phi \Big|_0^{\pi/2} (A_a x_G^3 + B_a x_G^2 + C_a x_G + D_a - \cos \theta_d) R - \sin \phi \Big|_{\pi/2}^\pi R (A_r x_G^3 + B_r x_G^2 + C_r x_G + D_r - \cos \theta_d) \right. \\
& + (\phi/2 + \sin \phi \cos \phi) \Big|_0^{\pi/2} (A_a 3x_G^2 R^2 + 2B_a x_G R^2 + R^2 C_a) + (\phi/2 + \sin \phi \cos \phi) \Big|_{\pi/2}^\pi (A_r 3x_G^2 R^2 + 2B_r x_G R^2 + R^2 C_r) \\
& + \frac{1}{12} (9 \sin \phi + \sin 3\phi) \Big|_0^{\pi/2} R^3 (A_a 3x_G + B_a) + \frac{1}{12} (9 \sin \phi + \sin 3\phi) \Big|_{\pi/2}^\pi R^3 (A_r 3x_G + B_r) \\
& \left. + \frac{A_a R^4}{32} (12\phi + 8 \sin 2\phi + \sin 4\phi) \Big|_0^{\pi/2} + \frac{A_r R^4}{32} (12\phi + 8 \sin 2\phi + \sin 4\phi) \Big|_{\pi/2}^\pi \right]
\end{aligned}$$

La expresión se simplifica bastante al anularse ciertos términos:

$$\begin{aligned}
F_W = & 2\gamma_{LV} \left[ \sin \phi \Big|_0^{\pi/2} (A_a x_G^3 + B_a x_G^2 + C_a x_G + D_a - \cos \theta_d) R - \sin \phi \Big|_{\pi/2}^\pi R (A_r x_G^3 + B_r x_G^2 + C_r x_G + D_r - \cos \theta_d) \right. \\
& + \phi/2 \Big|_0^{\pi/2} (A_a 3x_G^2 R^2 + 2B_a x_G R^2 + R^2 C_a) + \phi/2 \Big|_{\pi/2}^\pi (A_r 3x_G^2 R^2 + 2B_r x_G R^2 + R^2 C_r) \\
& + \frac{1}{12} (9 \sin \phi + \sin 3\phi) \Big|_0^{\pi/2} R^3 (A_a 3x_G + B_a) + \frac{1}{12} (9 \sin \phi + \sin 3\phi) \Big|_{\pi/2}^\pi R^3 (A_r 3x_G + B_r) + \\
& \left. \frac{A_a R^4}{32} 12\phi \Big|_0^{\pi/2} + \frac{A_r R^4}{32} 12\phi \Big|_{\pi/2}^\pi \right]
\end{aligned}$$

Finalmente la ecuación (2.10) resulta del último pase del desarrollo: la evaluación de las funciones trigonométricas entre los límites de integración.

$$\begin{aligned}
\psi_F = & A_a \left( \frac{3}{2} \pi R x^2 + 4xR^2 + R^3 12\pi \right) + B_a \left( \pi R x + \frac{4}{3} R^2 \right) + C_a R \frac{\pi}{2} + \\
& + A_r \left( \frac{3}{2} \pi R x^2 - 4xR^2 + R^3 12\pi \right) + B_r \left( \pi R x - \frac{4}{3} R^2 \right) + C_r R \frac{\pi}{2}
\end{aligned}$$