

“Con fundamento en los artículos 21 y 27 de la Ley Federal del Derecho de Autor y como titular de los derechos moral y patrimonial de la obra titulada **“Mojado sobre superficies con geometría esférica: Efectos sobre el ángulo de contacto y la presión interna”**, Tesis para obtener el grado de **Maestro en Ciencias (Física)**, otorgo de manera gratuita y permanente a la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, la autorización para que difunda la obra en cualquier medio, incluido el electrónico, y la divulgue entre sus usuarios, profesores, estudiantes o terceras personas, sin que pueda percibir por tal divulgación una contraprestación”

Fecha presentación: 28 - Enero - 2020

Fecha autorización: 27 - Enero - 2020

Nombre y Firma de AUTORES

Ceballos Ramirez Nazareth
Estudiante

Asesor

José Elías Pérez López



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS

MOJADO SOBRE SUPERFICIES CON GEOMETRÍA
ESFÉRICA: EFECTOS SOBRE EL ÁNGULO DE CONTACTO
Y LA PRESIÓN INTERNA.

TESIS PRESENTADA POR NAZARETH CEBALLOS RAMÍREZ
PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

ASESOR DR. JOSÉ ELÍAS PÉREZ LÓPEZ

2020

Agradecimientos

A mi familia, novia y amigos que siempre me animan y logran hacer mas pasajero el camino. A mi asesor por apoyarme tanto y compartir su conocimiento conmigo. A mis profesores por asesorarme de una u otra forma. Al grupo de laboratorio que siempre están dispuestos a ayudar a los compañeros. Finalmente al proyecto CONACyT (252320) OMNIFOBICIDAD DE SUPERFICIES ESTRUCTURADAS y a la beca CONACyT con número 628308 que me ha sido brindada durante este periodo. Gracias.

Resumen

Este trabajo está enfocado al estudio del fenómeno de mojado sobre superficies con geometría esférica, en particular se estudia el efecto de la curvatura de la superficie sólida sobre el ángulo de contacto que forma una microgota de líquido sobre una superficie sólida esférica con geometría convexa. En el capítulo 1 se presenta un panorama general en torno a los trabajos dedicados al fenómeno de mojado que se han publicado a lo largo de los últimos años y también se presenta la deducción de la relación de la dependencia de la tensión superficial de una gota esférica con respecto a su tamaño. En el capítulo 2 se presenta la deducción de un modelo teórico generalizado para la predicción del ángulo de contacto que forma una microgota de líquido sobre una superficie sólida ideal, la cual puede tener forma esférica con geometría convexa y cóncava (el caso cóncavo es presentado en el apéndice B); además se retoma el caso de una superficie sólida ideal con geometría plana al tomar un caso límite en el modelo presentado. En el capítulo 3 se expone la parte experimental de este trabajo, la cual está limitada a superficies sólidas esféricas con geometría convexa. En este capítulo se expone desde la preparación de la superficies sólidas, la medición del ángulo de contacto y la comparación entre los datos obtenidos en el experimento y la predicción del modelo teórico presentado en el capítulo 2. En el capítulo 4 exponemos un panorama general sobre la película precursora y las ecuaciones que gobiernan su dinámica y estructura; además en el apéndice A se presentan más detalles sobre el tratamiento matemático de la Teoría de lubricación en torno a la película precursora. Finalmente, en el capítulo 5 se exponen las conclusiones que se han considerado más importantes del trabajo y algunas perspectivas.

Índice general

1. Introducción.	1
1.1. Ecuación de Young-Laplace.	3
1.2. Tubo capilar.	5
1.3. Ecuación de Young-Dupré y ecuación de Young modificada.	9
1.4. Trabajos posteriores.	10
1.5. Dependencia de la energía superficial con el tamaño de la gota.	13
2. Modelo teórico generalizado a superficies esféricas y planas.	19
2.1. Superficie sólida con geometría esférica convexa.	22
2.1.1. Razón de variación del área interfacial liquido-gas y el área interfacial sólido-líquido.	22
2.1.2. Razón de variación entre la línea triple y el área interfacial sólido-líquido.	27
2.1.3. Razón de variación entre la presión de Laplace y el área interfacial sólido-líquido.	28
2.1.4. Relación entre el ángulo de contacto intrínseco y el ángulo de contacto aparente para superficies sólidas con geometría convexa.	29
2.2. Superficie sólida con geometría plana.	30
3. Variación del ángulo de contacto sobre superficies esféricas con geometría convexa (experimentos).	33
3.1. Preparación de superficies sólidas.	33
3.2. Medición del ángulo de contacto aparente.	35

3.3. Comparación del ángulo de contacto aparente para superficies apla- nadas y superficies rugosas.	39
3.4. Discusión y resultados.	41
4. Esparcimiento de películas delgadas.	49
4.1. Películas delgadas sobre un sustrato esférico.	50
4.1.1. Flujo axisimétrico	52
4.2. Película precursora sobre un sustrato plano.	53
4.2.1. Película precursora adiabática.	53
4.2.2. Película precursora difusiva.	54
5. Conclusiones	55
A. Teoría de lubricación.	59
A.0.1. Flujo a través de la película	62
B. Superficie sólida con geometría esférica cóncava.	65
B.0.1. Razón de variación del área interfacial liquido-gas y el área interfacial sólido-líquido.	65
B.0.2. Razón de variación entre la línea triple y el área interfacial sólido-líquido.	69
B.0.3. Razón de variación entre la presión de Laplace y el área inter- facial sólido-líquido.	70
B.0.4. Relación entre el ángulo de contacto intrínseco y el ángulo de contacto aparente para superficies sólidas con geometría cóncava.	71
Bibliografía	73

Capítulo 1

Introducción.

Son muchos los trabajos dedicados al estudio del fenómeno de mojado sobre superficies sólidas planas, en particular, muchos de estos trabajos estudian el ángulo de contacto que forma una pequeña gota de líquido sobre superficies sólidas planas ideales y/o rugosas, pero pocos se han preocupado por los efectos que tiene la geometría de la superficie sólida en la que ocurre este fenómeno. El fenómeno de mojado sobre superficies curvas ha tomado interés durante los últimos años para muchos campos de la ciencia tales como ingeniería, biomedicina y ciencias naturales, entre otras. Algunos de los estudios sobre este fenómeno han sido basados en el interés por el desarrollo de nuevos materiales y la fabricación de superficies curvas microestructuradas con características particulares que puedan alterar las interacciones entre la gota y la superficie [13], modificando así la hidrofobicidad de esta, además, el análisis de la forma de la gota puede ser empleada en la caracterización de la sensibilidad y especificidad de biomembranas [29], etc. Este fenómeno también puede ser observado en situaciones cotidianas, en las hojas de algunas plantas y en las alas de algunos insectos que son capaces de repeler el agua [29], por ejemplo, un efecto bien conocido en la naturaleza es el efecto loto. A pesar de que existen diversos estudios sobre estos fenómenos, no todos se han logrado entender perfectamente, lo que da lugar a nuevas investigaciones en esta rama de la ciencia. El fenómeno de mojado surge al considerar líquido en contacto con una superficie sólida, dicho líquido formará gotas que se difundirán hasta llegar a un estado de equilibrio termodinámico con un cierto ángulo de contacto (definido como el ángulo entre las líneas tangentes a la superficie



Figura 1.1: Se muestran algunos ejemplos del fenómeno de mojado sobre varias superficies, en particular se muestran el efecto loto y el efecto pétalo, también es posible notar cómo para cierto tamaño de gota los efectos de la gravedad sobre la forma esférica del líquido es despreciable.

y a la gota) o se esparcirá hasta tomar la forma de una película continua [21], dependiendo de la magnitud del ángulo de contacto se definen 2 regímenes, si el valor del ángulo de contacto es mayor a 0° pero menor a 90° se conoce como régimen de mojado parcial y si es mayor a 90° pero menor a 180° se conoce como régimen de desmojado parcial, en el último caso, si el ángulo de contacto es muy cercano a 180° la gota queda sobrepuesta en la superficie tocándola solo en su punto más bajo y si el ángulo de contacto es muy cercano a 0° entonces se observa que la gota forma una película continua y se habla de un mojado total. Es importante mencionar que el ángulo de contacto es definido para una gota estática y en equilibrio termodinámico. Sin embargo, las gotas sobre una superficie sólida suelen no estar bajo este equilibrio, pero, por otro lado, el esparcimiento de líquidos viscosos puede llegar a ser relativamente lento (lo que permite medir el ángulo de contacto en estados “metaestables” e incluso puede que la gota alcance el equilibrio en tiempos experimentalmente no accesibles (por ejemplo, del orden de meses para líquidos altamente viscosos). Para superficies ásperas, también deben considerarse las rugosidades, pues estas pueden llegar a crear estados metaestables de la gota y/o modificar el ángulo de contacto que tendrá la gota de líquido. En ambos casos, estudiar y analizar la dinámica del líquido puede aportar una idea de las propiedades termodinámicas de los líquidos en

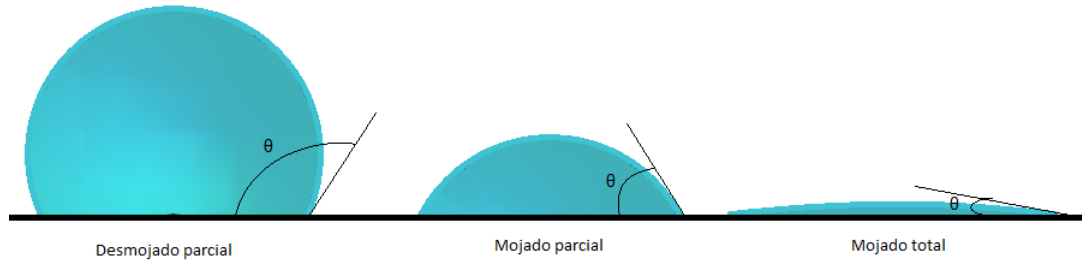


Figura 1.2: Clasificación del tipo de mojado según la magnitud del ángulo de contacto.

las superficies [21]. Por otra parte, mientras se está llevando a cabo el esparcimiento de una gota macroscópica, es sabido que dicho esparcimiento ocurre acompañado (en muchas ocasiones) por una película delgada que se extiende de forma lateral, esta es conocida como película precursora o en inglés “film precursor”, como se muestra en la figura 1.3. Por un lado, cuando la película tiene un grosor de tamaño mesoscópico es bien conocida, pero, por otro lado, cuando el grosor de la película es de orden microscópico, es decir, molecularmente delgada es de actual interés y aunque muchos de estos fenómenos de transporte han sido objeto de mediciones precisas y, se cuentan con resultados experimentales y estudios mediante simulaciones aún no se ha comprendido completamente [3], [5], [19] y [23].

1.1. Ecuación de Young-Laplace.

En el año de 1805, Thomas Young [30] y Pierre Simon Laplace [4] propusieron de forma independiente una ecuación que relaciona la diferencia de presiones que existe a ambos lados de una interfaz y su forma geométrica, Young enunció dicha ley sin darle el formalismo matemático necesario pero Laplace formalizó matemáticamente un poco después. Esta ley dice que si una interfaz entre dos fases se encuentra en condiciones de equilibrio hidrostático y la presión por ambos lados es la misma, entonces la forma de la interfaz es plana y que en toda interfaz no plana en equilibrio hidrostático, la presión en la zona cóncava de la interfaz será mayor que en el lado convexo. Matemáticamente, la ley dice que la diferencia de presiones ΔP entre ambos

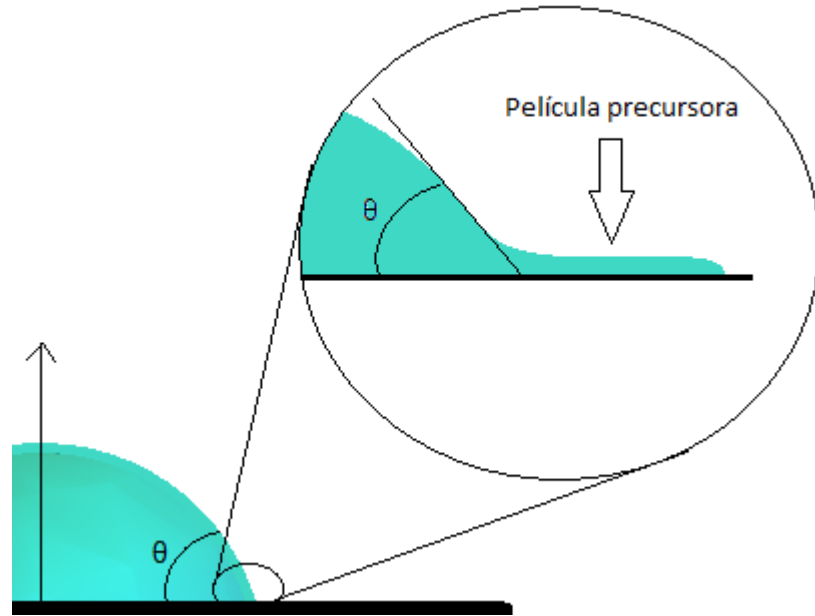


Figura 1.3: Se muestra un acercamiento al pie de la gota, donde ocurre la aparición de la película precursora.

lados de un punto de una interfaz es proporcional a la curvatura media de la misma, donde la constante de proporcionalidad es conocida como energía libre superficial del líquido debida a la diferencia de presiones de Laplace, es decir

$$\Delta P = 2\gamma H(x, y)$$

donde ΔP es la diferencia de presión, γ es el exceso de energía libre del líquido y $H(x, y)$ es la curvatura media de la interfaz; en coordenadas cartesianas, la curvatura media de alguna interfaz puede expresarse como

$$H(x, y) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

donde R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura de la interfaz, por lo que es posible escribir una relación para la ecuación de Young en coordenadas cartesianas:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.1)$$

notemos que si, $R_1 = R_2 = r$ donde r es el radio de una esfera, es decir que la interfaz tiene la forma geométrica de una esfera, entonces

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.2)$$

cabe mencionar que para una burbuja de jabón, se consideran 2 interfaces con los mismos radios principales, la primer interfaz es el aire externo con la película de jabón y la segunda interfaz es la película de jabón con el aire del interior, esto se ve reflejado matemáticamente en un factor de 2 en la diferencia de presión de las interfaces, es decir

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{r} \quad (1.3)$$

1.2. Tubo capilar.

Al considerar líquido en las proximidades de la pared de un recipiente, las moléculas del líquido sienten 3 fuerzas:

1. Su propio peso.
2. La fuerza de cohesión (por las demás moléculas del fluido).
3. La fuerza de adherencia (por las moléculas del sólido).

De estas fuerzas dependerá la forma que adopte el menisco que formará el líquido en las cercanías de la pared; por ejemplo, si el líquido moja, es decir, si la fuerza de adhesión es mayor que la fuerza de cohesión entonces formará un menisco de geometría cóncava y si el líquido no moja, es decir, la fuerza de cohesión es mayor que la fuerza de adhesión entonces formará un menisco de geometría convexa, tal y como se muestra en la figura 1.4.

Ahora, suponga que se tiene un tubo capilar de diámetro D en contacto con un líquido, de forma que el líquido moja la superficie del tubo capilar, entonces según la figura 1.4, el líquido formará un menisco de forma cóncava pero además el líquido subirá por el tubo capilar una altura h , tal y como se muestra en la figura 1.5; se busca entonces la ecuación que relaciona la altura del surgimiento capilar en términos de las energías interfaciales del sistema.

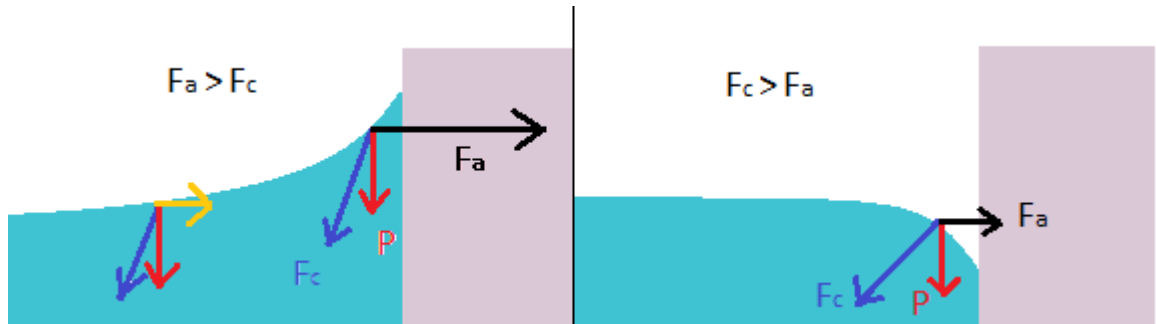


Figura 1.4: Menisco de forma cóncava (izquierda) donde la fuerza de adhesión es mayor que la fuerza de cohesión y menisco de forma convexa (derecha) donde la fuerza de cohesión es mayor que la fuerza de adhesión.

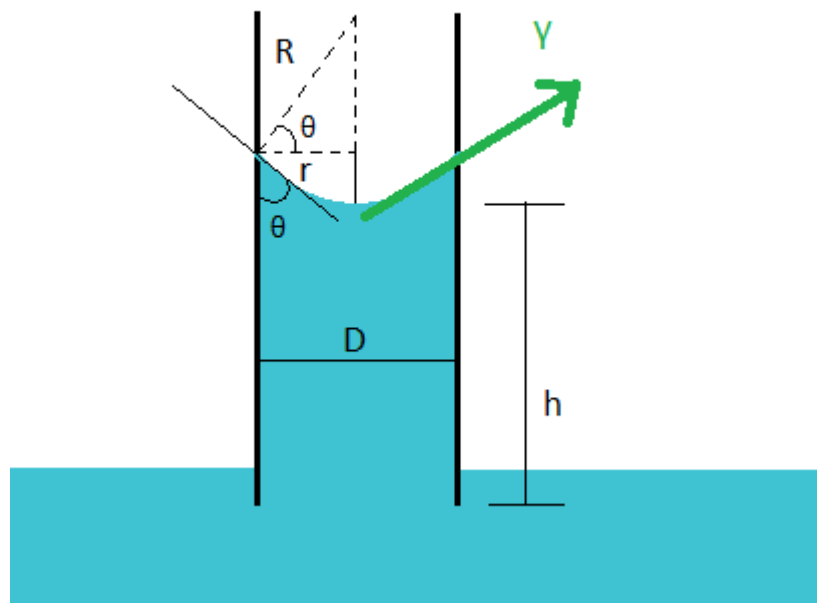


Figura 1.5: Representación gráfica del fenómeno del tubo capilar.

Para una elevación capilar lenta, el balance de energías consiste en tres términos [7]:

1. El trabajo (W) realizado por el líquido al subir determinada altura h .
2. La disipación viscosa (K).
3. La energía potencial (ΔU) almacenada en el líquido.

donde se cumple

$$W - K = -\Delta U \quad (1.4)$$

Como se puede observar en la figura 1.5, la componente vertical de la tensión superficial del líquido es $\gamma \cos \theta$, pero esta tensión actúa sobre toda la línea trifásica, es decir, la línea que está en contacto con las 3 fases (líquido, sólido y gas), por lo que la fuerza capilar total que hace el trabajo W es:

$$f_c = 2\pi r \gamma \cos \theta = \pi D \gamma \cos \theta$$

por otro lado, el trabajo W realizado a medida que la tensión superficial eleva el líquido desde el inicio del tubo capilar hasta una altura h puede calcularse integrando la fuerza capilar, de modo que

$$W = \int_0^h f dz = \int_0^h \pi D \gamma \cos \theta dz$$

al integrar y evaluar

$$W = \pi D \gamma \cos \theta h. \quad (1.5)$$

Además es sabido que $\Delta P = g\rho h$, donde ΔP es la diferencia de presiones, g es la gravedad, ρ es la densidad del líquido y h es la altura definida en la figura 1.5; por otro lado, la energía perdida debida a la disipación viscosa K para un flujo a través de un tubo con sección transversal constante [7] se puede calcular del volumen de la columna de líquido V y la diferencia de presiones ΔP en ella, de modo que:

$$dK = Vd(\Delta P)$$

ya que la diferencia de presiones sólo depende de la altura h

$$dK = Vg\rho dh$$

además el volumen de la columna de líquido está dado por $V = \pi r^2 h = \frac{\pi}{4} D^2 h$, por lo que

$$dK = \frac{\pi}{4} g\rho D^2 h dh$$

y entonces

$$K = \int_0^h \frac{\pi}{4} g\rho D^2 h' dh' = \frac{\pi}{8} g\rho D^2 h^2 \quad (1.6)$$

la ecuación 1.6 concuerda con lo expuesto en [1].

Por otro lado, el cambio en la energía potencial ΔU es posible de calcular por medio de integración de la fuerza hidrostática f_i , definida por el producto de la diferencia de presión local ΔP y el área de la sección transversal A_c del tubo capilar, de modo que como se tiene $\Delta P = g\rho z$ y $A_c = \pi r^2 = \frac{\pi}{4} D^2$, entonces

$$f_i = \frac{\pi}{4} g\rho D^2 z$$

por lo que es posible escribir

$$-\Delta U = \int_0^h f_i dz = \int_0^h \frac{\pi}{4} g\rho D^2 z dz$$

integrando y evaluando

$$-\Delta U = \frac{\pi}{8} g\rho D^2 h^2 \quad (1.7)$$

Ahora que se han obtenido las expresiones para cada uno de los 3 términos que influyen en el balance de energías, es posible escribir una expresión para la relación buscada; sustituyendo 1.5, 1.6 y 1.7 en la ecuación 1.4 se obtiene:

$$\pi D\gamma \cos \theta h - \frac{\pi}{8} g\rho D^2 h^2 = \frac{\pi}{8} g\rho D^2 h^2$$

reduciendo términos y despejando para h

$$h = \frac{4\gamma \cos \theta}{g\rho D} \quad (1.8)$$

esta ecuación es comúnmente conocida como Ley de Jurín.

Cabe mencionar que se ha demostrado experimentalmente que sí el tubo capilar es sumergido en el líquido, la altura h a la que se elevará el nivel del líquido no se ve afectada [7] (el cambio en el área interfacial liquido-sólido no afecta), es decir que esta altura h es debida únicamente a las interacciones en la proximidad de la línea trifásica (línea de contacto) ó dentro del menisco en la interfaz líquido-gas.

1.3. Ecuación de Young-Dupré y ecuación de Young modificada.

También por el año 1805, Young [30] propone una ecuación que relaciona el ángulo de contacto que forma una gota de líquido sobre una superficie sólida plana ideal con las energías interfaciales de las tres fases (sólido, líquido y gas), sin darle el sustento matemático necesario y por el año 1869, por su parte, Dupre [6] da el formalismo matemático a dicha relación, la cual es:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1.9)$$

cabe mencionar que la ecuación 1.9 puede ser obtenida mediante un simple balance de fuerzas en la figura 1.6.

Notemos que esta ecuación 1.9 es muy parecida a la relación usada para la definición de la mojabilidad, la cual es una medida de que tanto moja o no un líquido a una determinada superficie, matematicamente se expresa como

$$\mu = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1.10)$$

y cumple que cuando el parámetro de mojabilidad μ es negativo, entonces el líquido no moja la superficie, cuando μ es positivo, entonces se dice que el líquido moja la superficie. En el caso de que el líquido sea agua y que una superficie sea mojada por ella se conoce como una superficie hidrófila y cuando la superficie no es mojada por ella entonces es conocida como una superficie hidrófoba.

Por otro lado, en 1928 Gibbs [12] introduce el concepto de tensión de línea, él

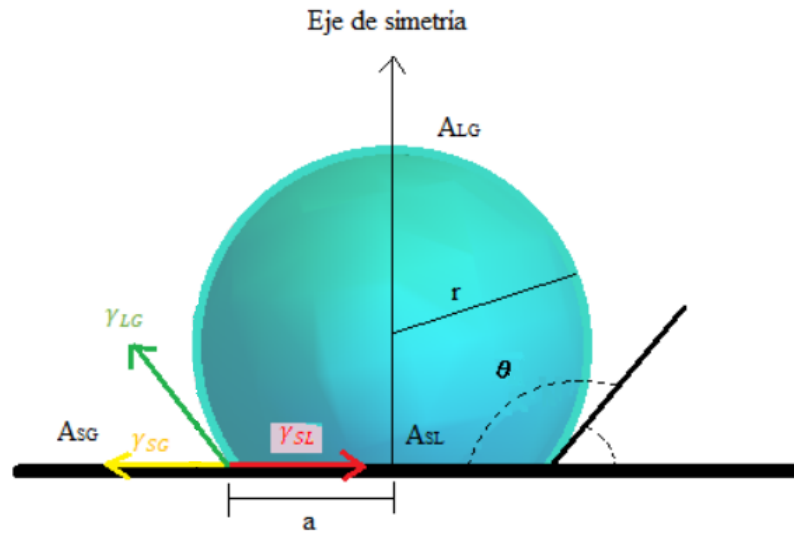


Figura 1.6: Gota de líquido sobre una superficie plana ideal.

explicó que las energías superficiales no contenían toda la energía libre del sistema, si no que, existe un exceso de energía libre no considerada, la cual está contenida en la línea triple (línea de contacto entre las 3 fases) y que esta energía es similar a las energías de la superficie, es decir, también contribuye en la forma de la gota. También explicó que esta tensión de línea se opone a la difusión de la gota.

Fue hasta el año 1977, cuando Pethica [22] definió la tensión de línea para una gota de líquido sobre una superficie sólida plana ideal e incluyó el término de la tensión de línea en la condición de equilibrio termodinámico, de modo que esto dio lugar a la ecuación de Young modificada:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} + \frac{\kappa}{\gamma_{LG}} \frac{1}{a} \quad (1.11)$$

donde κ es la tensión de línea y a es el radio de contacto de la gota.

1.4. Trabajos posteriores.

Además de los trabajos hechos por Young, Dupré, Laplace, Gibbs y Pethica, se han propuesto 2 modelos que consideran superficies planas no ideales, donde toman

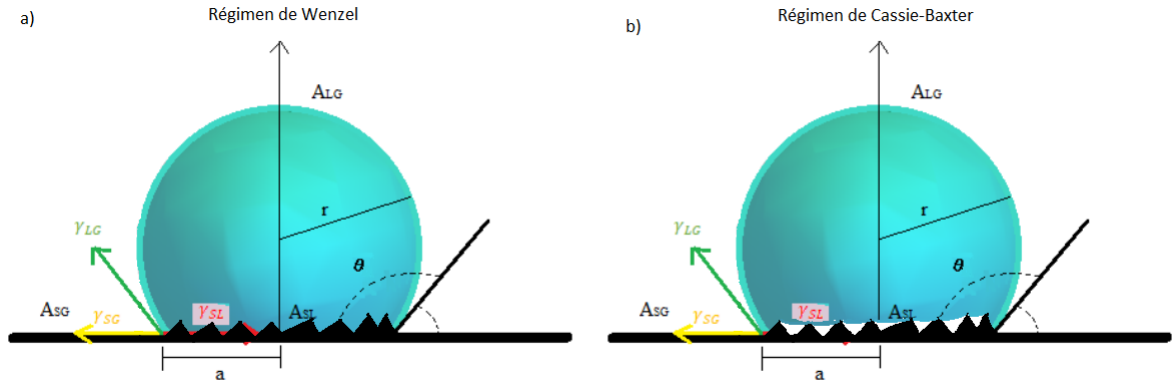


Figura 1.7: Representación gráfica del régimen de Wenzel (izquierda) y el régimen de Cassie-Baxter (derecha).

en cuenta la misma superficie plana y rígida, pero con rugosidades. El primer modelo es conocido como “Régimen de Wenzel” en honor a R. N. Wenzel [28] donde se introduce un factor de rugosidad r definido por la razón entre el área superficial real y el área superficial plana de la interfaz solido-liquido proyectada sobre una superficie plana, es decir

$$r = \frac{area_{real}}{area_{proyectada}}$$

este régimen también es conocido como régimen de mojado homogéneo, pues se supone que el liquido “llena” las rugosidades de la superficie mojando perfectamente, tal y como se muestra en la figura a) de 1.7. Donde la relación propuesta por Wenzel es

$$\cos \theta_W = r \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1.12)$$

y la relación entre el ángulo de contacto de Wenzel y el ángulo de contacto de Young está dada por

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_Y$$

donde θ_W es el ángulo de contacto definido por Wenzel y θ_Y es el ángulo definido por Young. El segundo modelo, conocido como “Régimen de Cassie-Baxter”, propuesto por Cassie y Baxter [2] considera la misma superficie plana rugosa, pero a diferencia del régimen de Wenzel, Cassie-Baxter considera el régimen de mojado no homogéneo, es decir, considera que queda atrapado “aire” entre las rugosidades de la superficie

y el líquido, tal y como se muestra en la figura b) de 1.7, la relación propuesta en este modelo es

$$\cos \theta_{CB} = f_s \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} - (1 - f_s) \quad (1.13)$$

donde f_s es la fracción del líquido que entra en contacto con el líquido, la relación entre el ángulo de contacto propuesto por Cassie-Baxter y el ángulo de contacto propuesto por Young está dada por

$$\cos \theta_{CB} = f_s \cos \theta_Y - (1 - f_s)$$

además para este modelo existe la posibilidad de considerar superficies planas rugosas y químicamente heterogéneas.

Además, existen trabajos donde se han propuesto teorías de humedecimiento en superficies sólidas ideales con geometría esférica, algunos ejemplos de estos trabajos son el hecho por Extrand y Moon [8] en 2008, quienes proponen una ecuación que relaciona el ángulo de contacto observado en una superficie sólida ideal esférica en términos de los parámetros definidos como ángulo de contacto intrínseco (sobre una superficie plana ideal), el radio de contacto de la gota de líquido sobre la superficie y el radio de la superficie esférica sólida, Guilizzoni [13] en 2011, Goutham [27] en 2012 y Wu [29] en 2015, entre otros.

Por otro lado, el fenómeno denominado “film precursor”, ha motivado su estudio tanto experimental como teórico. Como ya se mencionó, esta película puede existir con diferentes ordenes de espesor, por ejemplo, puede tener un grosor del orden de moléculas o del orden mesoscópico. A escalas mesoscópicas, la primera observación de la película precursora que se extiende por los bordes de una gota macroscópica fue realizada por Hardy [14], quien estudió el comportamiento de gotas de agua, ácido acético, entre otros líquidos. Hardy encontró que la película se extiende desde la gota y que este proceso puede o no ser seguido por la misma gota. En un trabajo publicado por Ghiradella [10], se logró detectar una película precursora mesoscópica para una solución clorhídrica que se elevaba en un vaso de vidrio en una pared vertical, esto se logró detectar al monitorear los cambios en la resistencia eléctrica a través de la pared del vaso. Cabe mencionar que el estudio experimental de estas películas con espesores de tan solo unos pocos diámetros moleculares fue posible gracias al

desarrollo de técnicas experimentales avanzadas, tales como la elipsometría, el cual es un método óptico que permite medir el grosor de estas películas muy delgadas cuando son depositadas sobre sustratos cuyo índice de refracción es particularmente conveniente para poder obtener información útil del mismo [23]. Además, desde finales de la década de 1980, los avances tanto experimentales como teóricos han logrado progresar en torno a la comprensión de la dinámica de difusión de estas películas. Por el lado experimental, el rápido desarrollo de la tecnología ha mantenido el interés por el comportamiento y dinámica de estas películas precursoras. En el lado teórico, se han propuesto modelos para explicar el comportamiento que ha sido observado en el experimento, sin embargo, dichos resultados se encuentran dispersos por la literatura y no se ha intentado presentar una revisión exhaustiva [23].

1.5. Dependencia de la energía superficial con el tamaño de la gota.

Se desea obtener una ecuación que relacione la energía superficial de la interfaz de la gota con el radio de la misma.

De acuerdo a la teoría de Gibbs [11] y por lo hecho por Tolman [25] para un sistema de 2 fases (una interfaz), donde cada fase está compuesta por una única substancia y que son mantenidas a temperatura constante, es posible escribir

$$d\sigma = -\Gamma d\mu \quad (1.14)$$

donde σ es la energía superficial en la interfaz del líquido, Γ es la densidad superficial entre las 2 fases y μ es el potencial de Gibbs para un fluido homogéneo de cualquier fase. También de la teoría de Gibbs, la dependencia de la presión con la parte homogénea del fluido es posible de representar, en este caso especial, para alguna variación isotérmica (la cual preserva el equilibrio entre las dos fases) como:

$$d\mu = \frac{dp'}{\gamma'} = \frac{dp''}{\gamma''} \quad (1.15)$$

donde p' y p'' representan la presión en cada una de las fases (líquido y vapor) y γ'

y γ'' representan sus densidades respectivamente. Sustituyendo (1.15) en (1.14) se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$d\sigma = -\frac{\Gamma}{\gamma'} dp' \quad (1.16)$$

y

$$d\sigma = -\frac{\Gamma}{\gamma''} dp'' \quad (1.17)$$

ahora, sumando las ecuaciones (1.16) y (1.17) es posible obtener

$$2d\sigma = -\frac{\Gamma}{(\gamma' - \gamma'')} \left(dp' - dp' \frac{\gamma''}{\gamma'} + dp'' \frac{\gamma'}{\gamma''} - dp'' \right)$$

pero de la ecuación (1.15) es posible escribir $\frac{\gamma''}{\gamma'} = \frac{dp''}{dp'}$, por lo que se obtiene

$$d\sigma = -\frac{\Gamma}{(\gamma' - \gamma'')} d(p' - p'') \quad (1.18)$$

recordemos que la ecuación de Young-Laplace para una interfaz esférica de radio r fue escrita en (1.2), de modo que es posible escribir $p' - p'' = \frac{2\gamma}{r}$ y sustituyendo en la ecuación (1.18) se obtiene

$$d\sigma = -\frac{\Gamma}{(\gamma' - \gamma'')} d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$$

diferenciando y despejando se obtiene

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dr} = \frac{\frac{2}{r^2} \frac{\Gamma}{(\gamma' - \gamma'')}}{1 + \frac{2}{r} \frac{\Gamma}{(\gamma' - \gamma'')}} \quad (1.19)$$

note que aunque esta relación fue obtenida pensando en gotas y vapor compuestos de una única sustancia pura, en [26] se presenta la discusión que avala el uso de esta relación para sistemas de líquido-vapor donde las componentes del sistema no están formadas por una única sustancia siempre y cuando las cantidades Γ , γ' y γ'' sean correctamente interpretadas. De acuerdo con [25], Γ es definido como la diferencia (por unidad de área) entre la cantidad real de fluido en nuestro sistema de dos fases

y la cantidad que contendrían las fases del sistema si tuvieran densidades uniformes a la superficie de Gibbs (superficie de la interfaz). Además, definiendo la curvatura media de la interfaz esférica $c = \frac{1}{r}$ y x como una variable que mide distancias radiales desde la fase líquida a la gaseosa, es posible escribir

$$\Gamma = \int_{-a}^0 (\gamma - \gamma')(1 + cx)^2 dx + \int_0^b (\gamma - \gamma'')(1 + cx)^2 dx \quad (1.20)$$

donde los límites $x = -a, b$ son tomados lo suficientemente lejanos al punto $x=0$, de modo que el fluido alcance sustancialmente la mismas condiciones en esos puntos que en la porción homogénea del fluido (lejos de la interfaz). Además de la superficie de Gibbs, resulta útil considerar una superficie divisoria ubicada de modo que el valor de la densidad superficial desaparezca cuando se calcula con respecto a la misma; si la ubicación de esta nueva superficie es medida en la dirección radial desde la superficie en $x = 0$, entonces es posible escribir:

$$\begin{aligned} 0 = & \int_{-a}^{\delta} (\gamma - \gamma')(1 + cx)^2 dx + \int_{\delta}^b (\gamma - \gamma'')(a + cx)^2 dx = \int_{-a}^0 (\gamma - \gamma')(1 + cx)^2 dx \\ & + \int_0^{\delta} (\gamma - \gamma')(1 + cx)^2 dx + \int_0^b (\gamma - \gamma'')(1 + cx)^2 dx - \int_0^{\delta} (\gamma - \gamma'')(1 + cx)^2 dx \end{aligned} \quad (1.21)$$

al sustituir la ecuación (1.20) en la ecuación (1.21) se obtiene

$$0 = \Gamma + \int_0^{\delta} (\gamma - \gamma')(1 + cx)^2 dx - \int_0^{\delta} (\gamma - \gamma'')(1 + cx)^2 dx$$

reordenando y despejando Γ

$$\Gamma = \int_0^{\delta} (\gamma' - \gamma'')(1 + cx)^2 dx$$

al integrar y evaluar

$$\Gamma = (\gamma' - \gamma'') \left(\delta + c\delta^2 + \frac{1}{3}c^2\delta^3 \right)$$

recordando que la curvatura media es $c = \frac{1}{r}$ y reordenando

$$\frac{\Gamma}{\gamma' - \gamma''} = \delta + \frac{\delta^2}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^3}{r^2} \quad (1.22)$$

al analizar esta ecuación, es posible darse cuenta de que para gotas donde el radio r es mucho más grande que δ entonces es posible despreciar los últimos 2 términos, de modo que para una interfaz plana ($r \rightarrow \infty$) se obtiene

$$\frac{\Gamma}{\gamma' - \gamma''} = \delta \quad (1.23)$$

es decir, que para una interfaz plana la cantidad $\frac{\Gamma}{\gamma' - \gamma''}$ es constante. Pero para gotas con radios relativamente pequeños, estos últimos términos no son despreciables.

Por otro lado, si se sustituye la ecuación (1.22) en la ecuación (1.19) es posible obtener

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2}\right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2}\right)} dr$$

al integrar desde un límite inferior referente a una interfaz plana hasta un límite superior referente a una interfaz esférica de radio r :

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{d\sigma}{\sigma} = \int_{\infty}^r \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2}\right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2}\right)} dr$$

donde σ_0 denota la energía superficial para una interfaz plana, note que la integral de la derecha tiene solución numérica, para obtener un resultado analítico es necesario despreciar los términos $\frac{\delta}{r}$ y $\frac{\delta^2}{3r^2}$, de modo que al despreciar dichos términos se obtiene

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{d\sigma}{\sigma} = \int_{\infty}^r \frac{2\delta}{r^2 + 2\delta r} dr$$

al integrar y evaluar

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + 2\frac{\delta}{r}} \quad (1.24)$$

por lo explicado anteriormente es de esperarse que esta relación sea valida para un gran rango de tamaño de gota, menos cuando el radio de la gota sea muy pequeño.

En [26] muestran una tabla con valores de las cantidades $\frac{\delta}{r}$, $\frac{1}{1+2\frac{\delta}{r}}$ y $\frac{\sigma}{\sigma_0}$, donde es muy sencillo observar que para decrementos en el radio de la gota existen también decrementos en su energía superficial.

Capítulo 2

Modelo teórico generalizado a superficies esféricas y planas.

Este capítulo está dedicado a la deducción del modelo generalizado, dicho modelo fue obtenido por Jasper [17] y sus resultados fueron verificados experimentalmente para gotas de líquido con radio de contacto del orden de $\mu m - nm$, lo que nos hace preguntarnos si este modelo funciona para gotas con radio de contacto del orden de mm ; se busca obtener una ecuación que relacione el ángulo de contacto aparente con las energías interfaciales del sistema, el ángulo de contacto intrínseco, la tensión de línea y el radio de la superficie sólida; primero se deducen las relaciones necesarias para el caso de una superficie sólida esférica con geometría convexa, posteriormente a modo de anexo, en el apéndice B se muestra la deducción para el caso de una superficie sólida esférica con geometría cóncava, por último se toma un caso límite donde se obtiene la relación para el caso de una superficie sólida plana. Cabe mencionar que en todos los casos se consideran superficies sólidas ideales, es decir que son perfectamente lisas y químicamente homogéneas.

Para el modelo generalizado del ángulo de contacto sobre superficies con geometría esférica o plana se considera una gota de líquido esférica de radio r difundiendo justo en la cima de una superficie sólida esférica de radio R , de modo que existe simetría sobre el eje vertical y el ángulo de contacto no depende de la dirección hacia la que se mire el sistema, además, cuando $R \rightarrow \infty$ se tiene el caso de una superficie sólida plana; después de un tiempo t (el cual puede ser relativamente pequeño

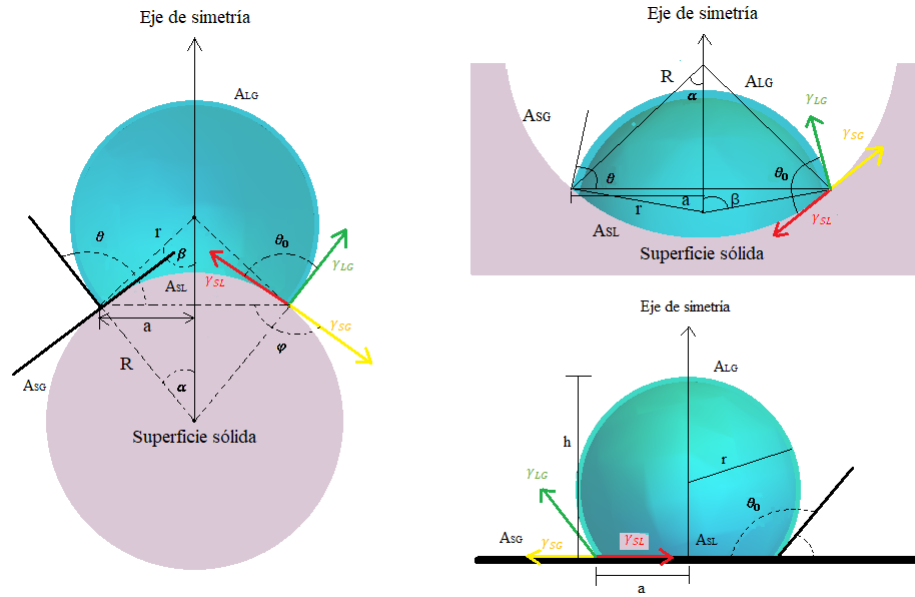


Figura 2.1: Representación de las 3 diferentes geometrías a tratar: una superficie esférica convexa y una cóncava y una superficie plana.

o grande dependiendo de la viscosidad del líquido del que está formada la gota) la gota de líquido alcanza su estado de equilibrio termodinámico y entonces forma un determinado ángulo de contacto en equilibrio, además, es necesario diferenciar entre el llamado ángulo de contacto aparente y el ángulo de contacto intrínseco, el primero, que se define como θ es el ángulo formado entre la línea tangente que surge de la misma gota y el eje horizontal, el segundo, θ_0 es el ángulo formado entre la tangente a la gota y la tangente a la superficie sólida, éste último coincide ser con el ángulo de contacto que la gota formaría sobre una superficie plana del mismo material y composición que la superficie esférica. Tal y cómo se muestra en la figura 2.1.

Además A_{SG} , A_{LG} y A_{SL} son las áreas interfaciales entre las interfaces solido-líquido, líquido-gas y solido-líquido respectivamente, a es el radio de contacto de la gota sobre la superficie sólida y α está directamente relacionada con el radio R de la esfera sólida.

Es importante recalcar que para este modelo se asumirá lo siguiente:

1. El sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico.

2. La gota es axisimétrica.
3. Los efectos de las fuerzas externas son despreciables.

Dichas asunciones implican que:

1. El volumen de la gota es constante ($dV = 0$).
2. La diferencia de presión de Laplace es constante en toda la interfaz liquido-gas.
3. La gota toma la forma de una capa esférica y entonces la curvatura media de la misma es constante.

Por otro lado, en el proceso de esparcimiento de la gota, la variación total en el trabajo δw es:

$$\delta w = \gamma_{LG}dA_{LG} + \gamma_{SL}dA_{SL} + \gamma_{SG}dA_{SG} - \kappa dL - PdV - VdP \quad (2.1)$$

donde L es la longitud de la línea trifásica, la cual como su nombre lo dice es la circunferencia de contacto entre las 3 fases del sistema (liquido, gas y solido), κ es la tensión de línea, V es el volumen de la gota y P es la presión de Laplace.

Pero, dado que la gota se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, entonces la variación en el trabajo es nulo y también $dV = 0$, además es sencillo observar que la ganancia del área interfacial sólido-líquido se vera reflejada en un decremento del área interfacial sólido-gas, es decir $dA_{SL} = -dA_{SG}$. De modo que de la ecuación (2.1) se obtiene:

$$\gamma_{LG}dA_{LG} + \gamma_{SL}dA_{SL} - \gamma_{SG}dA_{SL} - \kappa dL - VdP = 0$$

lo cual es posible reescribir como:

$$\frac{dA_{LG}}{dA_{SL}} + \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SG}}{\gamma_{LG}} - \frac{\kappa}{\gamma_{LG}} \frac{dL}{dA_{SL}} - \frac{V}{\gamma_{LV}} \frac{dP}{dA_{SL}} = 0 \quad (2.2)$$

En este punto es necesario calcular las derivadas contenidas en la ecuación (2.2), como la geometría de la superficie solida cóncava es distinta a la geometría de la superficie solida convexa, se tratarán por separado. Notemos que una diferencia importante

entre las 2 geometrías es que en el caso convexo se cumple que $\theta_0 = \theta - \alpha$ y en el caso cóncavo $\theta_0 = \theta + \alpha$, la importancia de estas relaciones se notará más adelante, cuando sean obtenidos los términos con derivadas en la ecuación (2.2).

2.1. Superficie sólida con geometría esférica convexa.

Consideremos el caso de una gota de líquido de radio r sobre una superficie sólida esférica de radio R con geometría convexa, tal y como se muestra en la figura 2.2, donde es sencillo notar que la geometría del sistema cumple la relación

$$\theta_0 = \theta - \alpha \quad (2.3)$$

la cual será de ayuda más adelante.

2.1.1. Razón de variación del área interfacial líquido-gas y el área interfacial sólido-líquido.

Para el cálculo de $\frac{dA_{LG}}{dA_{SL}}$ es necesario obtener primero el volumen que tendrá la gota representada en la figura 2.2. Sabemos que el volumen para una esfera de radio r es $\frac{4}{3}\pi r^3$, por lo que a dicho volumen se le restará el volumen que le falta a la gota para ser una esfera completa. En la figura 2.3 se muestra un acercamiento a la geometría de interés, el volumen rayado (diagonales en 1 sentido y diagonales en los 2 sentidos) es el volumen a restar del volumen de una esfera completa; de la misma figura se observa que acomodando el sistema de coordenadas de modo conveniente, la ecuación que cumple el círculo que forma la gota es $(x+r-h)^2 + y^2 = r^2$, despejando para y se obtiene:

$$y = \sqrt{2(xh + rh - xr) - x^2 - h^2} \quad (2.4)$$

ahora, si se integra respecto a la variable x desde 0 hasta h el diferencial de volumen de un disco de ancho dx , es decir, $Vol_{disco} = \pi r'^2 dx$ donde el radio r' de dicho disco es exactamente la variable y en la ecuación (2.4) se obtendrá entonces el volumen de la semiesfera que se representa rayada con diagonales en ambos sentidos en la figura

2.3, de modo que:

$$Vol_{semiesfera} = \int_0^h \pi [2(xh + rh - xr) - x^2 - h^2] dx$$

integrando y evaluando

$$Vol_{semiesfera} = \pi \frac{h^2}{3} (3r - h) \quad (2.5)$$

por otro lado, también de la figura 2.3 es sencillo notar que $\cos \beta = \frac{r-h}{r}$, despejando para h :

$$h = (1 - \cos \beta)r$$

combinando este relación con la ecuación (2.5) se obtiene:

$$Vol_{semiesfera} = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta}{4} \quad (2.6)$$

de forma similar es posible obtener el volumen de la semiesfera que se representa en la figura 2.3 rayada en diagonales en un sólo sentido, de modo que se obtiene:

$$Vol_{semiesfera2} = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha}{4} \quad (2.7)$$

Tal y como se menciona anteriormente, el volumen de la gota será el de una esfera completa de radio r menos el volumen calculado en las ecuaciones (2.6) y (2.7), entonces:

$$Vol_{gota} = \frac{4}{3} \pi \left(r^3 \frac{2 + 3 \cos \beta - \cos^3 \beta}{4} - R^3 \frac{2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha}{4} \right) \quad (2.8)$$

Por otro lado, de la figura 2.2 se puede notar que $\alpha = \theta - \theta_0$ y $\beta = \pi - \theta$, sustituyendo dichas relaciones en la ecuación (2.8) se obtiene:

$$Vol_{gota} = \frac{4}{3} \pi (r^3 f(\theta) - R^3 f(\alpha)) \quad (2.9)$$

donde se definió

$$f(x) = \frac{2 - 3 \cos x + \cos^3 x}{4} \quad (2.10)$$

De la figura 2.2 también es posible notar que $\sin \beta = \frac{a}{r}$ y $\sin \alpha = \frac{a}{R}$, combinando estas relaciones se obtiene $\frac{\sin \beta}{\sin \alpha} = \frac{R}{r}$, de modo que la ecuación (2.9) puede reescribirse como:

$$Vol_{gota} = \frac{4}{3}\pi r^3 \left(f(\theta) - \frac{\sin^3 \theta}{\sin^3 \alpha} f(\alpha) \right) \quad (2.11)$$

o

$$Vol_{gota} = \frac{4}{3}\pi R^3 \left(\frac{\sin^3 \alpha}{\sin^3 \theta} f(\theta) - f(\alpha) \right) \quad (2.12)$$

derivando la ecuación (2.12) con respecto a α se obtiene

$$\frac{dV}{d\alpha} = \frac{4\pi}{3} R^3 \left(\frac{3 \sin^2 \alpha \cos \alpha f(\theta) + \sin^3 \alpha f'(\theta) \frac{d\theta}{d\alpha}}{\sin^3 \theta} - \frac{3 \sin^3 \alpha \cos \theta f(\theta) \frac{d\theta}{d\alpha}}{\sin^4 \theta} - f'(\theta) \right)$$

despejando para $\frac{d\theta}{d\alpha}$

$$\frac{d\theta}{d\alpha} = \frac{f'(\theta) - 3 \frac{\sin^2 \alpha \cos \alpha f(\theta)}{\sin^3 \theta}}{\frac{\sin^3 \alpha}{\sin^3 \theta} [f'(\theta) - 3 \frac{\cos \theta}{\sin \theta} f(\theta)]}$$

al sustituir la ecuación (2.10) y su derivada en esta relación y reordenando términos de forma conveniente es posible obtener

$$\frac{d\theta}{d\alpha} = \frac{\sin \alpha - (\cos \theta + 2) \sin(\theta - \alpha)}{\sin \alpha} \quad (2.13)$$

Por otro lado, de la figura 2.2 es posible observar que el área interfacial en la interfaz líquido-gas está dada por

$$A_{LG} = \int_{\beta}^{\pi} \int_0^{2\pi} d\phi d\theta r^2 \sin \theta = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

además, también es posible notar que $\sin \alpha = \frac{a}{R}$ y $\sin \beta = \sin(\pi - \theta) = \sin \theta = \frac{a}{r}$, de modo que se tiene $R^2 = r^2 \frac{\sin^2 \theta}{\sin^2 \alpha}$ y entonces

$$A_{LG} = 2\pi R^2 \frac{\sin^2 \alpha}{\sin^2 \theta} (1 - \cos \theta) \quad (2.14)$$

diferenciando se obtiene

$$dA_{LG} = 2\pi R^2 \left[\frac{2(1 - \cos \theta) \sin \alpha \cos \alpha}{\sin^2 \theta} d\alpha + \frac{\sin^2 \alpha \sin \theta}{(1 + \cos \theta)^2} d\theta \right] \quad (2.15)$$

también de la figura 2.2 es posible observar que el área interfacial de la interfaz sólido-líquido está dada por

$$A_{SL} = \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} d\phi d\theta R^2 \sin \theta = 2\pi R^2 (1 - \cos \alpha)$$

diferenciando se obtiene

$$dA_{SL} = 2\pi R^2 \sin \alpha d\alpha \quad (2.16)$$

y además $\alpha = \theta - \theta_0$, por lo que

$$A_{SL} = 2\pi R^2 (1 - \cos (\theta - \theta_0)) \quad (2.17)$$

entonces, al combinar las ecuaciones (2.15) y (2.16) se obtiene

$$\frac{dA_{LG}}{dA_{SL}} = \frac{2(1 - \cos \theta) \cos \alpha}{\sin^2 \theta} + \frac{\sin \alpha \sin \theta}{(1 + \cos \theta)^2} \frac{d\theta}{d\alpha} \quad (2.18)$$

la derivada $\frac{d\theta}{d\alpha}$ fue obtenida en la ecuación (2.13), por lo que, sustituyendo dicha relación en la ecuación (2.18) se obtiene

$$\frac{dA_{LG}}{dA_{SL}} = \frac{2(1 - \cos \theta) \cos \alpha}{\sin^2 \theta} + \frac{\sin \alpha \sin \theta}{(1 + \cos \theta)^2} \left[\frac{\sin \alpha - (\cos \theta + 2) \sin(\theta - \alpha)}{\sin \alpha} \right]$$

al reducir y eliminar términos es posible mostrar que

$$\frac{dA_{LG}}{dA_{SL}} = \cos(\theta - \alpha)$$

recordando que $\alpha = \theta - \theta_0$, se tiene

$$\frac{dA_{LG}}{dA_{SL}} = \cos \theta_0 \quad (2.19)$$

notemos que este término corresponde a la ecuación de Young, donde sólo se ve

involucrado el ángulo de contacto sobre una superficie plana, también llamado ángulo de contacto intrínseco.

2.1.2. Razón de variación entre la línea triple y el área interfacial sólido-líquido.

Es muy sencillo observar de la figura 2.2 que la longitud de la circunferencia que forma la línea de contacto trifásica es $L = 2\pi a$ y por otro lado también es fácil observar que $a = R \sin \alpha$, de estas 2 relaciones se obtiene:

$$L = 2\pi R \sin \alpha$$

diferenciando respecto a dA_{SL} utilizando la regla de la cadena:

$$\frac{dL}{dA_{SL}} = \frac{\frac{dL}{d\alpha}}{\frac{dA_{SL}}{d\alpha}} \quad (2.20)$$

además

$$\frac{dL}{d\alpha} = 2\pi R \cos \alpha \quad (2.21)$$

Por otro lado, la razón de variación del área interfacial sólido-líquido con respecto a α se puede obtener de la ecuación (2.16), de modo que

$$\frac{dA_{SL}}{d\alpha} = 2\pi R^2 \sin \alpha \quad (2.22)$$

al sustituir las ecuaciones (2.21) y (2.22) en la ecuación (2.20) se obtiene:

$$\frac{dL}{dA_{SL}} = \frac{\cos \alpha}{R \sin \alpha}$$

pero $R \sin \alpha = a$, por lo que:

$$\frac{dL}{dA_{SL}} = \frac{\cos \alpha}{a} \quad (2.23)$$

Este término corresponde al exceso de energía libre explicado por Gibbs y que se encuentra presente en la línea de contacto trifásica.

2.1.3. Razón de variación entre la presión de Laplace y el área interfacial sólido-líquido.

Para la deducción de este modelo consideraremos que la interfaz de la gota líquida es perfectamente esférica, de modo que es posible usar la diferencia de presión de Laplace para una interfaz esférica de radio r , es decir:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

de la figura 2.2 es posible notar que $\frac{1}{r} = \frac{\sin \theta}{R \sin \alpha}$, de modo que se obtiene:

$$\Delta P = \frac{2\gamma \sin \theta}{R \sin \alpha}$$

nótese que los efectos geométricos de la superficie sólida en esta expresión se ven reflejados en los parámetros α y R ; diferenciando respecto a A_{SL} por regla de la cadena:

$$\frac{dP}{dA_{SL}} = \frac{\frac{dP}{d\alpha}}{\frac{dA_{SL}}{d\alpha}} \quad (2.24)$$

pero

$$\frac{dP}{d\alpha} = 2\gamma \frac{d \frac{\sin \theta}{R \sin \alpha}}{d\alpha}$$

por lo que se obtiene

$$\frac{dP}{d\alpha} = 2\gamma \left(\frac{\cos \theta \frac{d\theta}{d\alpha}}{R \sin \alpha} - \frac{\sin \theta \cos \alpha}{R \sin^2 \alpha} \right) \quad (2.25)$$

de modo que, al sustituir las ecuaciones (2.25) y (2.22) en la ecuación (2.24) se obtiene:

$$\frac{dP}{dA_{SL}} = \frac{\gamma}{\pi} \left(\frac{\cos \theta \sin \alpha \frac{d\theta}{d\alpha} - \sin \theta \cos \alpha}{R^3 \sin^3 \alpha} \right) \quad (2.26)$$

sustituyendo la derivada $\frac{d\theta}{d\alpha}$ de la ecuación (2.13) en la ecuación (2.26)

$$\frac{dP}{dA_{SL}} = \frac{\gamma}{\pi} \left(\frac{\cos \theta \sin \alpha \frac{\sin \alpha - (\cos \theta + 2) \sin(\theta - \alpha)}{\sin \alpha} - \sin \theta \cos \alpha}{R^3 \sin^3 \alpha} \right)$$

multiplicando por la ecuación (2.12) se obtiene

$$V \frac{dP}{dA_{SL}} = \frac{\gamma}{\pi} \frac{4}{3} \pi R^3 \left(\frac{\sin^3 \alpha}{\sin^3 \theta} f(\theta) - f(\alpha) \right) \left(\frac{\cos \theta \sin \alpha \frac{\sin \alpha - (\cos \theta + 2) \sin(\theta - \alpha)}{\sin \alpha} - \sin \theta \cos \alpha}{R^3 \sin^3 \alpha} \right)$$

al reducir y eliminar términos es posible obtener

$$V \frac{dP}{dA_{SL}} = \frac{\gamma}{3} \sin(\theta - \alpha)(1 + \cos \theta)^2 \left[\frac{\sin \alpha (\cos \alpha + 2)}{(1 + \cos \alpha)^2} - \frac{\sin \theta (\cos \theta + 2)}{(1 + \cos \theta)^2} \right] \quad (2.27)$$

este término corresponde a la diferencia de presión de Laplace en una interfaz esférica, notemos que el parámetro γ es distinto a γ_{LG} , la primera como ya se mencionó es debida a la curvatura de la interfaz y se debe a la presión de Laplace, mientras que la segunda relaciona el cambio en la energía libre de la interfaz liquido-gas.

2.1.4. Relación entre el ángulo de contacto intrínseco y el ángulo de contacto aparente para superficies sólidas con geometría convexa.

Ahora que se han calculado las derivadas de la ecuación (2.2) correspondientes al caso de una superficie sólida esférica con geometría convexa es posible escribir una ecuación que relacione el ángulo de contacto intrínseco θ_0 , el ángulo de contacto aparente θ y el parámetro de curvatura de la superficie sólida α ; sustituyendo entonces las ecuaciones (2.19), (2.23) y (2.27) en la ecuación (2.2) y reordenando términos se obtiene

$$\begin{aligned} \cos \theta_0 - \frac{\gamma}{3\gamma_{LG}} \sin(\theta - \alpha)(1 + \cos \theta)^2 \left[\frac{\sin \alpha (\cos \alpha + 2)}{(1 + \cos \alpha)^2} - \frac{\sin \theta (\cos \theta + 2)}{(1 + \cos \theta)^2} \right] \\ = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} + \frac{\kappa}{\gamma_{LG}} \frac{\cos \alpha}{a} \end{aligned} \quad (2.28)$$

de esta relación es posible notar que aparece la ecuación de Young modificada (1.11) con 2 variaciones, la primera es un factor de $\cos \alpha$ en el término proveniente de considerar la tensión de línea y el segundo es un sumando proveniente del término que considera la diferencia de presión de Laplace, en este último también se ve inmerso el parámetro α que nos da una medida del tamaño de la superficie sólida.

2.2. Superficie sólida con geometría plana.

Como se puede observar en las ecuaciones (2.28) y (B.21), la relación para el ángulo de contacto aparente varía según la geometría de la superficie sólida con la que se este tratando (cóncava o convexa). Resulta natural pensar que un caso límite para obtener una superficie sólida plana partiendo de las ecuaciones ya mencionadas es haciendo $R \rightarrow \infty$, sin embargo en las ecuaciones (2.28) y (B.21) no aparece "R" de forma explícita, por lo que se debe analizar partiendo de una relación para α . Tanto de la figura 2.2 como de la figura B.1 es posible notar que para ambos caso se cumple que

$$\sin \alpha = \frac{a}{R}$$

tomando el límite $R \rightarrow \infty$, entonces

$$\sin \alpha = 0$$

por lo que se concluye que el límite apropiado a tomar en las ecuaciones (2.28) y (B.21) para obtener una superficie sólida plana es

$$\alpha \rightarrow 0$$

aplicando dicho límite tanto en la ecuación para el ángulo de contacto sobre una superficie sólida con geometría cóncava como para el ángulo de contacto sobre una superficie sólida con geometría convexa se obtiene

$$\cos \theta_0 + \frac{\gamma}{3\gamma_{LG}}(2 + \cos \theta - 2 \cos^2 \theta - \cos^3 \theta) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} + \frac{\kappa}{\gamma_{LG}} \frac{1}{a} \quad (2.29)$$

resulta natural que tomando el límite $\alpha \rightarrow 0$ en la ecuación (2.28) se llegue a una misma relación que tomando dicho límite en la ecuación (B.21) ya que sólo debe haber una ecuación para el ángulo de contacto sobre una superficie plana. Cabe mencionar que de las ecuaciones (2.3) y (B.1) también es posible observar que el límite $\alpha \rightarrow 0$ es el límite adecuado a tomar para una superficie plana, ya que, en una superficie plana el ángulo de contacto intrínseco θ_0 debe ser igual al ángulo de contacto aparente θ . Notemos además que la ecuación (2.29) es la ecuación de Young

modificada (1.11) más el término que corresponde a considerar la diferencia en la presión de Laplace.

Finalmente, se han obtenido las ecuaciones que relacionan el ángulo de contacto aparente (2.28) para una superficie sólida con geometría convexa, (B.21) para una superficie sólida con geometría cóncava y (2.29) para una superficie sólida plana. Nótese que en las ecuaciones mencionadas aparece el parámetro γ , este parámetro corresponde a la tensión superficial de la interfaz del líquido, el cual fue denotado en la subsección 1.5 con el símbolo σ , además la normalización hecha en 1.5 con el parámetro σ_0 correspondiente a la interfaz del líquido con radio $r \rightarrow \infty$ corresponde al parámetro γ_{LG} en las ecuaciones ya mencionadas.

Capítulo 3

Variación del ángulo de contacto sobre superficies esféricas con geometría convexa (experimentos).

Este capítulo está dedicado a la comprobación experimental del modelo generalizado, en particular se busca el valor del ángulo de contacto aparente predicho por el modelo teórico para una microgota sobre una superficie sólida con geometría convexa para poderlo comparar con los resultados experimentales, también se analiza la relación (2.28) para la obtención de una medida o un comportamiento de la variación en la tensión superficial debida a la diferencia de presiones de Laplace.

De forma sencilla, el trabajo experimental consiste en colocar microgotas de volumen constante ($2\mu l$) en superficies sólidas esféricas previamente cubiertas de poliestireno de diferentes tamaños pero todas con geometría convexa, medir el ángulo de contacto aparente que forman en su estado de equilibrio termodinámico y comparar los resultados experimentales con la predicción del modelo.

3.1. Preparación de superficies sólidas.

Como una primera parte, se preparan las superficies sólidas, para las cuales fueron usados balines de acero inoxidable de diferentes tamaños, donde los radios de los mismos van desde los $1,58mm$ hasta los $7,925mm$, dichos balines son primero cuida-

dosamente limpiados con agua y detergente en polvo, posteriormente son sometidos a un baño ultrasonico durante 30 minutos, finalmente también son sumergidos en un recipiente con etanol durante un par de horas, retirando todo tipo de grasa o suciedad que se encuentre sobre su superficie.

Por otro lado, fue hecha una solución de poliestireno (PS) disuelto en tetrahidrofurano (THF) en una concentración 2% - 98% en peso, dicha solución se elaboró colocando bolitas sólidas de poliestireno en un recipiente y agregando el tetrahidrofurano en forma líquida y se dejó reposar durante 24 horas. Una vez que estuvo lista la solución de poliestireno y que los balines se secaran perfectamente, estos últimos fueron colocados sobre bases hechas de teflón para evitar que rodaran hacia otro lugar y con ayuda de una pipeta Pasteur fueron bañados por la solución de poliestireno asegurando que toda la parte expuesta del balón fuera recubierta por el líquido. Posteriormente, se dejó secar el recubrimiento de los balines por aproximadamente 5 horas en la campana de extracción de aire. Ya que el recubrimiento se ha secado, los balines son introducidos y calentados hasta la temperatura de transición vítrea del poliestireno en un horno, la temperatura vítrea del poliestireno es de aproximadamente $110^{\circ}C$, este proceso de calentamiento sirve como un proceso de aplanamiento de películas hechas con polímeros, dicho proceso de aplanamiento fue basado del trabajo hecho por Elías Pérez en [20].

Cabe mencionar que las superficies recubiertas de poliestireno fueron medidas en el microscopio de fuerza atómico (AFM) antes y después de ser calentadas, midiéndose el factor de rugosidad definido como $\xi = \frac{Area_{real}}{Area_{proyectada}}$ la razón entre el área real de la muestra y el área proyectada al plano (área sin rugosidades); para las superficies sin aplanar se midió un factor de rugosidad de $\xi = 1,1028$ y para las superficies aplanadas $\xi = 1,0004$, las imágenes obtenidas con AFM se muestran en la figura 3.1.

Adicionalmente, se prepararon superficies planas recubiertas de poliestireno, para tener una medida del ángulo de contacto sobre superficies planas, estas superficies también fueron sometidas al proceso de aplanamiento.

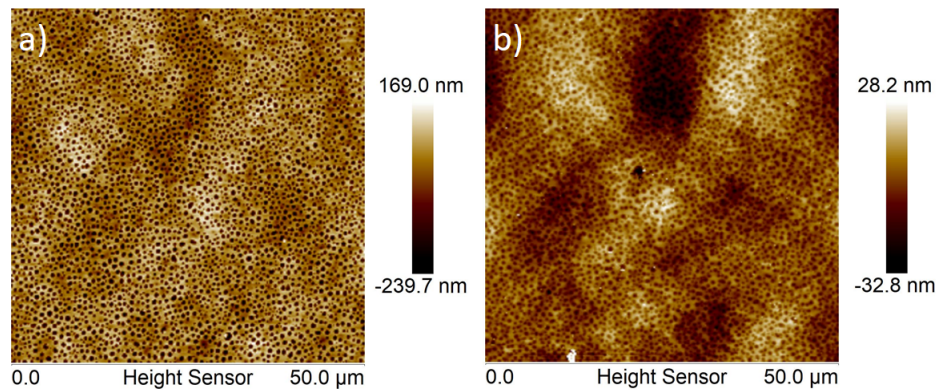


Figura 3.1: Imágenes obtenidas por AFM de las superficies recubiertas por poliestireno, a) antes del proceso de aplanamiento, factor de área de 1.1028 y b) después del proceso de aplanamiento, factor de área de 1.0004.

3.2. Medición del ángulo de contacto aparente.

Una vez que se tuvieron preparadas las superficies, se procedió al acomodo del arreglo experimental, el cual consiste en una base para colocar las superficies sólidas, una micropipeta con puntas de baja retención (para controlar de buena forma el volumen de la gota), una fuente de luz fría (es importante que sea luz fría, ya que si colocamos una fuente de luz caliente puede interferir en el experimento evaporando parte de la gota) y una cámara para la toma de fotografías de cada experimento. Posteriormente, con ayuda de la micropipeta montada a una base fueron colocadas microgotas con volumen constante de $2\mu\text{l}$ de mono etilenglicol sobre cada una de las superficies, procurando que la gota quedara justo en la cima de la superficie sólida, de modo que el sistema sea efectivamente axisimétrico, además, con ayuda de la cámara fotográfica fueron capturadas imágenes de la gota montada sobre la superficie sólida, el arreglo experimental se muestra en la figura 3.2.

Una vez que se obtuvieron las fotografías, fue medido el ángulo de contacto aparente con ayuda del software ImageJ y su plugin "Drop analysis LB-ADSA"[24], tal como se muestra en el figura 3.3, obteniendo como resultado la tabla 3.1.

De la tabla 3.1 es posible graficar el ángulo de contacto aparente medido experimentalmente contra el radio de la superficie sólida, tal y como se observa en la figura 3.5, donde se muestra una tendencia a disminuir el ángulo de contacto mientras el

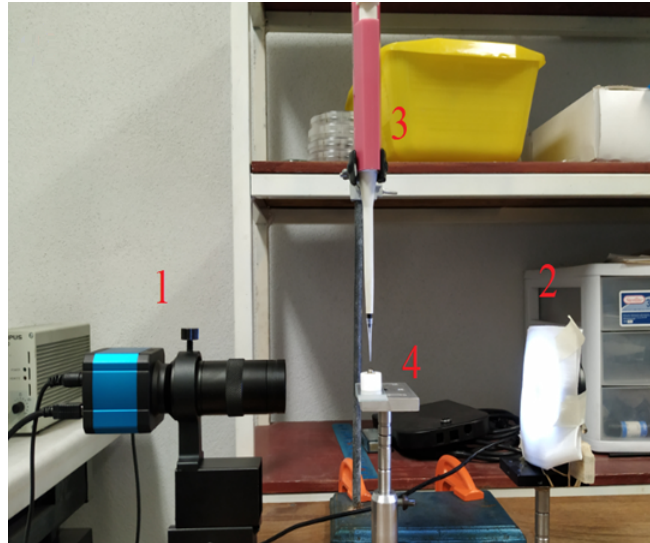


Figura 3.2: El arreglo experimental cuenta con 1) una cámara fotográfica con buena resolución, 2) una fuente de luz fría, 3) una micropipeta con puntas de baja retención y 4) una base para las superficies sólidas.

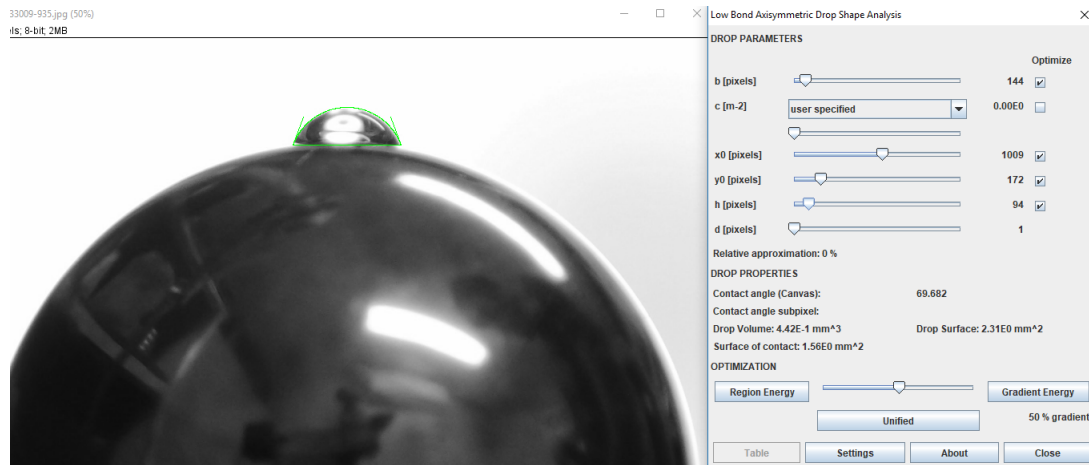


Figura 3.3: Medición del ángulo de contacto aparente con ayuda del programa ImageJ.

R (mm)	$\theta(^{\circ})$	$\alpha(^{\circ})$
1,580	$98,94 \pm 1,88$	35,66
1,975	$92,75 \pm 1,14$	30,69
2,385	$89,12 \pm 0,60$	26,42
2,770	$83,25 \pm 1,89$	23,62
3,170	$82,38 \pm 1,70$	21,14
3,970	$79,12 \pm 1,80$	16,66
4,765	$74,88 \pm 1,01$	13,90
5,555	$72,62 \pm 1,64$	12,06
6,335	$71,62 \pm 0,63$	10,63
7,925	$70,00 \pm 1,90$	8,48
<i>plana</i>	$65,25 \pm 1,19$	0,00

Cuadro 3.1: Resultados de medición experimental del ángulo de contacto aparente θ , también se muestran los radios de las superficies R y el ángulo α .

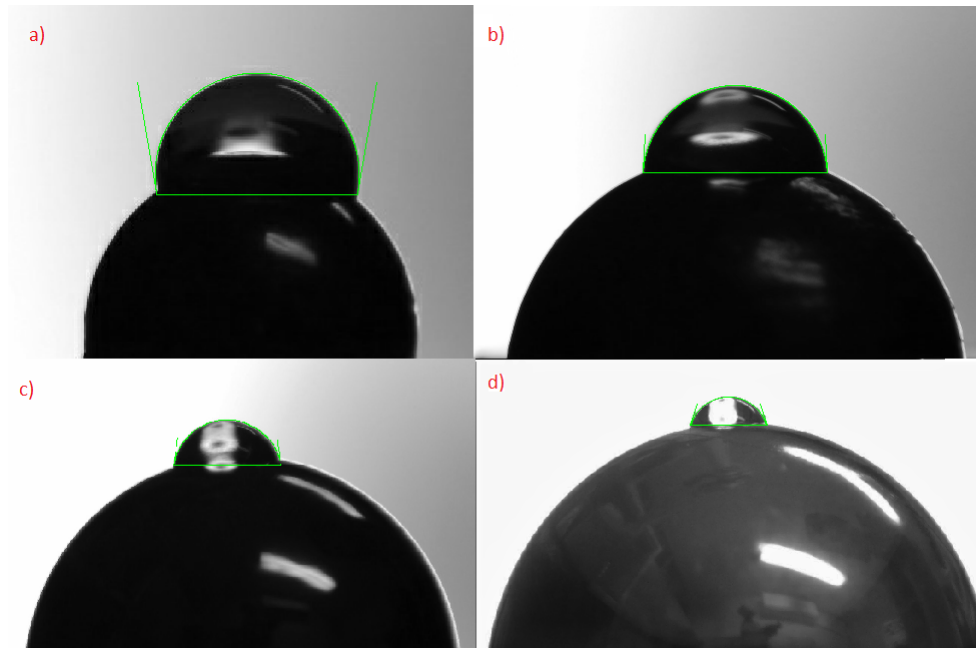


Figura 3.4: Se muestra la variación del ángulo de contacto para diferentes radios de superficie sólida: a) 1.58 mm, b) 2.77 mm, c) 4.765 mm y d) 7.925 mm.

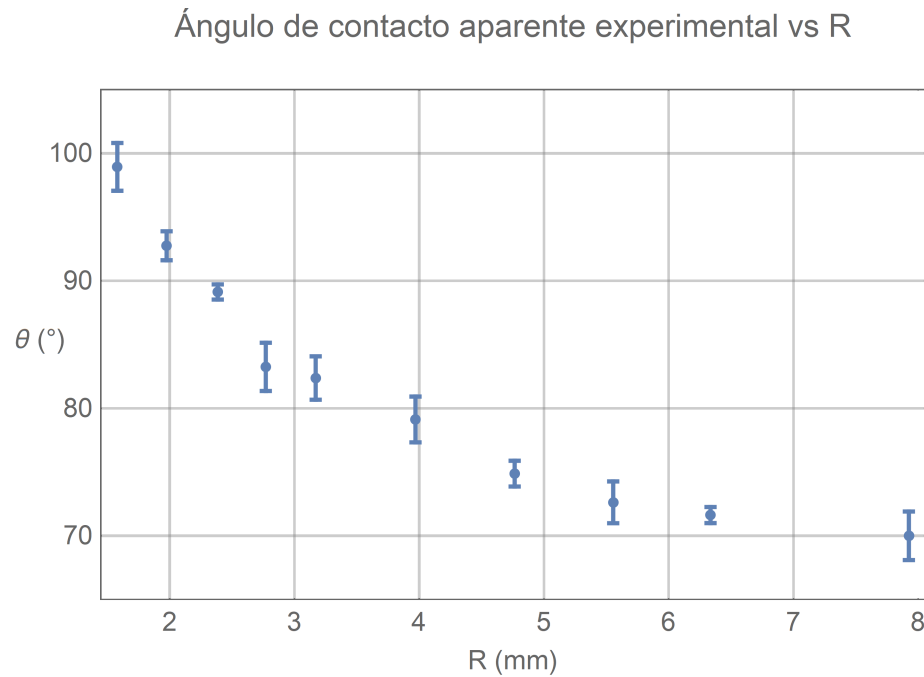


Figura 3.5: Ángulo de contacto aparente experimental contra el radio de la superficie sólida.

radio de la superficie sólida aumenta. Dicha tendencia tiene lógica desde la misma definición del ángulo de contacto aparente, el cual por naturaleza es mayor que el ángulo de contacto intrínseco y además cuando $R \rightarrow \infty$ se espera que el ángulo de contacto aparente tienda al ángulo de contacto intrínseco (superficie sólida plana) $\theta \rightarrow \theta_0$. También, de la misma tabla 3.1 es posible graficar la variación del ángulo de contacto aparente medido de forma experimental con el parámetro α , como se muestra en la figura 3.6. La relación entre el ángulo de contacto aparente experimental y el parámetro α parece ser lineal, a medida que α aumenta (es decir R pequeña) el ángulo de contacto aparente también aumenta. Recordemos que α fue definida como $\alpha = \arcsin \frac{a}{R}$.

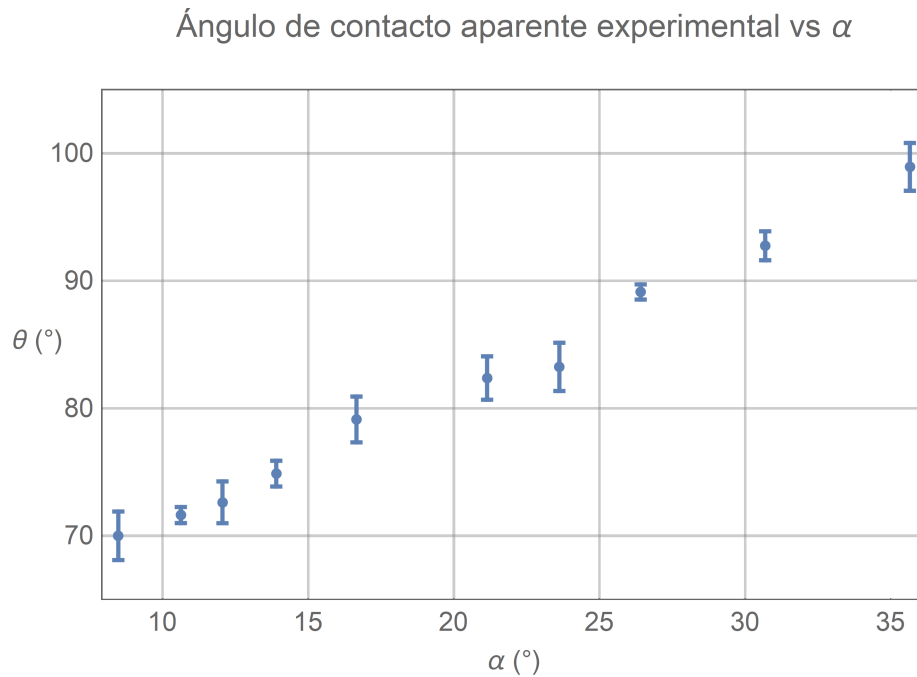


Figura 3.6: Ángulo de contacto aparente experimental contra el parámetro α .

3.3. Comparación del ángulo de contacto aparente para superficies aplanadas y superficies rugosas.

Existe evidencia de que el ángulo de contacto varía con la rugosidad de la superficie, por lo que se compararan los ángulos de contacto aparentes medidos para superficies sólidas esféricas con geometría convexa para el caso de una superficie ideal y una superficie rugosa; dichas superficies rugosas son obtenidas al no ser sometidas al proceso de aplanamiento expuesto en la sección 3.1. Cabe mencionar que el proceso de medición es el mismo que en el caso de las superficies aplanadas; la comparación entre las mediciones es mostrada en la figura 3.7, los valores exactos pueden ser vistos en la tabla 3.2, se observa que la rugosidad de las superficies produce un aumento en el valor del ángulo de contacto. Además la rugosidad de las superficies sólidas fue medida con el microscopio de fuerza atómica (AFM), obteniendo un factor de área o rugosidad del orden de 1.1028 para las no aplanadas y de 1.0004 para las superficies

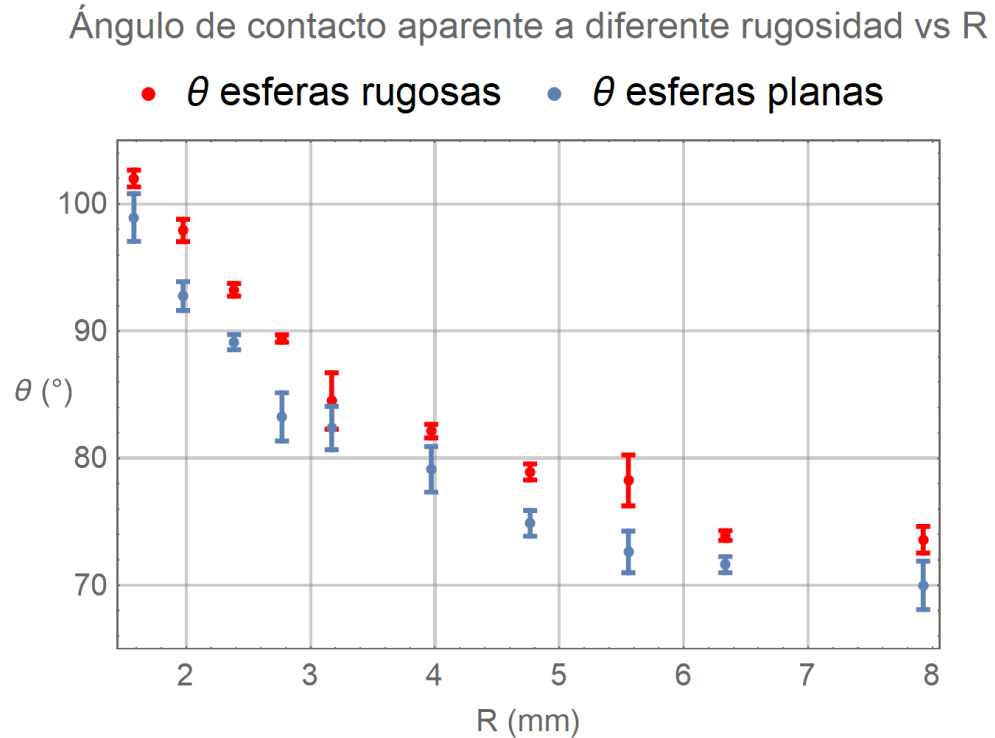


Figura 3.7: Ángulo de contacto aparente medido experimentalmente para superficies esféricas aplanadas (factor de área de 1.0004) y rugosas (factor de área de 1.1028) en relación al radio de la superficie sólida.

sometidas al proceso de aplanamiento.

Es posible observar que la máxima variación del ángulo de contacto aparente θ entre las superficies esféricas aplanadas y rugosas es del casi 8% del valor medido en las superficies sometidas al proceso de aplanamiento, esto se ve reflejado en una diferencia de alrededor de 6° ; sin embargo para el caso de una superficie sólida plana dicha variación es de poco más del 10%, viéndose reflejado en una diferencia de casi 7° , lo cual nos dice que la curvatura de las superficies sólidas esféricas afecta en mayor cantidad al valor del ángulo de contacto aparente que la rugosidad por si misma.

$R(mm)$	$\theta_{aplanadas}(^{\circ})$	$\theta_{rugosidad}(^{\circ})$
1,580	$98,94 \pm 1,88$	$102,00 \pm 0,66$
1,975	$92,75 \pm 1,14$	$97,92 \pm 0,88$
2,385	$89,12 \pm 0,60$	$93,25 \pm 0,50$
2,770	$83,25 \pm 1,89$	$89,42 \pm 0,29$
3,170	$82,38 \pm 1,70$	$84,50 \pm 2,22$
3,970	$79,12 \pm 1,80$	$82,12 \pm 0,53$
4,765	$74,88 \pm 1,01$	$78,92 \pm 0,63$
5,555	$72,62 \pm 1,64$	$78,25 \pm 2,00$
6,335	$71,62 \pm 0,63$	$73,92 \pm 0,38$
7,925	$70,00 \pm 1,90$	$73,58 \pm 1,04$
∞	$65,25 \pm 1,19$	$72,08 \pm 3,30$

Cuadro 3.2: Ángulo de contacto aparente medido experimentalmente para superficies esféricas con geometría convexa (aplanadas y rugosas), donde el último renglón corresponde al caso de una superficie con geometría plana.

3.4. Discusión y resultados.

En la ecuación (2.12) se obtuvo el volumen de la gota de líquido sobre una superficie sólida esférica con geometría convexa en términos del radio de la superficie sólida R , el ángulo α y el ángulo de contacto aparente θ , de modo que al igualar dicha ecuación a un volumen de $2 \mu l$ (el cual fue usado durante todo el experimento) y tomando el valor de α medido para cada tamaño de superficie y su radio R es posible resolver de forma numérica y obtener una predicción del ángulo de contacto aparente que cumple tener dicho volumen, de modo que ahora es posible mostrar tanto los valores obtenidos para la predicción del ángulo de contacto aparente θ como los valores medidos experimentalmente, los cuales son mostrados en la figura 3.8, donde es posible observar que el comportamiento de la variación del ángulo de contacto aparente con el radio de la superficie sólida está siendo predicho por nuestra ecuación, la diferencia entre el valor predicho y el valor medido experimentalmente se atribuye a la no idealidad del experimento y errores en la medición.

Nótese que la predicción del ángulo de contacto aparente θ fue hecha de la ecuación que fue obtenida al calcular el volumen de la gota y no desde la ecuación obtenida en (2.28). Además, los valores exactos para la predicción de θ pueden ser observados

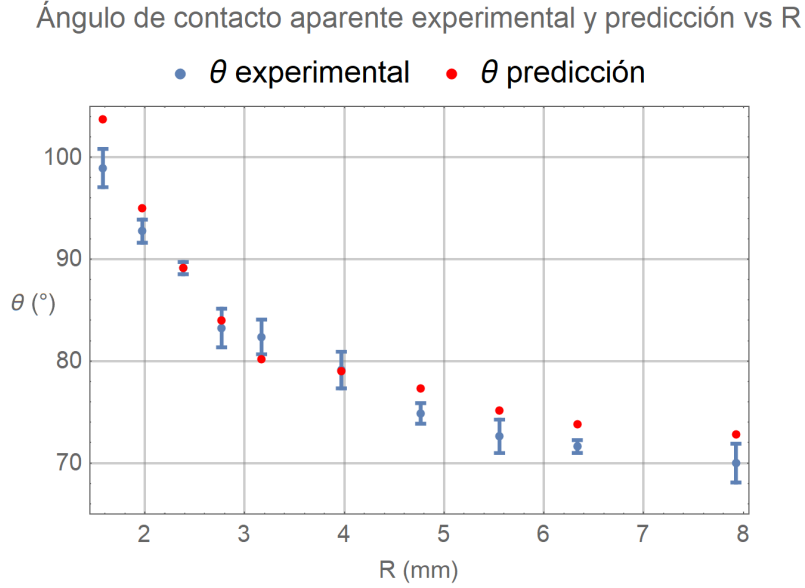


Figura 3.8: Ángulo de contacto aparente experimental (en azul) y predicción (en rojo) contra el radio de la superficie sólida.

en la tabla 3.3.

Por otro lado, existe evidencia experimental [17] de que el último término de la ecuación (2.28) correspondiente a la tensión de línea es muy pequeño, ya que se han hecho mediciones de la tensión de línea del orden $\kappa \sim 10^{-11} - 10^{-13}N$, además, para las microgotas empleadas en este trabajo $a \sim 10^{-3}m$, por otro lado, γ_{LG} se estima en la literatura para mono etilenglicol de alrededor de $48 \frac{mN}{m}$ [18] y $\cos \alpha \sim 0 - 1$, de modo que todo el término $\frac{\kappa \cos \alpha}{\gamma_{LG} a} \sim 10^{-6} - 10^{-8}$, por lo que para el trabajo experimental hecho en esta tesis se despreciará este último término. Notemos que para gotas donde $a \sim 10^{-6} - 10^{-9}$ el término de la tensión de línea no puede ser despreciado, es decir que, para gotas con un radio de contacto del orden de nanómetros el término correspondiente a la tensión de línea se vuelve importante.

Definiendo $f(\theta, \alpha)$ como:

$$f(\theta, \alpha) = A \sin(\theta - \alpha)(1 + \cos \theta)^2 \left[\frac{\sin \alpha (\cos \alpha + 2)}{(1 + \cos \alpha)^2} - \frac{\sin \theta (\cos \theta + 2)}{(1 + \cos \theta)^2} \right] + B - \cos \theta_0 \quad (3.1)$$

donde $A = \frac{\gamma}{3\gamma_{LG}}$ y $B = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$ son parámetros a encontrar.

R (mm)	$\theta_{experimental}(\circ)$	$\theta_{prediccion}(\circ)$	$\alpha(\circ)$
1,580	$98,94 \pm 1,88$	103,73	35,66
1,975	$92,75 \pm 1,14$	95,00	30,69
2,385	$89,12 \pm 0,60$	89,18	26,42
2,770	$83,25 \pm 1,89$	83,98	23,62
3,170	$82,38 \pm 1,70$	80,18	21,14
3,970	$79,12 \pm 1,80$	79,01	16,66
4,765	$74,88 \pm 1,01$	77,32	13,90
5,555	$72,62 \pm 1,64$	75,14	12,06
6,335	$71,62 \pm 0,63$	73,78	10,63
7,925	$70,00 \pm 1,90$	72,83	8,48
∞	$65,25 \pm 1,19$	65,02	0,00

Cuadro 3.3: Ángulo de contacto aparente (experimental y predicción), también se muestran los radios de las superficies R y el ángulo α , donde el último renglón corresponde al caso de una superficie con geometría plana.

Se busca variar los parámetros A y B graficando $f(\theta, \alpha)$ contra θ para el valor de α de cada superficie sólida, de modo que se obtenga una buena estimación de los mismos; en la figura 3.9 se muestran algunas gráficas de $f(\theta, \alpha)$ donde $\alpha = 23,623^\circ$ para diferentes valores de los parámetros. Es posible observar en la misma figura que existen valores de A y B que no cumplen tener una raíz para la ecuación $f(\theta, \alpha) = 0$, también hay pares de parámetros que cumplen tener una única raíz y hay pares de parámetros que cumplen tener 2 raíces a la ecuación (cabe mencionar que para cada tamaño de superficie, es decir, para cada valor de α sucede lo mismo al variar los parámetros), todo esto al delimitar θ de 0° a 180° .

Se buscan entonces los valores de los parámetros A y B que cumplen tener al menos 1 raíz a la ecuación $f(\theta, \alpha)$, la cual deberá ser el θ predicho por la ecuación (2.12); obteniendo varios pares de parámetros que cumplen dicha condición, tal y como se observa en las figuras 3.10 y 3.11.

Es importante mencionar que la segunda raíz que aparece con los diferentes pares de parámetros no cumple la condición de tener un volumen de $2\mu l$, por lo que es descartada sin mayor discusión; además fue posible notar que parece haber una transición en la solución que cumple la condición de volumen ya mencionada, es decir, para tamaños de superficie sólida relativamente grandes la solución que cumple

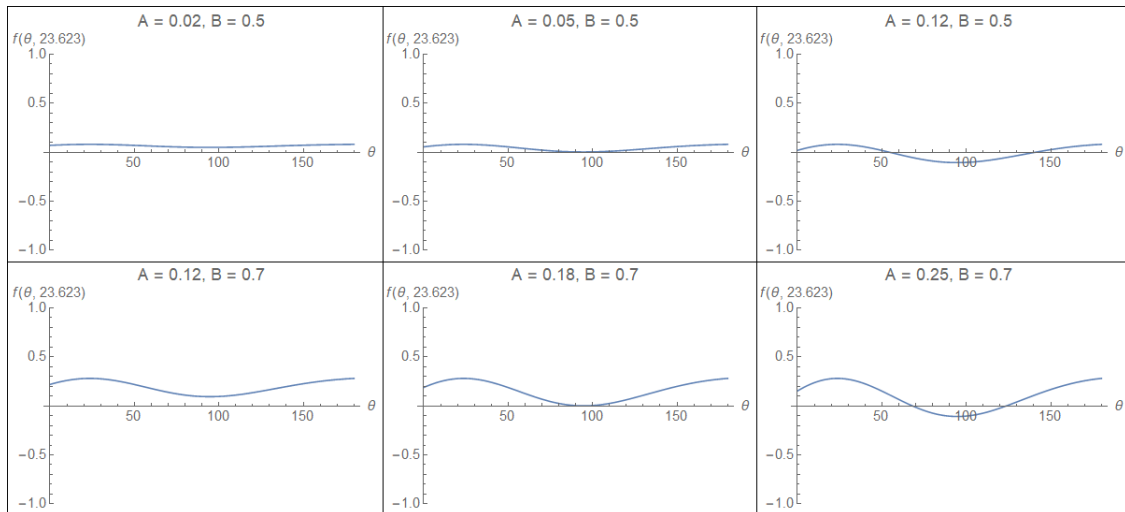


Figura 3.9: Variación de parámetros en busca de una adecuada estimación de los mismos.

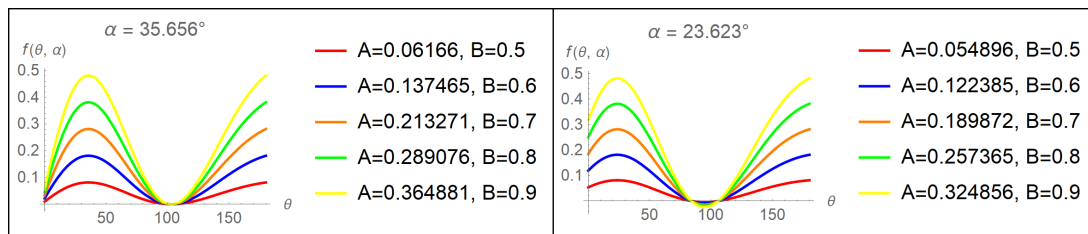


Figura 3.10: Pares de parámetros que cumplen tener 1 solución a la ecuación $f(\theta, \alpha)$ para el valor de θ predicho, a la izquierda se muestra el caso correspondiente a la superficie sólida de radio $R = 1,58mm$ y a la derecha el caso correspondiente a la superficie sólida de radio $R = 2,77mm$.

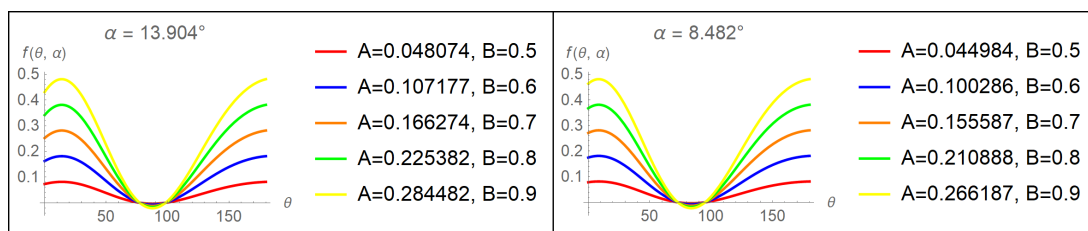


Figura 3.11: Pares de parámetros que cumplen tener 1 solución a la ecuación $f(\theta, \alpha)$ para el valor de θ predicho, a la izquierda se muestra el caso correspondiente a la superficie sólida de radio $R = 4,765mm$ y a la derecha el caso correspondiente a la superficie sólida de radio $R = 7,925mm$.

la condición es la raíz izquierda en las figuras 3.10 y 3.11, pero llega un punto medio entre las 2 superficies sólidas más pequeñas en el cual pasa a ser la raíz derecha la que cumple la condición de volumen, sin embargo no ha sido posible notar algo significativo que produzca esta transición.

Por otro lado, de las mismas definiciones de A y B , es razonable pensar que el parámetro B debe tener un único valor para cualquier tamaño de esfera ya que está compuesto puramente de los valores de las energías interfaciales y no existen factores geométricos en su definición, al contrario del parámetro A , el cual incluye la energía superficial libre debida a la diferencia de presiones de Laplace, cuya relación está dada en la ecuación (1.2) y que sí depende de valores geométricos tal y como se observa en dicha ecuación, el valor de γ varía según la curvatura media de la interfaz del líquido, por lo que es lógico concluir que el valor de A cambie para cada tamaño de esfera, pues el ángulo de contacto y su interfaz cambian.

Además, suponiendo valida la ecuación de Young (1.9) para superficies planas, nos predice que el parámetro $B \sim 0,5$ y tomando en cuenta que ya se ha argumentado que el parámetro $A = \frac{\gamma}{3\gamma_{LG}}$ varía para cada tamaño de superficie gracias al factor geométrico introducido por γ , se busca obtener una medida de la variación de esta energía superficial libre debida a la diferencia de presión de Laplace con la proporción $\frac{r}{R}$; primero usando el ángulo de contacto aparente predicho por el modelo teórico $\theta_{prediccion}$ de modo que nombramos a dicha predicción como $\gamma_{prediccion}$ y luego también usando los datos obtenidos experimentalmente para el ángulo de contacto aparente e intrínseco y la definición del parámetro $A = \frac{\gamma}{3\gamma_{LG}}$, la cual será llamada $\gamma_{experimental}$, la comparación entre el valor de $\gamma_{prediccion}$ y $\gamma_{experimental}$ puede ser observada en la figura 3.12 y la tabla 3.4; es posible observar que el valor de $\gamma_{experimental}$ es en general un poco mayor que el valor de $\gamma_{prediccion}$ pero ambas tienen el mismo comportamiento (disminuye para razones de $\frac{r}{R}$ pequeñas e incrementa para razones de $\frac{r}{R}$ grandes. También se observa que a razones de $\frac{r}{R}$ pequeñas la energía superficial libre tiende a disminuir (siendo mínima para una superficie sólida plana, es decir $R \rightarrow \infty$) y a razones de $\frac{r}{R}$ relativamente grandes la energía superficial libre tiende a aumentar. Además para radios de gota o interfaz pequeños, el modelo presentado por Tolman [26] coincide con el comportamiento lineal predicho por nuestros experimentos. Por otro lado, al comparar los valores numéricos del coeficiente $\frac{\gamma}{3\gamma_{LG}}$ presentados por

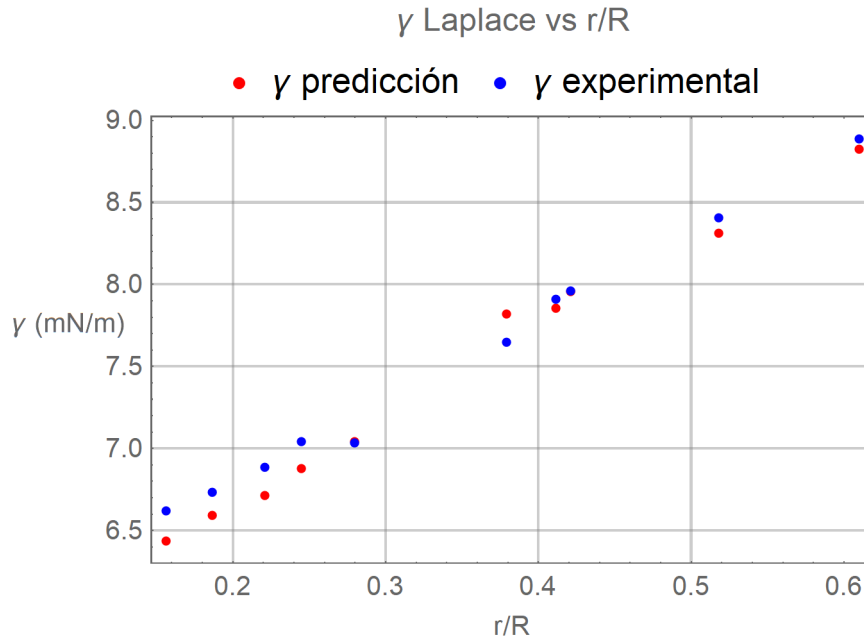


Figura 3.12: Variación de $\gamma_{predicción}$ y $\gamma_{experimental}$ con respecto a la razón $\frac{r}{R}$.

$\frac{r}{R}$	$\gamma_{predicción}(\frac{mN}{m})$	$\gamma_{experimental}(\frac{mN}{m})$
0,000	5,587	5,836
0,156	6,437	6,621
0,187	6,592	6,735
0,221	6,715	6,885
0,245	6,879	7,042
0,280	7,040	7,034
0,379	7,821	7,646
0,412	7,856	7,911
0,421	7,957	7,960
0,518	8,312	8,406
0,610	8,824	8,888

Cuadro 3.4: Comparación entre la energía superficial libre $\gamma_{predicción}$ y $\gamma_{experimental}$, la primer fila corresponde al caso de una superficie sólida con geometría plana.

Jasper [17] los cuales están en el rango de $0,176 - 0,190$ para distintos líquidos sobre una superficie plana y los valores numéricos presentados en este trabajo los cuales están en el rango de $0,039 - 0,0617$ para distintos radios de superficie sólida, podemos observar que los valores presentados por Jasper son considerablemente mayores que los nuestros, esto lo podemos adjudicar a que los datos experimentales usados por Jasper tienen un valor de ángulo de contacto de alrededor de 10° a 30° y los datos usados en este trabajo tienen ángulos de contacto de alrededor de 65° a 98° , dicha variación en los ángulo de contacto se ve reflejado en la interfaz del líquido, creando una capa esférica de mayor radio para ángulos de contacto pequeños y de menor radio para ángulo de contacto mayores, afectando entonces el valor del coeficiente $\frac{\gamma}{3\gamma_{LG}}$.

Capítulo 4

Esparcimiento de películas delgadas.

En la teoría del esparcimiento de fluidos existe un problema con respecto a la condición de no deslizamiento al aplicarla a la interfaz, ya que lejos de la línea de contacto (macroscópica) dicha condición es válida, pero en la vecindad inmediata a ella, el campo de velocidades se vuelve multivaluado ya que la condición de superficie libre cumple con la condición de no deslizamiento en esta región y la fuerza viscosa se vuelve ilimitada. Dicho problema elimina la condición necesaria para resolver el problema, por tanto, el problema es evitado al hacer suposiciones tal y como la introducción de una velocidad de deslizamiento distinta de cero en la línea de contacto móvil. En el esparcimiento de fluidos, la película precursora surge en la parte delantera de la línea de contacto, esta película es significativa porque su grosor no va a cero en la línea de contacto [15]. Por lo tanto, la película precursora permite que el campo de velocidad se convierta en univaluado y la fuerza viscosa se convierta en finita. Los casos en los que se forma una película precursora brindan la oportunidad de resolver la dinámica de humedecimiento macroscópico sin tener que recurrir a supuestas condiciones de frontera en la línea de contacto móvil. Cabe mencionar que las películas precursoras se forman cuando el grosor de la gota se aproxima a las dimensiones submicrónicas.

4.1. Películas delgadas sobre un sustrato esférico.

El tratamiento matemático para analizar el perfil de una película delgada difundiéndose sobre una superficie sólida con geometría esférica es muy similar a la mostrada en el apéndice A, surge de resolver las ecuaciones de Navier-Stokes en el sistema de coordenadas más conveniente para el sustrato manejado, en este caso coordenadas esféricas y de aplicar un método perturbativo; de acuerdo a [16], la clave para dicho tratamiento consiste en la forma de reescalar las dimensiones para el tratamiento particular de una película delgada difundiéndose sobre una esfera, es decir, se introducen las siguientes variables

$$u = U\tilde{u} = \frac{\rho g H^2}{\mu}\tilde{u}, \quad v = U\tilde{v}, \quad w = \epsilon U\tilde{w}$$

$$n = H\tilde{n}, \quad R = L\tilde{R}, \quad t = \frac{L}{U}\tilde{t} = \frac{\mu L}{\rho g H^2}\tilde{t}, \quad p = P\tilde{p} = \frac{\mu U L}{H^2}\tilde{p}$$

donde se ha definido la variable $n = r - R$, además θ es el ángulo polar y ϕ es el ángulo azimutal, R es el radio de la esfera sólida, ρ es la densidad del fluido, μ su viscosidad, σ su tensión superficial, (u, v, w) son los componentes del campo de velocidades azimutal, polar y radial respectivamente, P es la presión a través de la película, L y H son la longitud y altura características de la película, g es la aceleración de gravedad, U y P son las escalas de Stokes estándar cuando los términos de gravedad y presión son supuestos en equilibrio hidrodinámico con el término de viscosidad en las ecuaciones de Navier-Stokes, también se ha introducido el parámetro $\epsilon = \frac{H}{L}$ donde por naturaleza, ya que la película tiene una extensión lateral macroscópica L pero una altura microscópica o nanoscópica H entonces $\epsilon \ll 1$ y las variables con tilde son variables adimensionales; de modo que al introducir todas estas variables en las ecuaciones de Navier-Stokes en coordenadas esféricas y considerar un líquido Newtoniano incompresible se obtiene:

$$\mu \frac{\partial^2 u}{\partial n^2} = \frac{1}{R} \frac{\partial P}{\partial \theta} - \rho g \sin \theta + O(\epsilon, \epsilon^2 Re) \quad (4.1)$$

$$\mu \frac{\partial^2 v}{\partial n^2} = \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial P}{\partial \phi} + O(\epsilon, \epsilon^2 Re) \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial n} = O(\epsilon, \epsilon^3 Re) \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta u) + \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial v}{\partial \phi} + \frac{\partial w}{\partial n} = O(\epsilon) \quad (4.4)$$

donde los términos $O(\epsilon)$, $O(\epsilon, \epsilon^2 Re)$ y $O(\epsilon, \epsilon^3 Re)$ son considerados términos de perturbación, $Re = \frac{\rho UL}{\mu}$ es el número de Reynolds; al aplicar las siguientes condiciones

$$u = v = w = 0 \Big|_{n=0}, \quad \mu \frac{\partial u}{\partial n} + O(\epsilon) = 0, \quad \mu \frac{\partial v}{\partial n} + O(\epsilon) \Big|_{n=h}$$

donde la primera ecuación representa la condición de no deslizamiento y las siguientes 2 ecuaciones representan la condición de estrés cortante en la superficie libre; también se introducen las siguientes condiciones

$$P = -\sigma\kappa + O(\epsilon) \approx -\sigma \left(-\frac{2}{R} + \frac{2}{R^2}h + \frac{1}{R^2 \tan \theta} \frac{\partial h}{\partial \theta} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 h}{\partial \theta^2} + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 h}{\partial \phi^2} \right) + O(\epsilon) \Big|_{m=h}$$

$$w = \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{u}{R} \frac{\partial h}{\partial \theta} + \frac{v}{R \sin \theta} \frac{\partial h}{\partial \phi} + O(\epsilon) \Big|_{n=h}$$

donde la primer expresión representa la condición de estrés normal y la segunda representa la condición cinemática en la superficie libre alrededor de la esfera sólida, las expresiones encontradas por Shuo [16] para el perfil de la película precursora son

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{h^3}{3\mu} \left(-\frac{1}{R} \frac{\partial p_s}{\partial \theta} + \rho g \sin \theta \right) \right] + \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\frac{h^3}{3\mu} \left(-\frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial p_s}{\partial \phi} \right) \right] = 0 \quad (4.5)$$

o usando las variables adimensionales anteriormente definidas

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \tilde{h}^3 \left(-\frac{\partial \tilde{p}_s}{\partial \theta} + \sin \theta \right) \right] + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(-\frac{\tilde{h}^3}{\sin \theta} \frac{\partial \tilde{p}_s}{\partial \phi} \right) = 0 \quad (4.6)$$

donde $\tilde{p}_s = -\frac{1}{Bo} \left(2\tilde{h} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 \tilde{h}}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \tilde{h}}{\partial \phi^2} \right)$ es la diferencia de presión de Laplace y $Bo = \frac{\rho g R^3}{\sigma H}$ es el número de Bond. De acuerdo a [16] altos números de Bond representan películas muy delgadas sobre una superficie sólida muy grande y números pequeños de Bond representa una película más gruesa en una superficie de menor tamaño.

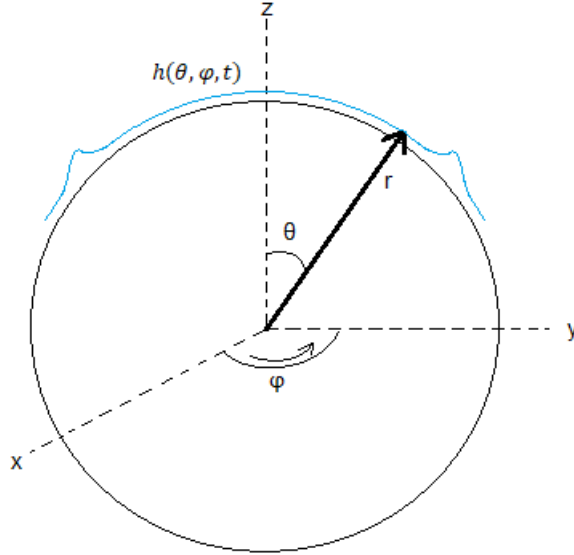


Figura 4.1: Representación esquemática de la película precursora sobre una superficie sólida esférica con geometría convexa.

4.1.1. Flujo axisimétrico

Si la película que se difunde no depende del ángulo azimutal ϕ como es nuestro caso al tratar una película precursora difundiéndose en una superficie sólida esférica después de haber colocado una gota de líquido justo en la cima de la superficie sólida, entonces la ecuación (4.5) se reduce a

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin \theta h^3 \left[\frac{1}{Bo} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(2h + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 h}{\partial \theta^2} \right) + \sin \theta \right] \right\} = 0 \quad (4.7)$$

donde para números “grandes” de Bond, el término $\frac{1}{Bo} \rightarrow 0$ por lo que de la definición $Bo = \frac{\rho g R^3}{\sigma H}$ para radios de la superficie sólida muy grandes en comparación con la altura característica H de la película precursora, la ecuación (4.7) puede reescribirse como

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin^2 \theta h^3) = 0 \quad (4.8)$$

nótese que en este análisis no se ha incluido la presión disjunta, la cual debe añadirse al hacer un análisis más exhaustivo y considerar los efectos de las fuerzas de Van der Waals; similar a lo presentado en [9] para superficies sólidas con geometría plana.

4.2. Película precursora sobre un sustrato plano.

El flujo dentro de la película precursora sobre un sustrato plano se considera unidimensional y se puede describir mediante un análisis de lubricación, como el que se presenta en A. La propagación de la película precursora está dominada por las fuerzas de Van der Waals y suele ser caracterizada en 2 tipos: adiabática y difusiva.

1. Adiabática: Película formada en los estados “tempranos” y se mueve con velocidad constante y relativamente baja con respecto a la superficie sólida.
2. Difusiva: Película formada en los estados o tiempos posteriores y resulta del balance entre las fuerzas de Van der Waals y la fuerza de interacción viscosa.

Cabe mencionar que en [15] logran medir experimentalmente una película precursora usando microscopia fluorescente.

La mayoría del trabajo teórico, ha sido propuesto por De Gennes, donde él asumió un enfoque continuo hasta los $3nm$ de altura, es decir, sus trabajos consideran la región que va desde $1 \mu m$ hasta los $3 nm$, lo cual es denominado como la región mesoscopica. En esta región las fuerzas de largo alcance juegan un rol importante y son tomadas en cuenta en el término de presión disjunta II.

4.2.1. Película precursora adiabática.

Se le llama película precursora adiabática a aquella que se forma delante de la línea de contacto que se mueve lentamente con velocidad constante U_{LC} , en el caso de una interfaz móvil estacionaria, se asume que el tiempo en el que se asienta la forma de la interfaz móvil es mucho menor que el tiempo en el que varía la velocidad de la línea de contacto. Además, el perfil del pie macroscópico y el precursor se vuelven independientes de la velocidad U_{LC} . Cuando se supone un deslizamiento en la superficie sólida, la ecuación (A.15) se escribe como

$$-\frac{3\mu U_{LC}}{h + 3L_{slip}} = -\gamma h \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + \frac{A}{2\pi h^3} \frac{\partial h}{\partial x}$$

la cual describe el balance de fuerzas en la película precursora [9], donde U_{LC} es la velocidad de la línea de contacto macroscópica, L_{slip} es la longitud desplazada por

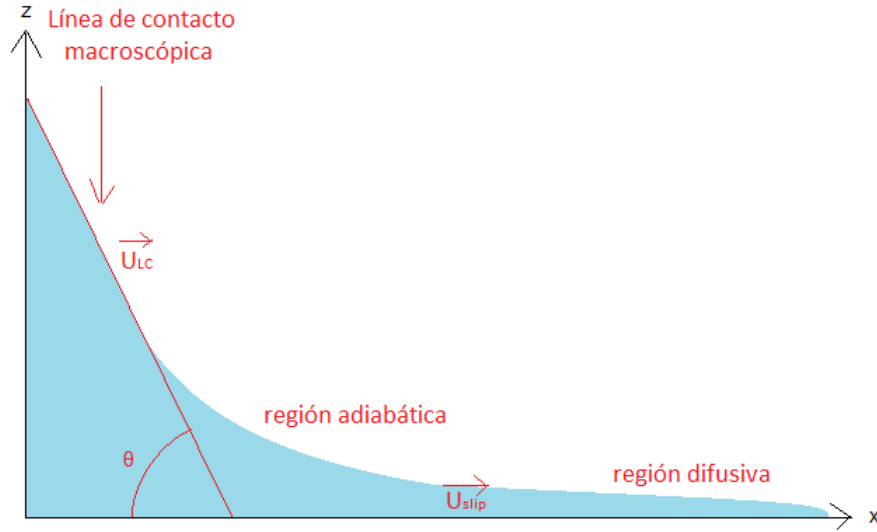


Figura 4.2: Se muestran las diferentes partes de la película precursora, también se muestra el ángulo de contacto y la línea de contacto.

la película precursora debido a la velocidad de deslizamiento U_{slip} , A es la constante de Hamaker y h la altura de la película.

4.2.2. Película precursora difusiva.

Se le llama película precursora difusiva a aquella que se forma debido a un gradiente de la presión disjunta a lo largo de la película y por delante de la película adiabática. Dicho gradiente es producido porque el grosor de la película no es constante. Sin embargo, se requiere mucho tiempo para que la difusión desarrolle esta película. Al equilibrar las fuerzas viscosas contra las fuerzas de van der Waals y despreciar la gravedad, la ecuación (A.17) puede escribirse como

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(h) \frac{\partial h}{\partial x} \right]$$

donde el coeficiente de difusión es definido como $D(h) = -\frac{h^3}{3\mu} \frac{\partial \Pi}{\partial h}$ y $\Pi = \frac{A}{6\pi h^3} - C_1 e^{-\frac{h}{c_2}}$, donde A es la constante de Hamaker y C_1 y C_2 son constantes; entonces la ecuación diferencial anterior describe el esparcimiento de la película difusiva.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se estudiaron los efectos que tiene la curvatura de la superficie sólida sobre la presión interna de una microgota y el ángulo de contacto aparente que forma sobre dicha superficie; en particular nos preguntamos sobre la validez experimental del modelo teórico presentado por Jasper [17] para la predicción del ángulo de contacto aparente.

El modelo teórico presentado en este trabajo predice de muy buena forma el comportamiento del ángulo de contacto aparente y su valor numérico medido experimentalmente para las superficies sólidas que fueron sometidas al proceso de aplanamiento. La diferencia entre la predicción del modelo y los resultados experimentales es de unos cuantos grados. Es importante mencionar que con el fin de obtener un valor idóneo en la predicción del modelo se ha usado la condición de conservación de volumen, esta condición nos ha permitido discernir la solución correcta entre las raíces que son observadas con el modelo.

Cabe mencionar que si bien la relación completa para el ángulo de contacto aparente contiene tanto el término proveniente de la tensión de línea como el proveniente de la diferencia de presión de Laplace, el primero ha podido ser despreciado gracias al tamaño de gota utilizado en el experimento.

De acuerdo a nuestras mediciones obtenidas para el ángulo de contacto aparente sobre superficies sólidas esféricas con geometría convexa, el radio de dicha superficie sólida se ve reflejado en el ángulo de contacto aparente, donde para radios de superficie sólida pequeños, el ángulo de contacto aparente tiende a aumentar y para

radios de superficie sólida grandes, el ángulo de contacto aparente tiende a disminuir hasta converger al ángulo de contacto intrínseco (ángulo de contacto medido sobre un sustrato plano) para radios suficientemente grandes.

La variación causada por la rugosidad de las superficies sólidas esféricas en el ángulo de contacto aparente parece no ser tan importante, al menos para las condiciones bajo las cuales se han hecho los experimentos en este trabajo, ya que la variación observada entre las superficies rugosas y las superficies aplanadas ha sido a lo mucho del 8% mayor que el valor medido en las superficies aplanadas. La variación en el ángulo de contacto parece ser dominada por la variación del radio de la superficie sólida más que por la rugosidad de la misma.

Dado que los resultados experimentales encontrados en la medición del ángulo de contacto aparente concuerdan con lo predicho por el modelo teórico generalizado es posible concluir que la inclusión del término proveniente de la diferencia de presiones de Laplace completa la teoría desarrollada por Young. De acuerdo a los valores obtenidos para la tensión superficial debida a la diferencia de presión de Laplace $\gamma_{prediccion}$ y $\gamma_{experimental}$ es posible concluir que los valores numéricos calculados de forma teórica para dicha tensión superficial se apegan bastante bien con los valores calculados a partir de los valores medidos experimentalmente del ángulo de contacto aparente, lo cual es bastante lógico ya que la variación en el ángulo de contacto aparente predicho por el modelo es muy similar al medido experimentalmente. Además es posible observar que al menos en el rango de tamaños para la gota y la superficie sólida utilizadas en este trabajo, la tensión superficial tiene un comportamiento lineal, siendo menor para razones de $\frac{r}{R}$ pequeñas y siendo mayor para razones de $\frac{r}{R}$ grandes; lo cual concuerda con lo presentado en 1.5 para la dependencia de γ con el tamaño de gota. También dichos resultados validan la expresión encontrada por Jasper [17] para el ángulo de contacto aparente sobre superficies esféricas con geometría convexa; sin embargo para las condiciones de nuestro experimento, de acuerdo a lo mostrado para la dependencia de γ , el efecto debido a la diferencia de presión de Laplace parece ser mínima para una superficie sólida esférica con radio $R \rightarrow \infty$ (superficie sólida plana).

Finalmente, aún cuando este trabajo ha mostrado resultados importantes en la parte macroscópica del fenómeno de mojado, nos queda pendiente el tratamiento

matemático de la película precursora sobre superficies sólidas esféricas, la cual está presente en escalas microscópicas a nanoscópicas. Para el estudio de la película precursora sobre superficies esféricas es necesario incluir la llamada “disjoining pressure” al análisis de la difusión de películas delgadas sobre superficies esféricas, esta inclusión sigue abierta a discusión y se ha dejado para trabajos posteriores ya que no es el tema principal de esta tesis.

Apéndice A

Teoría de lubricación.

La finalidad de este apéndice es mostrar la deducción de la teoría de lubricación para flujos de películas delgadas, la cual fue obtenida en [9]. Dicha teoría es obtenida partiendo de las ecuaciones de Navier-Stokes bidimensionales, las cuales pueden ser escritas de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (\text{A.1})$$

que es la ecuación de conservación de masa y

$$\rho \frac{D\vec{u}}{Dt} = -\nabla P + \nabla \cdot \vec{\tau} + \rho \vec{g} \quad (\text{A.2})$$

que es la ecuación de conservación de momento; donde ρ es la densidad del fluido, \vec{u} es su campo de velocidades, P es la presión a través de la película, $\vec{\tau}$ es el estrés de corte, \vec{g} es la aceleración de gravedad y $\frac{D}{Dt}$ es la derivada material. Además, para fluidos Newtonianos, el estrés cortante $\vec{\tau}$ es proporcional al divergente del campo de velocidades $\vec{\tau} = \mu \nabla \cdot \vec{u}$, de modo que al sustituir en (A.2) se tiene

$$\rho \frac{D\vec{u}}{Dt} = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu \nabla \vec{u}) + \rho \vec{g}$$

al aplicar la derivada material $\frac{D(\cdot)}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t}(\cdot) + (\vec{u} \cdot \nabla)(\cdot)$ y reducir términos se obtiene

$$\rho \left[\frac{\partial u_x \hat{i}}{\partial t} + \frac{\partial u_z \hat{k}}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x \hat{i}}{\partial x} + u_z \frac{\partial u_x \hat{i}}{\partial z} + u_x \frac{\partial u_z \hat{k}}{\partial x} + u_z \frac{\partial u_z \hat{k}}{\partial z} \right] = \quad (\text{A.3})$$

$$-\frac{\partial P}{\partial x} \hat{i} - \frac{\partial P}{\partial z} \hat{k} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_x \hat{i}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x \hat{i}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 u_z \hat{k}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z \hat{k}}{\partial z^2} \right) - \rho g \hat{k}$$

donde por independencia lineal es posible escribir

$$\rho \left(\frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) \quad (\text{A.4})$$

y

$$\rho \left(\frac{\partial u_z}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_z}{\partial x} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) - \rho g \quad (\text{A.5})$$

además, considerando un flujo de Stokes con un numero de Reynolds muy bajo, es decir, la aceleración instantánea del fluido es despreciable $\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = 0$ y también la aceleración convectiva $\vec{u} \nabla \vec{u} = 0$, de modo que es posible obtener

$$-\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (\text{A.6})$$

y

$$-\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) - \rho g = 0 \quad (\text{A.7})$$

por otro lado, ya que la aceleración convectiva es nula, es posible escribir

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$$

haciendo $\tilde{x} = \frac{x}{L}$, $\tilde{z} = \frac{z}{H}$, $\tilde{u}_x = \frac{u_x}{U}$ y $\tilde{u}_z = \frac{u_z}{W}$, donde L es la longitud lateral característica de la película, H es la altura característica y U y W son velocidades características, de modo que nuestras nuevas variables son adimensionales, al sustituir y reducir términos se obtiene

$$\frac{U}{L} - \frac{W}{H} = 0$$

y definiendo $\epsilon = \frac{H}{L}$, de las ecuaciones (A.6) y (A.7) es posible obtener

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \mu \frac{U}{H^2} \left(\epsilon^2 \frac{\partial^2 \tilde{u}_x}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{u}_x}{\partial \tilde{z}^2} \right) \quad (\text{A.8})$$

y

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \mu \frac{U}{H^2} \left(\epsilon^3 \frac{\partial \tilde{u}_z}{\partial \tilde{x}^2} + \epsilon \frac{\partial^2 \tilde{u}_z}{\partial \tilde{z}^2} \right) - \rho g \quad (\text{A.9})$$

ahora que ya se ha definido $\epsilon = \frac{H}{L}$, es posible notar que dado que la altura característica H de la película es mucho menor que la longitud lateral característica L entonces se cumple que $\epsilon \ll 1$, tomando entonces los términos más significativos de las ecuaciones (A.8) y (A.9).

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \mu \frac{U}{H^2} \frac{\partial^2 \tilde{u}_x}{\partial \tilde{z}^2} = \mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \quad (\text{A.10})$$

y

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\rho g \quad (\text{A.11})$$

Por otro lado, al integrar la ecuación (A.11) es posible calcular la presión a través de la película, de modo que se obtiene

$$P(x, z) = - \int \rho g dz = -\rho g z + C$$

donde C es una constante que toma en cuenta los efectos superficiales. Ya que en la superficie de la interfaz liquido-gas ($z = h$) la presión hidrostática se ve dominada por la diferencia de presión de Laplace debida a la curvatura de la superficie, la cual está dada por $\gamma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}$ y además, cuando la altura de la película se vuelve muy pequeña, del orden de algunos nanómetros, las fuerzas intermoleculares comienzan a tener un efecto sobre el perfil de la película precursora, dichos efectos (causados por las fuerzas de Van der Waals) causan una atracción del fluido hacia la superficie sólida, dicha presión suele nombrarse en inglés “disjoining pressure” y se suele denotar como $\Pi(h)$. Cabe mencionar que para fluidos de Van der Waals, dicha presión está dada por $\Pi(h) = \frac{A}{6\pi h^3}$ donde A es la constante efectiva de Hamaker. Finalmente la presión

a través de la película puede escribirse como

$$P(x, z) = \rho g(h - z) - \gamma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \Pi(h) \quad (\text{A.12})$$

donde el primer término corresponde a la presión hidrostática, el segundo término corresponde a la presión capilar y el último término corresponde a la conocida “disjoining pressure”.

A.0.1. Flujo a través de la película

Partiendo de la ecuación (A.10), integrando en 2 ocasiones con respecto a la variable z se obtiene

$$u = \frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \frac{z^2}{2} + Bz + C$$

donde B y C son constantes de integración; ahora, aplicando las condiciones de no deslizamiento en la superficie sólida y estrés cortante nulo en la interfaz, las cuales son expresadas matemáticamente de la siguiente forma: si $z = 0$ entonces $u = 0$ y si $z = h$ entonces $\frac{\partial u}{\partial z} = 0$ se obtiene la siguiente expresión para el campo de velocidades \vec{u}

$$u(z) = \frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \left(\frac{z^2}{2} - hz \right) \quad (\text{A.13})$$

Por otro lado, una vez que se tiene el campo de velocidades es posible calcular el flujo Q a través de la película

$$Q = \int_0^h u(z) dz$$

al integrar y evaluar

$$Q = -\frac{1}{3\mu} \frac{\partial P}{\partial x} h^3 \quad (\text{A.14})$$

pero, en el caso de una línea de contacto móvil estacionaria en la dirección x con velocidad $-U_{LC}$ es conveniente usar un marco de referencia donde la superficie sea la que se mueve con una velocidad U_{LC} , de modo que el flujo Q puede escribirse de

la forma $Q = hU_{LC}$; sustituyendo esto en la ecuación (A.14)

$$-\frac{1}{3\mu} \frac{\partial P}{\partial x} h^3 = hU_{LC}$$

lo que es posible de reescribir como

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{3\mu U_{LC}}{h^2}$$

derivando la ecuación para la presión (A.12) y combinando con la última relación mostrada es posible obtener

$$-\frac{3\mu U_{LC}}{h^2} = \rho g \frac{\partial h}{\partial x} - \gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + \frac{A}{2\pi h^4} \frac{\partial h}{\partial x}$$

pero la altura h de la película precursora es del orden de algunos nanómetros, por lo que la gravedad es despreciable pues no afecta a la forma de la interfaz líquido-gas y por tanto es posible obtener

$$-\frac{3\mu U_{LC}}{h^2} = -\gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + \frac{A}{2\pi h^4} \frac{\partial h}{\partial x} \quad (\text{A.15})$$

la cual es una ecuación diferencial para obtener el perfil de una película estacionaria, donde se ha definido $\Pi(h) = \frac{A}{6\pi h^3}$ y A es la constante de Hamaker.

Además, de la figura A.1 es posible observar que se cumple la relación

$$Q(x) - Q(x + dx) - \frac{\partial h}{\partial t} dx = 0$$

combinando esta relación con la definición de una derivada $\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{Q(x+dx) - Q(x)}{dx}$, es posible escribir

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.16})$$

por otro lado, es posible combinar las ecuaciones (A.14) y (A.12), de modo que se obtiene

$$Q = -\frac{1}{3\mu} \left(\rho g \frac{\partial h}{\partial x} - \gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + \frac{A}{2\pi h^4} \frac{\partial h}{\partial x} \right) h^3$$

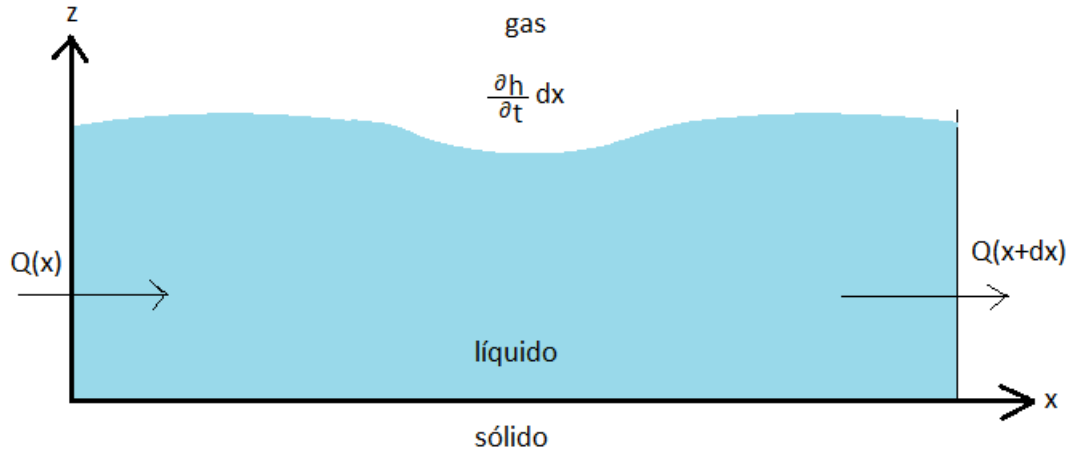


Figura A.1: Representación gráfica del flujo de la película en un punto x y el punto $x + dx$.

a su vez, al combinar con la ecuación (A.16)

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{h^3}{3\mu} \left(-\rho g \frac{\partial h}{\partial x} + \gamma \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} - \frac{A}{2\pi h^4} \frac{\partial h}{\partial x} \right) \right] = 0 \quad (\text{A.17})$$

la cual resulta ser una ecuación diferencial para obtener el perfil de la película precursora en términos del tiempo t y la extensión lateral de la misma x .

Apéndice B

Superficie sólida con geometría esférica cóncava.

Consideremos el caso de una gota de líquido sobre una superficie sólida esférica con geometría cóncava, tal y como se muestra en la figura B.1; es sencillo observar de la figura que se cumple la relación

$$\theta_0 = \theta + \alpha \quad (\text{B.1})$$

la cual será de ayuda más adelante.

B.0.1. Razón de variación del área interfacial líquido-gas y el área interfacial sólido-líquido.

Tal y como en la sección para la superficie sólida convexa es necesario primero calcular el volumen que tiene la gota representada en la figura B.1, para esto se obtendrá primero el volumen de la gota representada con líneas diagonales en un sólo sentido y se le sumará el volumen representado con líneas diagonales en ambos sentidos en la figura B.2, de esta figura es sencillo observar que $\cos \beta = \frac{r-h}{r} = 1 - \frac{h}{r}$, despejando para h se obtiene

$$h = r(1 - \cos \beta) \quad (\text{B.2})$$

por otro lado, en la sección anterior se obtuvo la ecuación (2.5), la cual es la relación

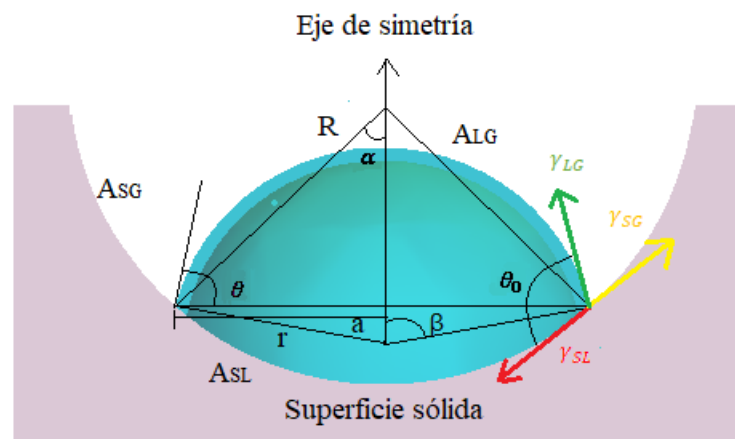


Figura B.1: Representación de una microgota de líquido en equilibrio termodinámico sobre una superficie sólida esférica con geometría cóncava.

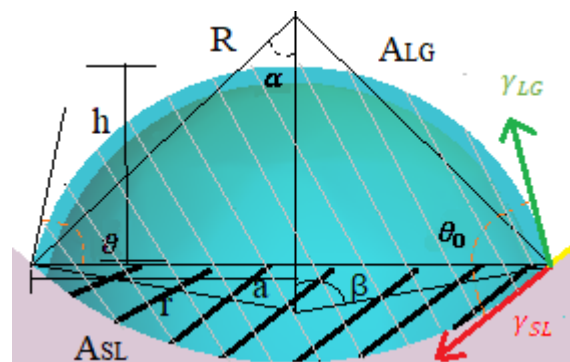


Figura B.2: Acercamiento a la geometría del sistema sobre una superficie cóncava.

general para el volumen de una semiesfera o casquete esférico de altura h , combinando dicha ecuación con la obtenida en (B.2) obtenemos entonces el volumen buscado (rayado con líneas diagonales en un sólo sentido):

$$Vol_{semiesfera} = \frac{4}{3}\pi r^3 f(\beta) \quad (\text{B.3})$$

donde $f(x)$ fue definida en la ecuación (2.10).

De la misma forma, es posible calcular el volumen representado con rayas diagonales en ambos sentidos en la figura B.2, de esta misma figura es posible observar que $\cos \alpha = \frac{R-h'}{R} = 1 - \frac{h'}{R}$, despejando para h' se obtiene

$$h' = R(1 - \cos \alpha)$$

combinando esta relación con la ecuación (2.5) se obtiene el volumen buscado

$$Vol_{semiesfera2} = \frac{4}{3}\pi R^3 f(\alpha) \quad (\text{B.4})$$

donde $f(x)$ es la misma que en la ecuación (2.10).

Ahora es posible calcular el volumen de la gota, al sumar los volúmenes calculados de las semiesferas en las ecuaciones (B.3) y (B.4) se obtiene

$$Vol_{gota} = \frac{4}{3}\pi(r^3 f(\beta) + R^3 f(\alpha)) \quad (\text{B.5})$$

además, de la figura B.1 es posible observar que $\sin \alpha = \frac{a}{R}$ y que $\sin \beta = \frac{a}{R}$, al combinar estas relaciones

$$R \sin \alpha = r \sin \beta$$

pero de la misma figura es relativamente sencillo notar que $\beta = \theta$, por lo que se obtiene:

$$R \sin \alpha = r \sin \theta \quad (\text{B.6})$$

combinando las ecuaciones (B.5) y (B.6)

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \left(\frac{\sin^3 \alpha}{\sin^3 \beta} f(\theta) + f(\alpha) \right) \quad (\text{B.7})$$

o

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \left(f(\theta) + \frac{\sin^3 \theta}{\sin^3 \alpha} f(\alpha) \right) \quad (\text{B.8})$$

derivando la ecuación (B.7) con respecto a α se obtiene

$$\frac{dV}{d\alpha} = \frac{4}{3}\pi R^3 \left[\frac{3 \sin^2 \alpha \cos \alpha f(\theta) + \sin^3 \alpha f'(\alpha) \frac{d\theta}{d\alpha}}{\sin^3 \theta} - 3 \frac{\sin^2 \alpha \cos \theta f(\theta) \frac{d\theta}{d\alpha}}{\sin^4 \theta} + f'(\alpha) \right] = 0$$

despejando para $\frac{d\theta}{d\alpha}$

$$\frac{d\theta}{d\alpha} = - \frac{3 \frac{\sin^2 \alpha \cos \alpha}{\sin^3 \theta} f(\theta) + f'(\alpha)}{\frac{\sin^3 \alpha}{\sin^3 \theta} f'(\theta) - 3 \frac{\sin^3 \alpha \cos \theta}{\sin^4 \theta} f(\theta)}$$

sustituyendo la ecuación (2.10) y su derivada y reordenando términos de forma conveniente es posible obtener

$$\frac{d\theta}{d\alpha} = - \frac{\sin \alpha + (\cos \theta + 2) \sin(\theta + \alpha)}{\sin \alpha} \quad (\text{B.9})$$

Por otro lado, de la figura B.1 es posible observar que el área interfacial de la interfaz líquido-gas está dada por

$$A_{LG} = \int_0^\beta \int_0^{2\pi} d\phi d\theta r^2 \sin \theta = 2\pi r^2 (1 - \cos \beta)$$

pero recordemos que $\beta = \theta$, por lo que se obtiene

$$A_{LG} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

recordemos también que $R \sin \alpha = r \sin \beta = r \sin \theta$, entonces es posible expresar

$$A_{LG} = 2\pi \frac{\sin^2 \alpha}{\sin^2 \theta} R^2 (1 - \cos \theta) \quad (\text{B.10})$$

diferenciando la ecuación (B.10)

$$dA_{LG} = 2\pi R^2 \left[\frac{2(1 - \cos \theta) \sin \alpha \cos \alpha}{\sin^2 \theta} d\alpha + \sin^2 \alpha \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} - 2 \frac{(1 - \cos \theta) \cos \theta}{\sin^3 \theta} \right) d\theta \right] \quad (\text{B.11})$$

también de la figura B.1 se observa que el área interfacial de la interfaz solido-líquido

está dada por

$$A_{SL} = \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} d\phi d\theta R^2 \sin \theta = 2\pi R^2 (1 - \cos \alpha) \quad (\text{B.12})$$

diferenciando la ecuación (B.12)

$$dA_{SL} = 2\pi R^2 \sin \alpha d\alpha \quad (\text{B.13})$$

al combinar las ecuaciones (B.11) y (B.13) se obtiene

$$\frac{dA_{LG}}{dA_{SL}} = \frac{2(1 - \cos \theta) \cos \alpha}{\sin^2 \theta} + \frac{\sin \alpha \sin \theta}{(1 + \cos \theta)^2} \frac{d\theta}{d\alpha}$$

sustituyendo la ecuación (B.9)

$$\frac{dA_{LG}}{dA_{SL}} = \frac{2(1 - \cos \theta) \cos \alpha}{\sin^2 \theta} + \frac{\sin \alpha \sin \theta}{(1 + \cos \theta)^2} \frac{\sin \alpha + (\cos \theta + 2) \sin(\theta + \alpha)}{\sin \alpha}$$

al reducir términos es posible obtener

$$\frac{dA_{LG}}{dA_{SL}} = \cos \theta \cos \alpha - \sin \theta \sin \alpha = \cos(\theta + \alpha)$$

pero recordando que $\theta + \alpha = \theta_0$, entonces

$$\frac{dA_{LG}}{dA_{SL}} = \cos \theta_0 \quad (\text{B.14})$$

notemos que este término correspondiente a la ecuación de Young aparece tanto en el caso de una superficie sólida convexa como cóncava de forma idéntica.

B.0.2. Razón de variación entre la línea triple y el área interfacial sólido-líquido.

De la figura B.1 es posible observar que la longitud de la circunferencia que forma la línea trifásica es $L = 2\pi a$, pero $\sin \alpha = \frac{a}{R}$, por lo que se obtiene

$$L = 2\pi R \sin \alpha$$

derivando con respecto a α

$$\frac{dL}{d\alpha} = 2\pi R \cos \alpha \quad (\text{B.15})$$

por otro lado, por regla de la cadena se tiene

$$\frac{dL}{dA_{SL}} = \frac{\frac{dL}{d\alpha}}{\frac{dA_{SL}}{d\alpha}} \quad (\text{B.16})$$

al combinar las ecuaciones (B.15) y (B.13) y la ecuación (B.16) se obtiene

$$\frac{dL}{dA_{SL}} = \frac{\cos \alpha}{R \sin \alpha}$$

pero recordando que $R \sin \alpha = a$

$$\frac{dL}{dA_{SL}} = \frac{\cos \alpha}{a} \quad (\text{B.17})$$

notemos que este término correspondiente a la tensión de línea también aparece tanto en el caso de una superficie sólida convexa como con una superficie sólida cóncava de forma idéntica.

B.0.3. Razón de variación entre la presión de Laplace y el área interfacial sólido-líquido.

Tal y como se mencionó en el caso de una superficie sólida convexa, para la deducción de este modelo se considera que la interfaz de la gota líquida es perfectamente esférica, de modo que es posible usar la diferencia de presión de Laplace para una interfaz esférica de radio r , es decir:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

de la figura B.1 es posible observar que $\frac{1}{r} = \frac{\sin \beta}{R \sin \alpha} = \frac{\sin \theta}{R \sin \alpha}$, de modo que se obtiene

$$\Delta P = \frac{2\gamma \sin \theta}{R \sin \alpha}$$

diferenciando respecto a A_{SL} por regla de la cadena:

$$\frac{dP}{dA_{SL}} = \frac{\frac{dP}{d\alpha}}{\frac{dA_{SL}}{d\alpha}} \quad (\text{B.18})$$

pero

$$\frac{dP}{d\alpha} = 2\gamma \left(\frac{\cos \theta \frac{d\theta}{d\alpha}}{R \sin \alpha} - \frac{\sin \theta \cos \alpha}{R \sin^2 \alpha} \right) \quad (\text{B.19})$$

de modo que, al sustituir las ecuaciones (B.19) y (B.13) en la ecuación (B.18) se obtiene:

$$\frac{dP}{dA_{SL}} = \frac{\gamma}{\pi R^3} \left(\frac{\cos \theta \frac{d\theta}{d\alpha}}{\sin^2 \alpha} - \frac{\cos \alpha \sin \theta}{\sin^3 \alpha} \right)$$

sustituyendo la ecuación (B.9)

$$\frac{dP}{dA_{SL}} = \frac{\gamma}{\pi R^3} \left(\frac{\cos \theta \left(-\frac{\sin \alpha + (\cos \theta + 2) \sin(\theta + \alpha)}{\sin \alpha} \right)}{\sin^2 \alpha} - \frac{\cos \alpha \sin \theta}{\sin^3 \alpha} \right)$$

multiplicando por la ecuación (B.7)

$$V \frac{dP}{dA_{SL}} = \frac{4\gamma}{3} \left[\frac{\sin^3 \alpha}{\sin^3 \theta} f(\theta) + f(\alpha) \right] \left(\frac{\cos \theta \left(-\frac{\sin \alpha + (\cos \theta + 2) \sin(\theta + \alpha)}{\sin \alpha} \right)}{\sin^2 \alpha} - \frac{\cos \alpha \sin \theta}{\sin^3 \alpha} \right)$$

al sustituir la ecuación (2.10) y reducir términos es posible escribir

$$V \frac{dP}{dA_{SL}} = -\frac{\gamma}{3} (1 + \cos \theta)^2 \sin(\theta + \alpha) \left[\frac{(\cos \theta + 2) \sin \theta}{(1 + \cos \theta)^2} + \frac{(\cos \alpha + 2) \sin \alpha}{(1 + \cos \alpha)^2} \right] \quad (\text{B.20})$$

B.0.4. Relación entre el ángulo de contacto intrínseco y el ángulo de contacto aparente para superficies sólidas con geometría cóncava.

Al igual que en el caso de una superficie sólida con geometría convexa, ahora que hemos calculado las derivadas de la ecuación (2.2) correspondientes a una superficie sólida esférica con geometría cóncava es posible escribir una ecuación que relacione

el ángulo de contacto intrínseco θ_0 , el ángulo de contacto aparente θ y el parámetro de curvatura de la superficie sólida α ; sustituyendo entonces las ecuaciones (B.14), (B.17) y (B.20) en la ecuación (2.2) y reordenando términos se obtiene:

$$\cos \theta_0 + \frac{\gamma}{3\gamma_{LG}} \sin(\theta + \alpha)(1 + \cos \theta)^2 \left[\frac{\sin \alpha(\cos \alpha + 2)}{(1 + \cos \alpha)^2} + \frac{\sin \theta(\cos \theta + 2)}{(1 + \cos \theta)^2} \right] \quad (\text{B.21})$$

$$= \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} + \frac{\kappa}{\gamma_{LG}} \frac{\cos \alpha}{a}$$

de esta ecuación y de la ecuación (2.28) es posible notar que invariablemente en ambos casos (superficie sólida cóncava y convexa) aparece la ecuación de Young modificada con algunos factores extras. Además entre el caso cóncavo y el caso convexo existen diferencias únicamente en algunos signos de la ecuación.

Bibliografía

- [1] RC Brown. Note on the energy associated with capillary rise. *Proceedings of the Physical Society*, 53(3):233, 1941.
- [2] ABD Cassie y S Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday society*, 40:546–551, 1944.
- [3] Pavel Castro-Villarreal, Alejandro Villada-Balbuena, José Miguel Méndez-Alcaraz, Ramón Castañeda-Priego, y Sendic Estrada-Jiménez. A brownian dynamics algorithm for colloids in curved manifolds. *The Journal of chemical physics*, 140(21):214115, 2014.
- [4] Pierre Simon de Laplace. *Supplément à la théorie de l'action capillaire*. 1807.
- [5] Fabrice Debbasch, Claire Chevalier, et al. Diffusion processes on manifolds. En *Markov Processes and Related Topics: A Festschrift for Thomas G. Kurtz*, págs. 85–97. Institute of Mathematical Statistics, 2008.
- [6] Athanase Dupré y Paul Dupré. *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars, 1869.
- [7] Charles W Extrand. Origins of wetting. *Langmuir*, 32(31):7697–7706, 2016.
- [8] CW Extrand y Sung In Moon. Contact angles on spherical surfaces. *Langmuir*, 24(17):9470–9473, 2008.
- [9] Mark Johannes Zeger Franken. Dynamics of precursor films: Experiment and theory. 2014.

-
- [10] Helen Ghiradella, William Radigan, y HL Frisch. Electrical resistivity changes in spreading liquid films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 51(3):522–526, 1975.
- [11] J Willard Gibbs. The collected works of j. willard gibbs v. 1. 1928.
- [12] JW Gibbs. On the equilibrium of heterogeneous substances in collected works of j. *Longmanns, Green and Co, New York*, 1928.
- [13] Manfredo Guilizzoni. Drop shape visualization and contact angle measurement on curved surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 364(1):230–236, 2011.
- [14] WB Hardy. Collected works, cambridge univ. 1936.
- [15] A Hoang y HP Kavehpour. Dynamics of nanoscale precursor film near a moving contact line of spreading drops. *Physical review letters*, 106(25):254501, 2011.
- [16] Shuo Hou. A theoretical and numerical study of gravity driven coating flow on cylinder and sphere: two-dimensional and axisymmetric capillary waves. *arXiv preprint arXiv:1707.09818*, 2017.
- [17] Warren J Jasper y Nadish Anand. A generalized variational approach for predicting contact angles of sessile nano-droplets on both flat and curved surfaces. *Journal of Molecular Liquids*, 281:196–203, 2019.
- [18] David R Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*, tomo 85. CRC press, 2004.
- [19] Jarl Nissfolk, Tobias Ekholm, y Christer Elvingson. Brownian dynamics simulations on a hypersphere in 4-space. *The Journal of chemical physics*, 119(13):6423–6432, 2003.
- [20] Elías Pérez y Jacques Lang. Flattening of latex film surface: theory and experiments by atomic force microscopy. *Macromolecules*, 32(5):1626–1636, 1999.

-
- [21] Elías Pérez, Erik Schäffer, y Ullrich Steiner. Spreading dynamics of polydimethylsiloxane drops: Crossover from laplace to van der waals spreading. *Journal of colloid and interface science*, 234(1):178–193, 2001.
- [22] BA Pethica. The contact angle equilibrium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 62:567–569, 1977.
- [23] Mihail Nicolae Popescu, G Oshanin, S Dietrich, y AM Cazabat. Precursor films in wetting phenomena. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(24):243102, 2012.
- [24] A.F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, y P. Hoffmann. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 286(1-3):92–103, 2006.
- [25] Richard C Tolman. Consideration of the gibbs theory of surface tension. *The journal of chemical physics*, 16(8):758–774, 1948.
- [26] Richard C Tolman. The effect of droplet size on surface tension. *The journal of chemical physics*, 17(3):333–337, 1949.
- [27] Goutham Viswanadam y George G Chase. Contact angles of drops on curved superhydrophobic surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 367(1):472–477, 2012.
- [28] Robert N Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8):988–994, 1936.
- [29] Dongyin Wu, Pengfei Wang, Ping Wu, Qingzhen Yang, Fusheng Liu, Yulong Han, Feng Xu, y Lin Wang. Determination of contact angle of droplet on convex and concave spherical surfaces. *Chemical Physics*, 457:63–69, 2015.
- [30] Thomas Young. Iii. an essay on the cohesion of fluids. *Philosophical transactions of the royal society of London*, (95):65–87, 1805.