

Tesis de Posgrado

Dinámica del demojado de películas líquidas

Callegari, Gerardo Carlos

2003

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Callegari, Gerardo Carlos. (2003). Dinámica del demojado de películas líquidas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3550_Callegari.pdf

Cita tipo Chicago:

Callegari, Gerardo Carlos. "Dinámica del demojado de películas líquidas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2003.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3550_Callegari.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

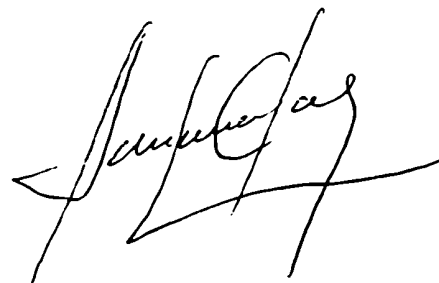
**“Dinámica del demojado
de películas líquidas ”**

por Gerardo Carlos Callegari

Directora de Tesis: Dra. Adriana Calvo, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

Director Asistente de la Tesis: Dr. Jean Pierre Hulin, Université de Paris XI, Francia.

Lugar de trabajo: Grupo de Medios Porosos, Departamento de Física, Facultad de Ingeniería.



Trabajo de Tesis para optar por el Título de Doctor en Ciencias Físicas
Marzo 2003

Nº 3 5 5 0

Resumen

Se estudia experimentalmente el demojado de películas líquidas de diversas viscosidades, sobre sustratos planos y en el interior de tubos capilares cilíndricos de PVC. Mientras que en geometría plana la velocidad de demojado, V_d , permanece constante con el espesor de la película, h (para valores de h suficientemente bajos), en geometría cilíndrica se observa un claro aumento de V_d con h . Los datos correspondientes a los líquidos de todas las viscosidades analizadas siguen una tendencia común. La velocidad de demojado disminuye para una película de viscosidad dada, cuando el fluido externo no es aire sino un líquido de viscosidad finita: la relación entre el factor de reducción de velocidad y las viscosidades de ambos líquidos concuerdan con lo estimado por un modelo semiempírico previo.

Se desarrolla un modelo teórico que muestra que, en geometría cilíndrica, la fuerza capilar motriz aumenta con el cuadrado del espesor de la película. Finalmente, se presenta un modelo numérico en el cual se demuestra que la disipación en el interior del montículo que colecta el líquido que demoja, no es despreciable frente a la de la línea de triple contacto y que depende de la geometría. De esta manera se explica la tendencia de los resultados experimentales.

Palabras claves: demojado, capilaridad, películas anulares, ángulo de contacto, interfases.

Abstract

Dewetting of liquid films of various viscosities has been studied experimentally in PVC plane substrats and in the inner part of capillary cylindrical tubes. While in planar geometry the dewetting velocity remains constant with the film thickness, h (for thickness values low enough) a clear increase of the dewetting velocity with h is observed in cylindrical geometry, and a common trend is followed by data corresponding to all fluids of varying viscosities. The dewetting velocity decreases for a film of given viscosity when the surrounding fluid is not air but a finite viscosity liquid: the relationship between the velocity reduction factor and liquids viscosities are in agreement with estimations obtained with a previous semiempirical model.

A theoretical model is developed which shows that, in cylindrical geometry, the driving capillary force increases with the square of the film thickness. Finally a numerical model is presented showing that the dissipation inside the bulk of the rim collecting the dewetting fluid, is important, compared with the dissipation near the contact line and that it depends on the geometry. In this way the experimental trend of the results is explained.

Key words: dewetting , capillarity, annular films, contact angle, interfaces.

Este trabajo está
dedicado especialmente a
Victoria, por su apoyo
moral y material y su
sostén en mis momentos
de flaqueza.

A Santi cuya llegada a
este mundo, dio un
motivo valedero a mis
esfuerzos cotidianos y
un vuelco a mi vida
entera

y

a los que en el futuro
vengan a enriquecer esta
familia, motivo de
orgullo y alegría.

Indice

Introducción	1
Capítulo I. Capilaridad	4
Introducción	5
I 1- Tension interfasial	5
Trabajo de adhesión y de cohesión	8
I 2- Ley de Laplace	9
I 3- Mojado total y parcial	12
Sólidos de alta energía	15
Sólidos de baja energía	15
I 4- Superficies ideales. Ley de Young	16
I 5- Películas líquidas sobre superficies sólidas	17
I 5 1- Formación de películas líquidas	17
I 5 2- Criterio de estabilidad de películas líquidas	19
Películas microscópicas	21
Panqueque gravitatorio	23
Capítulo II. Angulo de contacto estático en superficies reales	25
Introducción	26
II 1- Histéresis del ángulo de contacto	27
II 1 1- Antecedentes teóricos y experimentales	28
II 2- Elección de los materiales	34
II 2 1- Superficie sólida	34
II 2 2- Fluidos	36
II 2 3- Interacción líquido-sólido	38
II 3- Determinación de los ángulos de contacto estáticos: Geometría plana	40
II 3 1- Evaluación de los métodos experimentales reportados en la Bibliografía	40
II 3 2 Procedimiento Desarrollado	42
a) Dispositivo experimental	43
b) Técnica experimental	45
c) Método de cálculo del ángulo de contacto estático	46
d) Comparación del perfil calculado con un perfil experimental ..	47
II 3 2- Resultados experimentales	48
II 4- Determinación de los ángulos de contacto estáticos: Geometría cilíndrica	54
Capítulo III. Angulo de contacto dinámico	59
Introducción	60
III 1- Antecedentes teóricos y experimentales	60
III 1 1- Modelos hidrodinámicos	62
III 1 2- Modelo molecular	69
III 2- Estudio experimental de la variación del ángulo de contacto con la velocidad en geometría cilíndrica.....	75
III 2 1- Descripción del dispositivo y procedimientos experimentales ...	75

III 2 2- Forma de la interfase	78
III 2 3- Determinación de θ_d y V	80
III 2 4- Relación de θ con θ_c y Ca	87
Sistemas aire-líquido	87
Sistemas líquido-líquido	92
Análisis comparativo de los parámetros del modelo molecular	97
III 3- Conclusiones	99
 Capítulo IV. Demojado en geometría plana	101
Introducción	102
IV 1- Antecedentes experimentales y teóricos	104
IV 1 1- Demojado en régimen viscoso	104
IV 1 2- Demojado en régimen inercial	111
IV 2- Dispositivo y técnica experimental	114
IV 2 1- Nivelado de la superficie sólida	115
IV 2 2- Calibración	116
IV 2 3- Determinación de la velocidad de demojado	118
IV 3- Resultados experimentales	119
IV 4- Discusión de los resultados	124
IV 4 1- Regímenes de demojado	124
IV 4 2- Régimen Viscoso	129
IV 4 3- Régimen Inercial	136
IV 5- Conclusiones	138
 Capítulo V. Demojado en geometría cilíndrica	140
Introducción	141
V 1- Antecedentes teóricos y experimentales	141
Variación del espesor de la película residual con la velocidad de la interfase	142
Inestabilidad de Rayleigh	145
Líquidos parcialmente mojantes	147
V 2- Dispositivo y procedimientos experimentales	148
V 2 1- Descripción del dispositivo	148
V 2 2- Formación y retracción de la película	151
V 2 3- Determinación del espesor de la película	158
V 4- Resultados experimentales: sistemas aire - líquido	161
V 3 1- Aire-glicerol puro	161
V 3 2- Aire-soluciones acuosas de glicerol	163
V 3 3- Aire-Agua pura	166
V 3 4- Aire-Dietilenglicol	166
V 3 5- Comparación de los resultados en distinta geometría	170
V 4- Resultados experimentales: sistemas líquido - líquido	172
V 5- Variación del número capilar con el espesor de la película	178
V 5 1- Aproximación molecular	178
V 5 2- Aproximación hidrodinámica	180
V 6- Dinámica del demojado para espesores gruesos	188
V 7- Influencia del fluido externo	191
V 8- Conclusiones	193

Capítulo VI. Modelo numérico	195
Introducción	196
VI 1- Balance de fuerzas y de energía	197
VI 1 1- Balance de fuerzas y de energía en la interfase líquido – aire	198
VI 1 2- Balance energético en el volumen de control	200
VI 1 3- Balance de energía aplicado a geometría plana circular	202
VI 1 4- Balance de energía aplicado a geometría cilíndrica	207
VI 2- Método variacional	212
VI 2 1- Aproximación polinómica para el perfil del montículo Condiciones de borde	212
VI 2 2- Elección de los parámetros	216
VI 2 3- Criterios de selección	218
VI 3- Detalles operativos del programa	221
VI 4- Resultados numéricos	224
VI 4 1- Sistema 0-120: geometría plana Espesor pequeño Espesor grande Evolución temporal del montículo	224
VI 4 2- Sistema 0-120: geometría cilíndrica Espesor pequeño Espesor grande Evolución temporal del montículo	232
VI 4 3- Resumen y comparación de los resultados numéricos con los datos experimentales	239
VI 5- Discusión de los resultados y conclusiones	243
VI 5 1- Elección de X_0	243
VI 5 2- Limitaciones del modelo numérico	244
VI 5 3- Variación temporal de H_M y L	247
VI 5 4- Potencia disipada	250
Conclusiones	260
Bibliografía	265

Introducción

Se conoce con el nombre de demojado al proceso por el cual, bajo ciertas condiciones, una película líquida extendida sobre una superficie sólida se retrae y se acumula en una zona de la superficie. Quizás, el ejemplo más claro de demojado sea pensar en qué ocurre cuando se intenta cubrir una sartén de teflón con una película fina de agua: la película se rompe, se generan zonas secas cuya área aumenta con el tiempo y el agua queda, finalmente, acumulada en gotas.

El demojado siempre implica la presencia de una línea de contacto en movimiento en la que coinciden las tres fases inmiscibles: el sólido, el líquido que forma la película que lo cubre y el fluido (líquido o gas) externo, y sólo se produce en películas cuyo espesor es menor que un valor crítico determinado por las propiedades fisicoquímicas del sistema: densidad de los fluidos y relación entre las tensiones interfasiales.

El proceso de demojado se presenta en numerosas situaciones de la naturaleza y de la vida cotidiana. Por ejemplo, un pato sale seco del agua debido a la rápida retracción y posterior escurrimiento de la película de agua que recubre sus plumas. Este mismo efecto es el que se busca al formular productos como detergentes y champúes fluorados o los utilizados para recubrir parabrisas de automóviles, telas o fuselajes de aviones a fin de producir el rápido demojado de la película de agua que los cubre: en algunos casos se pretende obtener un secado rápido de la superficie sólida; en otros, que la retracción de la película actúe limpiando las impurezas depositadas sobre la superficie.

Por otro lado, existen diversos procesos en los que se desea cubrir una superficie sólida con una película líquida fina y que ésta no se retraiga, esto es, que el demojado no se produzca. Algunos pocos ejemplos de esto son: el pintado o barnizado de chapas, la aplicación de tinturas a fibras textiles, la fabricación de películas fotográficas, el esmaltado de cerámicos, el recubrimiento de la pared interior de tubos capilares para su uso medicinal o la formulación de medicamentos que deben cubrir uniformemente conductos del cuerpo humano.

Por éstas y muchas otras aplicaciones industriales, el conocimiento de las variables que gobiernan la estabilidad de una película líquida y la dinámica del proceso de demojado, estrechamente vinculada al movimiento de la línea de triple contacto, resulta de gran interés tecnológico. Además, su estudio es también un tema de interés para la investigación básica ya que no existe un modelo completamente satisfactorio que los describa.

El objetivo de este trabajo es, entonces, contribuir a la comprensión de la dinámica del demojado de películas líquidas extendidas sobre superficies sólidas en dos geometrías simples: plana y cilíndrica y en condiciones aún no estudiadas en la literatura. Se presenta dividido en los seis capítulos que se describen a continuación.

En el Capítulo I se reseñan los conceptos fundamentales que hacen a la fisicoquímica de las interfases y a las propiedades de las películas líquidas finas y gruesas esparcidas sobre una superficie sólida ideal, así como a su estabilidad, haciéndose especial hincapié en las de mayor espesor ya que la tesis se ocupa del estudio del demojado de este tipo de películas.

El capítulo II tiene por objeto caracterizar los sistemas que se emplean en este trabajo, primer paso incluíble a la hora de estudiar experimentalmente procesos que involucren fenómenos de mojado. Los sistemas fueron elegidos de manera que presenten propiedades fisicoquímicas muy distintas a la de los habitualmente utilizados en experiencias de demojado. En la primera parte del capítulo se detallan las experiencias y modelos teóricos más relevantes concernientes al estudio y caracterización de las superficies reales en las que es inevitable que exista un intervalo de valores del ángulo de contacto para el cual la línea de triple contacto permanece en reposo, fenómeno que se conoce como histéresis del ángulo de contacto. En la segunda parte, se describen los materiales (sólidos y fluidos) utilizados en este trabajo, las técnicas experimentales empleadas para determinar los ángulos de contacto característicos de cada sistema y los resultados obtenidos.

En el capítulo III se presenta el dispositivo y el procedimiento experimental utilizado para determinar, en geometría cilíndrica, la variación del ángulo de contacto dinámico con la velocidad de avance de la interfase. Se muestran y discuten los resultados comparándolos con los resultados experimentales previos y con las predicciones teóricas.

Los últimos tres capítulos son el corazón de la tesis. En el capítulo IV se estudia experimentalmente el demojado de películas líquidas de distintas soluciones acuosas de glicerol sobre planchas planas de PVC. En este caso siempre la película demoja en contacto con aire, aunque el dispositivo fue diseñado para estudiar también sistemas líquido – líquido en los que película líquida se retrae en contacto con otro líquido inmiscible. Se encuentra que la velocidad de demojado sólo varía con el espesor de la película cuando su espesor es tal que comienzan a intervenir los efectos gravitatorios. Los resultados obtenidos son contrastados con resultados previos obtenidos en sistemas con diferentes propiedades fisicoquímicas y con los modelos teóricos más importantes.

El capítulo V se dedica al estudio del demojado de películas anulares que cubren uniformemente el interior de un tubo capilar, geometría no estudiada en trabajos previos. Se emplean los mismos sistemas que en geometría plana y se agregan sistemas líquido – líquido en los que el cociente de viscosidades varía en un amplio rango que va de 10^{-6} a 10^3 . Se encuentran resultados totalmente originales que muestran que para todos los sistemas, la velocidad de demojado aumenta en un orden de magnitud cuando el espesor de la película crece de 0.02 a 0.1 veces el radio del tubo. Se generaliza un modelo teórico previo y se demuestra que en esta geometría, la fuerza capilar que impulsa la retracción de la película aumenta con el cuadrado de su espesor. Sin embargo, esta dependencia no alcanza a reproducir el crecimiento observado experimentalmente.

En el capítulo VI se desarrolla un modelo que, por primera vez, tiene en cuenta la dinámica en el volumen del montículo que se forma en el extremo libre de la película que demoja. Se parte de que la disipación de energía en el seno de dicho montículo no es despreciable comparada con la que tiene lugar en las cercanías de la línea de triple contacto y que en consecuencia, la forma de la interfase es más compleja que la utilizada en modelos teóricos previos. Se propone un perfil más aproximado al real y a través de un balance energético y utilizando el principio variacional, se resuelven numéricamente las ecuaciones. Se logra así predecir adecuadamente la tendencia de los resultados experimentales: en películas finas la velocidad no varía con el espesor de la película si ésta es plana mientras que aumenta si es anular.

Finalmente en Conclusiones Generales se resumen los resultados experimentales, teóricos y numéricos más importantes de este trabajo y se discuten las perspectivas.

Capítulo I

Capilaridad

Introducción

En este capítulo se presentan los conceptos básicos que intervienen en los fenómenos capilares.

En primer lugar, se define la tensión interfásial desde el punto de vista microscópico, termodinámico y del trabajo necesario para separar dos fases inicialmente en contacto. Se presenta la Ley de Laplace y se muestra que la tensión interfásial también puede ser interpretada como una fuerza por unidad de longitud.

Posteriormente, analizando sistemas trifásicos, se define mojado parcial y mojado total, ángulo de contacto estático y se recuerda la Ley de Young.

Finalmente, se reseñan las diversas aplicaciones industriales que requieren el recubrimiento de superficies sólidas con películas líquidas, los métodos más empleados para realizarlo y se analizan los criterios para determinar si la película será o no estable.

I 1 Tensión interfásial

En un sistema compuesto por dos fases homogéneas y separadas por una interfase, cada molécula ubicada en el volumen de una fase sufre una interacción cohesiva con las otras moléculas de dicha fase. Sin embargo, una molécula ubicada en la interfase sólo se ve sujeta a la mitad de dichas interacciones. En la Figura I 1 se esquematiza este hecho para el caso en que una de las fases es un gas.

Para llevar una molécula desde el seno de la fase hasta la interfase y mantenerla en equilibrio con el volumen, hace falta realizar un trabajo correspondiente a la energía perdida por dicha molécula.

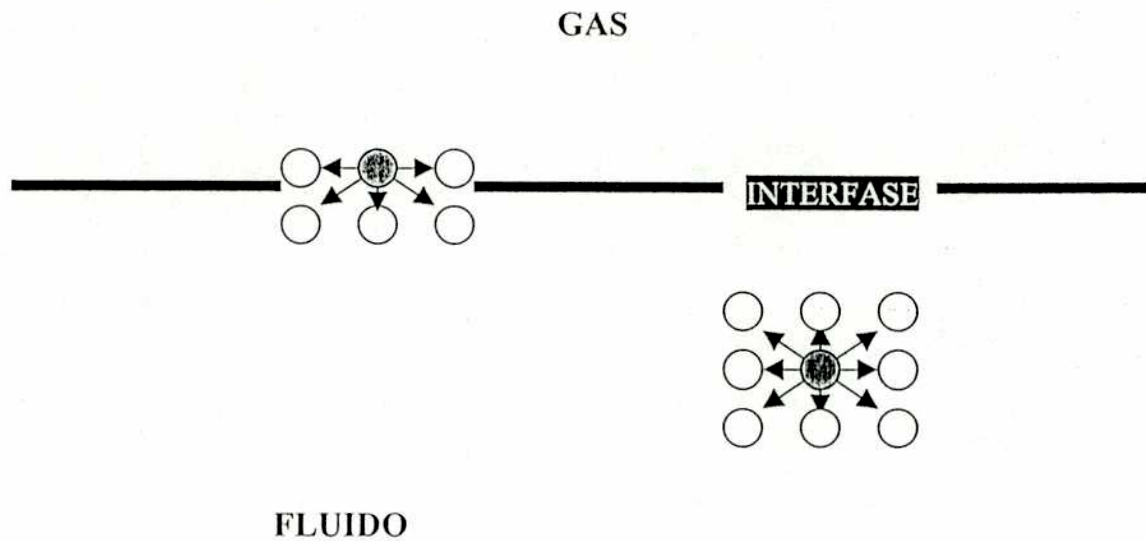


Figura I 1: Interfase líquido-gas. Interpretación microscópica de la tensión interfasial.

Para aumentar el área de una interfase en dA será necesario realizar un trabajo:

$$dW = \gamma dA$$

donde γ es la tensión interfasial, con dimensiones de energía por unidad de superficie (dyn/cm).

Es por esto que una interfase que pueda deformarse tenderá a adoptar una configuración de mínima superficie. Por ejemplo, las gotas líquidas en suspensión en otro fluido son esféricas: la esfera es el cuerpo que posee la mínima superficie a volumen constante.

Gibbs [1], en 1875, fue el primero en tratar el tema de las interfases desde el punto de vista termodinámico y en pensar a la interfase como una superficie matemática con variables termodinámicas propias. En los términos actuales la variación de la energía interna dU de un sistema compuesto por dos fases se escribe:

$$dU = -P dV + T dS + \mu dn + \gamma dA$$

donde P , V , T , S , μ y n son las variables termodinámicas habituales: presión, volumen, temperatura, entropía, potencial químico y cantidad de moléculas, respectivamente.

La variación de la energía libre de Helmholtz del sistema ($F=U-TS$) se escribe entonces:

$$dF = -S dT - P dV + \gamma dA + \mu dn$$

De donde, la definición termodinámica de γ es:

$$\gamma = \left. \frac{dF}{dA} \right]_{T, V, n} \quad 11$$

Una condición necesaria para la existencia de una interfase estable entre dos fases es que la energía libre de formación de esa interfase sea positiva. Si fuera negativa o nula, un aumento del área disminuiría la energía libre del sistema e implicaría la mezcla completa de las dos fases (fluidos miscibles).

Cuando un líquido está en contacto con su propio vapor, o con aire en el caso de líquidos no volátiles, a la tensión interfasial se la denomina tensión superficial. Para la mayor parte de los líquidos corrientes, γ es del orden kT/a^2 donde kT es la energía térmica y a una longitud molecular (típicamente 3 Å), por lo que:

$$\gamma \cong \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{9 \cdot 10^{-20}} \text{ J/m}^2 \cong 45 \text{ dyn/cm}$$

La tensión superficial de líquidos no polares como los alcanos y los polidimetilsiloxanos (PDMS) está entre 20 y 30 dyn/cm, mientras que la de líquidos polares como el agua (71.5 dyn/cm) y la glicerina (63.5 dyn/cm) son mayores debido a que las fuerzas intermoleculares más intensas disminuyen con el tamaño típico molecular a .

La tensión superficial puede ser determinada teóricamente a través de las fuerzas intermoleculares existentes entre dos superficies idénticas. Para el caso en que las fuerzas actuantes son sólo las dispersivas de Van der Waals, Israelachvili [2] muestra que:

$$\gamma_d = \frac{A}{24\pi} \left(\frac{\sigma}{2.5} \right)^2 \quad \text{I 2}$$

donde A_{11} es la constante de Hamaker y σ el diámetro de la molécula tomada como esférica. La ecuación (I 2) reproduce muy bien los valores experimentales para un gran número de superficies tanto sólidas como líquidas y aún para medios de elevada polarizabilidad [3]. Sin embargo, y como era de esperar, no sucede lo mismo para líquidos muy altamente polares con interacciones puente hidrógeno. Dos ejemplos claros son el agua y el glicerol. La tensión interfasial del agua calculada con la ecuación I 2 es $\gamma^d = 20$ dyn/cm según cálculos de Fowkes [4] y Good y Elbing [5] entre otros. Los mismos investigadores calcularon $\gamma^d = 33$ dyn/cm para el glicerol [2]. Estos valores están muy lejos de los experimentales.

Trabajo de adhesión y de cohesión

Se denomina trabajo de adhesión W_{12} al cambio de energía libre por unidad de área (o al trabajo reversible necesario) que sufre un sistema compuesto por dos fases, 1 y 2, inicialmente en contacto, cuando se las separa. Si ambas fases son iguales (1=2) esta energía se denomina trabajo de cohesión W_{11} . Como dos medios siempre se atraen en el vacío, W_{11} y W_{12} son ambos positivos.

En base a estas definiciones, se puede ver que (figura I 2):

$$\gamma = \frac{1}{2} W_{11}$$

y:

$$\gamma_{12} = \frac{1}{2} W_{11} + \frac{1}{2} W_{22} - W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12}$$

Esta última se conoce como fórmula de Dupré.

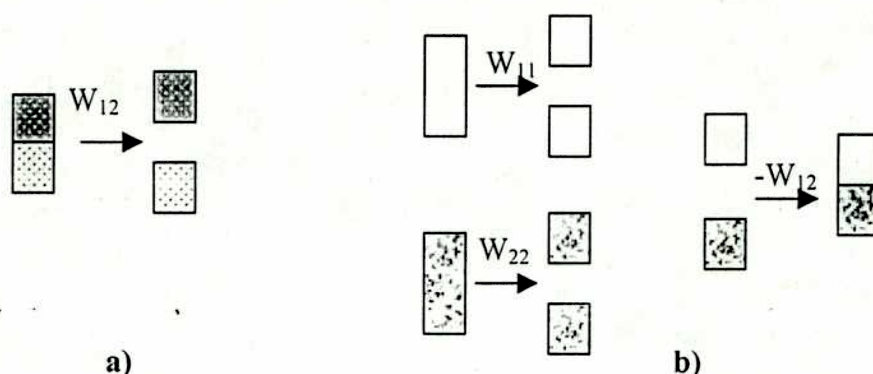


Figura I 2: Definición de la tensión interfasial en términos de las energías de adhesión y cohesión. a) Trabajos de adhesión ($l \neq 2$) y cohesión ($l = 2$). b) Tensión interfasial.

Si sólo las fuerzas dispersivas (de Van der Waals) son responsables de la interacción entre los medios 1 y 2, se puede tomar con muy buena aproximación que [2]:

$$W_{12} = \sqrt{W_{11}^d W_{22}^d} = 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$$

con lo que la fórmula de Dupré queda:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad \text{I 3}$$

donde γ_i^d son las contribuciones a las tensiones superficiales de las fuerzas de dispersión.

Esta forma de obtener γ_{12} a partir de las propiedades de cada fase por separado, da muy buenos resultados para numerosos sistemas aún para los compuestos por líquidos polares como el agua o el glicerol y otra fase poco polar, ya que en ese caso, la interacción entre ambas se debe solamente a fuerzas dispersivas.

I 2 Ley de Laplace

Otro pionero en el estudio de las interfases fue Laplace, quien en 1806 estableció que cuando una interfase entre dos fases fluidas en reposo es curva, existe una diferencia de presión a ambos lados de la misma. El caso más sencillo e inmediato de aplicación de este

concepto es el de una gota esférica de radio R muy pequeño (como para poder despreciar los efectos gravitatorios) y en suspensión en otro fluido. Para que la gota esté en equilibrio es necesario que la energía asociada a un aumento del área de la interfase se balancee exactamente con el trabajo necesario para cambiar su volumen. Si V_{int} es el volumen de la gota, P_{int} la presión en su interior, V_{ext} y P_{ext} la mismas magnitudes del medio exterior, se debe cumplir:

$$P_{int} dV_{int} + P_{ext} dV_{ext} = \gamma dA$$

con:

$$dV_{int} = -dV_{ext} = 4\pi R^2 dR$$

$$dA = 8\pi R dR$$

de donde:

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = 2\gamma/R$$

Si tenemos en cuenta la variación del área de una porción de interfase cualquiera y generalizamos el procedimiento presentado arriba, llegamos a [6]:

$$\Delta P = \frac{\gamma}{R_1} + \frac{\gamma}{R_2} \quad 14$$

donde R_i son los radios principales de curvatura de la interfase. La ecuación (I 4) se conoce como Ley de Laplace [7].

El siguiente ejemplo de la aplicación de la ley de Laplace será útil para ilustrar la interpretación de γ como una fuerza por unidad de línea. Supongamos una interfase con la forma que se muestra en la figura I 3.

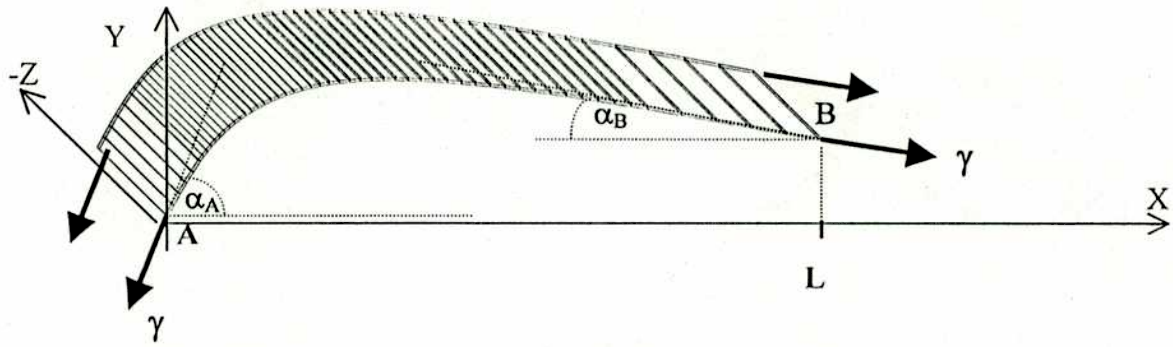


Figura I 3: Interpretación de la tensión interfasial como fuerza por unidad de línea.

La fuerza de presión en la dirección x, por unidad de longitud en dirección z, que se ejerce sobre la superficie rayada de la interfase puede escribirse como:

$$F_x = \int_0^L \frac{-\gamma y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} \frac{y'}{(1 + y'^2)^{1/2}} (1 + y'^2)^{1/2} dx \quad 15$$

donde:

$$\frac{-\gamma y''}{(1 + y'^2)^{3/2}}$$

es la presión de Laplace local,

$$\frac{y'}{(1 + y'^2)^{1/2}}$$

es la componente horizontal del vector normal a la superficie y

$$(1 + y'^2)^{1/2} dx$$

es la longitud del contorno correspondiente al intervalo dx.

La resolución de la ecuación I 5 se simplifica mucho al escribirla como:

$$F_x = \int_{\alpha_A}^{\alpha_B} \gamma d \left(\frac{l}{(1 + y'^2)^{3/2}} \right)$$

que resulta ser:

$$F_x = \gamma [\cos \alpha_B - \cos \alpha_A] \quad \text{I 6}$$

Como se ve, el resultado es independiente de la forma de la interfase. Análogamente, para la fuerza de presión proyectada sobre el eje Y, se obtiene:

$$F_y = \gamma [\sin \alpha_A - \sin \alpha_B]$$

Para que la interfase permanezca en equilibrio mecánico, la fuerza de presión por unidad de longitud recién calculada debe ser compensada por las fuerzas por unidad de longitud que realiza el resto de la interfase sobre los extremos de la superficie, según se esquematiza en la figura I 3. Por lo tanto, la tensión interfasial se puede asociar también a una fuerza por unidad de línea con dirección tangente a la interfase y cuyo sentido es tal que tiende a minimizar la superficie. En los puntos A y B de la figura I.3, la componente X de esa fuerza será $(-\gamma \cos \alpha_A)$ y $(\gamma \cos \alpha_B)$, respectivamente; sumando ambas contribuciones obtenemos el mismo resultado que da la ecuación (I 6).

I 3 Mojado total y parcial

Hasta ahora se ha considerado el equilibrio entre dos fases, en este apartado consideraremos las situaciones en las que coexisten tres fases: una sólida (s), una líquida (l) y una tercera (2) que puede ser líquida o gaseosa. Para definir las propiedades del sistema se necesitan las tensiones interfasiales γ_{12} (o γ), entre el líquido y la fase fluida 2, γ_{s1} entre el sólido y la fase líquida 1 y γ_{s2} entre el sólido y la fase fluida 2. Si depositamos una gota del líquido 1 sobre la superficie sólida, en presencia del fluido 2, son posibles dos situaciones:

- a) La gota no se esparce y toma la forma de casquete esférico (figura I 4a), o de casquete aplanado si los efectos gravitatorios son importantes. En este caso las tres fases se encuentran en contacto, la línea que las divide se denomina línea de triple contacto (LTC) y al ángulo entre la interfase líquido-fluido y el sustrato se denomina ángulo de contacto estático θ_c . Esta situación se denomina **mojado parcial**.

- b) La gota se esparce completamente, su ángulo de contacto se hace nulo. Si la superficie sólida es suficientemente grande, a tiempos largos queda una película de espesor microscópico (figura I 4b). Cuando el espesor es inferior a un micrón, se ponen de manifiesto las fuerzas de largo y luego de corto alcance que originan un término suplementario en el balance energético. Esta situación se denomina **mojado total**.

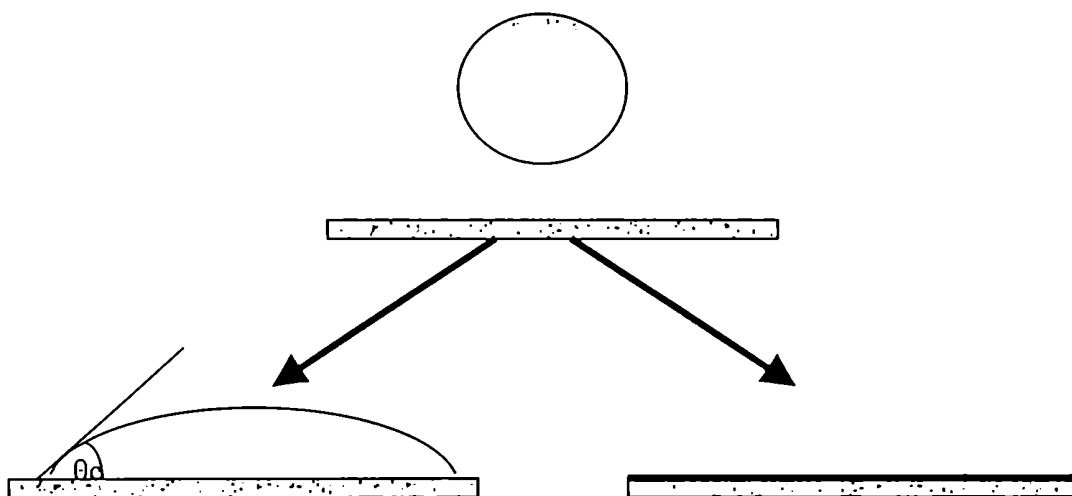


Figura I 4: Una gota depositada sobre una superficie sólida puede a) adoptar la forma de un casquete esférico: mojado parcial, b) esparcirse completamente: mojado total.

Para caracterizar ambas situaciones se define el parámetro de esparcimiento S [8] como la diferencia de energía de superficie por unidad de área entre el sustrato sólido “seco” (en contacto con el fluido 2) y el sustrato totalmente recubierto por una película líquida de espesor macroscópico (figura I 5):

$$S = \gamma_{s2} - (\gamma_{s1} + \gamma)$$

En situación de **mojado parcial** la situación esquematizada en la figura I 5a es energéticamente más favorable que la de la figura I 5b ($S < 0$) y por lo tanto la gota no se esparcirá ya que esto implicaría una configuración de mayor energía.

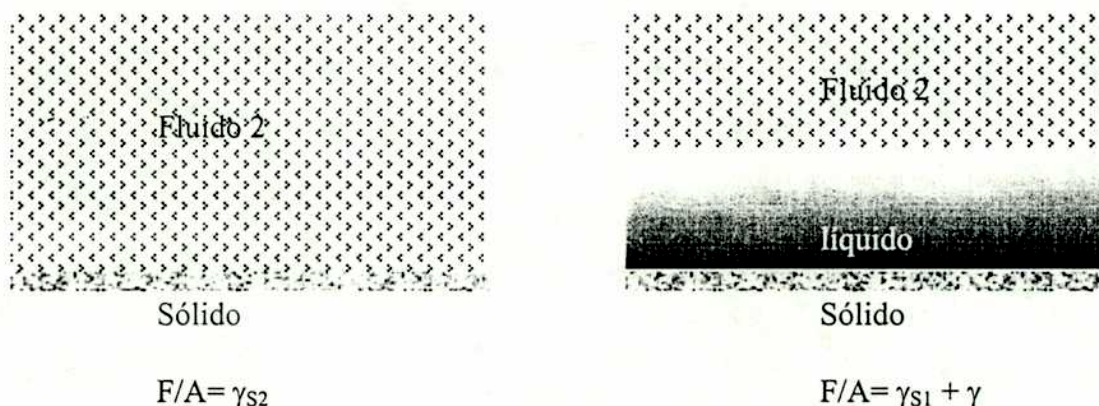


Figura I 5: Se esquematizan las situaciones de sólido seco (a) y mojado (b), que definen el parámetro de esparcimiento S . F/A es la energía de superficie por unidad de área.

En situación de **mojado total** la situación esquematizada en la figura I 5b es la más favorable ($S > 0$) y la gota se esparcirá hasta formar una película líquida. Mientras la gota se esparce lo hace por encima de una película de espesor nanoscópico denominada precursora [10,13].

Debe tenerse en cuenta que el signo de S sólo permite prever si la gota se esparcirá macroscópicamente o no. Su valor no define la evolución ulterior de la película ni, en consecuencia, el estado de equilibrio del sistema, ya que la ecuación I 7 sólo es igual a la diferencia de energía entre las situaciones a y b de la figura I 5, mientras la película es macroscópica.

En 1964 Zisman desarrolló un criterio empírico de esparcimiento que se aplica a las superficies sólidas a las que divide en dos grupos: las de alta y baja energía [9].

Sólidos de alta energía

Son aquellos para los que el trabajo (de cohesión es mucho mayor que γ), estos son los metales, los óxidos metálicos, los vidrios, etc. En general todos los líquidos se esparcen sobre estas superficies ya que $\gamma_{s2} \gg \gamma$.

Sólidos de baja energía

En este caso se cumple la condición contraria: γ_{s2} es, en general, mucho menor que γ por lo que resulta $S < 0$ y la mayoría de los líquidos mojan parcialmente estos sólidos. Para este tipo de superficies, Zisman propone medir los ángulos de contacto estáticos que forman distintos líquidos de características similares entre sí y con interacciones comparables a las de la superficie sólida, por ejemplo, la serie de alcanos sobre sólidos poliméricos. Se traza un gráfico del coseno del ángulo de contacto en función de la tensión superficial líquido vapor, se ajustan los puntos experimentales con una función y se extrapola hasta que $\cos \theta = 1$, la abscisa de ese punto es γ_c , valor de tensión superficial que debería tener el líquido para mojar totalmente al sólido (ver figura I 6). Este valor no depende de la serie de líquidos considerado y es, por lo tanto, una característica propia del sólido. Siguiendo este procedimiento se obtiene para el PVC, material sólido que se utiliza en las experiencias presentadas en este trabajo, $\gamma_c = 39 \text{ dyn/cm}$ [10]. Cualquier líquido con $\gamma > 39 \text{ dyn/cm}$ lo mojará parcialmente.

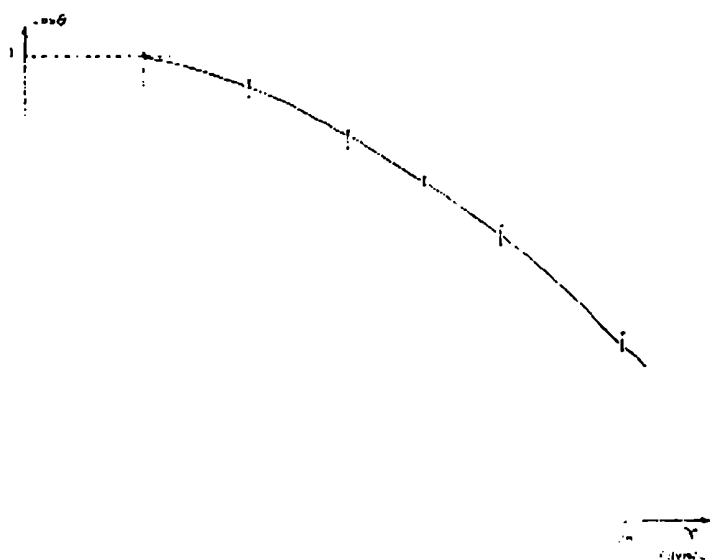


Figura I 6: Diagrama de Zisman para medir γ_c de los alcanos [6].

I 4 Superficies ideales. Ley de Young.

Si se deposita una pequeña gota en situación de mojado parcial sobre un sustrato sólido y las propiedades fisicoquímicas de cada una de las fases son homogéneas, podemos considerar las componentes horizontales de las fuerzas interfaciales actuando sobre la LTC en el equilibrio (figura I 7) para obtener la conocida ley de Young [11]:

$$\gamma_{S2} = \gamma_{S1} + \gamma \cos \theta_e$$

I 8

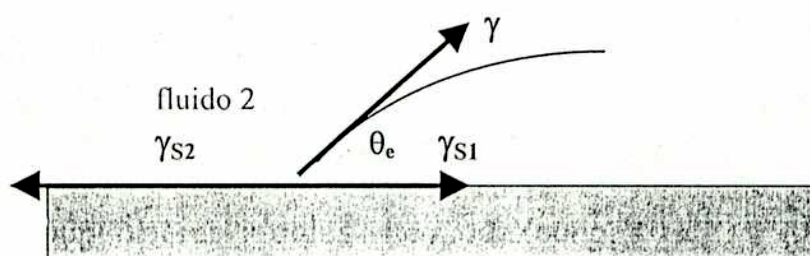


Figura I 7: Balance de fuerzas en la línea de triple contacto sobre el eje paralelo a la superficie sólida.

Teniendo en cuenta la ley de Young podemos escribir el parámetro de esparcimiento S como:

$$S = \gamma (\cos \theta_e - 1)$$

I 9

Si, por el contrario, se depositan gotas de gran tamaño sobre una superficie sólida a la que mojan parcialmente, éstas toman una forma aplanada debido a los efectos gravitatorios.

Se puede demostrar [12] que si el radio de la gota, R , cumple que $R < \kappa^{-1}$, se obtiene una gota esférica y si $R > \kappa^{-1}$, se obtiene una gota aplanada de forma semejante a la de un panqueque, donde κ^{-1} se conoce con el nombre de longitud capilar y está definida como:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

I 10

I 5 Películas líquidas sobre superficies sólidas

I 5 1 Formación de películas líquidas

Como se dijo en la sección I 3 y se verá en detalle más adelante, si un líquido se pone en contacto con una superficie sólida a la que moja totalmente, se esparcirá espontáneamente hasta producir una película de espesor molecular, donde las fuerzas de largo y corto alcance, finalmente la estabilizan. Si el líquido moja parcialmente a la superficie y la gota es suficientemente grande, el espesor será macroscópico y la fuerza estabilizante será la gravedad.

Son numerosos los procesos tecnológicos en los que se desea recubrir una superficie sólida con películas líquidas de espesores muy diferentes entre sí: impresiones y litografías; pintado y recubrimiento de planchas metálicas; producción de películas y papel fotográfico y de rayos X; fabricación de cintas adhesivas, de medios de almacenamiento ópticos (discos compactos de audio y fotografías) y magnéticos (cintas de audio y video), de telas, fibras y cables, entre otros. Se entiende, entonces, que debido a las importantes aplicaciones tecnológicas que posee se haya dedicado mucho esfuerzo al estudio de la formación, estabilidad y dinámica de tales películas.

Si bien son los menos difundidos a nivel industrial, existen algunos mecanismos para forzar la formación de una película basados en aplicar una fuerza sobre la línea de contacto. Esta fuerza impuesta puede ser de variada naturaleza y los procesos de recubrimiento toman distintos nombres según la acción ejercida. El más conocido es el “spin coating”: se hace girar el sistema gota-sustrato sólido a velocidades angulares suficientemente altas, de manera que la gota se esparce por efecto de la fuerza centrífuga. Este es el método empleado, por ejemplo, para recubrir los discos compactos con la película sensible que luego se va a grabar y también es el más habitual en las experiencias de laboratorio tendientes a estudiar las propiedades de películas.

En general, para forzar la formación de una película, se desplaza alguno de los agentes intervinientes en el proceso (la superficie sólida a recubrir o el líquido) con respecto al otro, o ambos al mismo tiempo. Existen distintos arreglos basados en este principio y que originan

los diferentes procesos de recubrimiento, los más importantes son los que se mencionan a continuación:

Inmersión: El sólido se sumerge en el líquido y se extrae a velocidad constante. En cierto rango, el espesor de la capa residual depende de la viscosidad del líquido, la tensión interfasial y la velocidad, como se verá en más detalle en el capítulo V.

Recubrimiento por rendija o *Slot coating* : se deposita el líquido sobre la superficie sólida y se hace pasar ésta a través de una rendija fija que genera el afinamiento de la película al espesor deseado.

Recubrimiento por pendiente o *Slide coating*: el líquido emerge de una rendija y por gravedad fluye por una pendiente hacia un punto en que cruza un pequeño espacio hacia la superficie sólida en movimiento.

Recubrimiento en cortina o *Curtain coating*: se deja caer una cortina de líquido sobre la superficie sólida en movimiento, se ajusta independientemente el caudal de líquido y la velocidad del sólido, con lo que se consigue una mayor velocidad de recubrimiento.

Recubrimiento por cuchillo o *Knife and blade coating*: es similar al recubrimiento por rendija, pero la rendija no corta la trayectoria en un punto sino que acompaña al líquido formando un canal que se va angostando hasta su salida.

Recubrimiento por rodillos o *Roll coating*: dos o más rodillos giran en contrarrotación para depositar la película sobre un sustrato continuo. Existen múltiples configuraciones, por ejemplo, un rodillo rotante levanta el líquido de un reservorio y lo aplica sobre el sustrato que es arrastrado por el otro rodillo en contrarrotación con respecto al primero, el líquido sobrante vuelve a caer sobre el reservorio para su aprovechamiento.

En todos estos procesos aparecen efectos que limitan la velocidad máxima con que se puede efectuar el recubrimiento y generan defectos en la película cobertora. Los más importantes son la inestabilidad de la línea de contacto con la consecuente aparición de defectos en forma de cintas, y la entrada de aire que se manifiesta en la aparición de burbujas en el seno de la película líquida.

Otro proceso menos conocido consiste en cubrir el sólido con una capa líquida de espesor mayor que el requerido y luego disminuir la cantidad de líquido por succión o por elevación del sólido. Una variante de este método, que se describe en el capítulo IV, es el que se emplea en el presente trabajo para el estudio del demojado de películas sobre sustratos planos.

Cuando se quiere recubrir una superficie cilíndrica (fibras, varillas, tubos, caños, etc.) los métodos más empleados son variantes del de inmersión ya descripto. Sin embargo, para diversas aplicaciones es necesario recubrir tubos o caños sólo interiormente, como por ejemplo para aplicaciones médicas (tubos capilares, sondas, conductos del cuerpo humano). En ese caso, la técnica más habitual es desplazar una columna del líquido por el interior del tubo cilíndrico. Si el flujo es suficiente, la línea de contacto se retrasa respecto al volumen de la columna generando una película líquida de espesor constante determinado por la velocidad de la columna, la viscosidad y la tensión interfasial. Este es el método empleado en la presente tesis para fabricar películas líquidas y estudiar el fenómeno del demojado en geometría cilíndrica. En el capítulo V se describe en detalle la técnica experimental.

I 5 2 Criterio de estabilidad de películas líquidas

Una vez fabricada la película líquida, la pregunta es si permanecerá estable o será inestable y se romperá espontáneamente en gotas. Para hallar el criterio de estabilidad se debe estudiar la energía libre del sistema. Consideremos un sólido de área A_T con una zona de área A recubierta por una película líquida de espesor uniforme e . La energía libre F del sistema se puede escribir [12]:

$$F(e) = (\gamma_{sl} + \gamma + P_m(e) + 1/2 \rho g e^2) A + (A_T - A) \gamma_{so} \quad \text{I 11}$$

donde $\gamma_{so} = \gamma_{s2}$, $P_m(e)$ da cuenta de las interacciones moleculares y $1/2 \rho g e^2$ de los efectos gravitatorios.

Analicemos el rango de validez de los términos de la ecuación I 11. Si el espesor tiende a cero, $F(e)$ debe tender a $F(e) = A_T \gamma_{so}$ con lo que:

$$P_m(0) = \gamma_{so} - (\gamma_{sl} + \gamma) = S$$

Si $0 < e < 10$ nm, los efectos gravitatorios son despreciables mientras que los moleculares de largo y corto alcance juegan un rol importante.

Respecto de las interacciones de largo alcance, son esencialmente interacciones de Van der Waals (dipolo-dipolo) a las que, en el caso de soluciones iónicas, se les suman las interacciones electrostáticas. Cuando no es este el caso, $P_m(e)$ puede escribirse como:

$$P_m(e) = -A_{11}/12 \pi e^2$$

donde A_{11} es la constante de Hamaker del sistema, 'proporcional a la diferencia de polarizabilidad de ambos medios, por lo que puede ser positiva o negativa.

Las interacciones de corto alcance se hacen preponderantes para películas con espesor del orden del diámetro molecular. Son de diverso origen: repulsión del tipo esfera rígida, ligaduras hidrógeno, efectos estructurales de orientación y solvatación y contrariamente a lo que ocurre con las fuerzas de largo alcance, no se dispone de una descripción general de dichas fuerzas.

Si el espesor de la película está comprendido entre 10 nm y 1 μ m, pueden despreciarse tanto los efectos gravitatorios como los moleculares: la energía del sistema será la correspondiente a las contribuciones independientes de las interfases:

$$F(e) = (A_T - A) \gamma_{so} + A (\gamma_{sl} + \gamma)$$

Finalmente, si $e > 1 \mu$ m:

$$F(e) = (A_T - A) \gamma_{so} + A (\gamma_{sl} + \gamma + 1/2 \rho g e^2)$$

Una forma general para estudiar la coexistencia de una película líquida con una zona de superficie sólida seca es escribir la ecuación I 11 como:

$$F(e) = (P(e) - S) (\Omega/c) + \gamma_{so} A_T \quad \text{I 12}$$

donde Ω es el volumen de la gota y por lo tanto, $A \approx \Omega/e$. De acuerdo al espesor de la película será:

$$\begin{aligned} P(e) &= P_m(e) & 0 < e < 10 \text{ nm}; \\ P(e) &= 0 & 10 \text{ nm} < e < 1 \text{ } \mu\text{m} \\ P(e) &= P_g(e) = 1/2 \rho g e^2 & e > 1 \text{ } \mu\text{m}. \end{aligned}$$

La condición de equilibrio se obtiene minimizando $F(e)$ respecto de e , para una gota de volumen constante, $\left. \frac{dF(e)}{de} \right|_{\Omega} = 0$, lo que implica:

$$P(e) = S + \left. \frac{dP(e)}{de} \right|_{\Omega} e \quad \text{I 13}$$

Conocida la función $P(e)$ y teniendo en cuenta la ecuación I 13, el sistema se puede resolver gráficamente.

Películas microscópicas

Para el rango de espesores en que predominan las fuerzas intermoleculares y considerando sólo interacciones de Van der Waals, se tiene:

$$\begin{aligned} P(0) &= S \\ P(e) &= P_m(e) = -A_H/12 \pi e^2 \end{aligned}$$

para e mayor que algunos diámetros moleculares.

Como S y A_H son constantes independientes entre sí, la forma de $P(e)$ dependerá del signo de cada una de ellas.

Si $S > 0$ (mojado total) y $A_H > 0$ (caso más frecuente de superficies de alta energía) la forma de $P(e)$ se esquematiza en la fig I 8a. En la misma figura se ha trazado la recta dada por la ecuación I 13. Se ve que existe un espesor umbral e_c (de algunos Å). En este caso una gota

se esparcirá espontáneamente hasta formar un panqueque de espesor e_c [19, 13]. Si se fuerza a que una película adopte un espesor menor que e_c , ésta será inestable y se romperá espontáneamente en una multitud de gotas microscópicas formando un arreglo poligonal. Este régimen, estudiado por Reiter [20], ha sido llamado descomposición espinodal. Un ejemplo es lo que ocurre cuando se esparce alcohol sobre una transparencia: el alcohol se evapora dejando una película de agua microscópica que se fragmenta espontáneamente.

Si $S < 0$ (mojado parcial) y $A_{II} < 0$ (superficies de baja energía), la figura I 8b muestra que no existe un espesor nanoscópico de equilibrio.

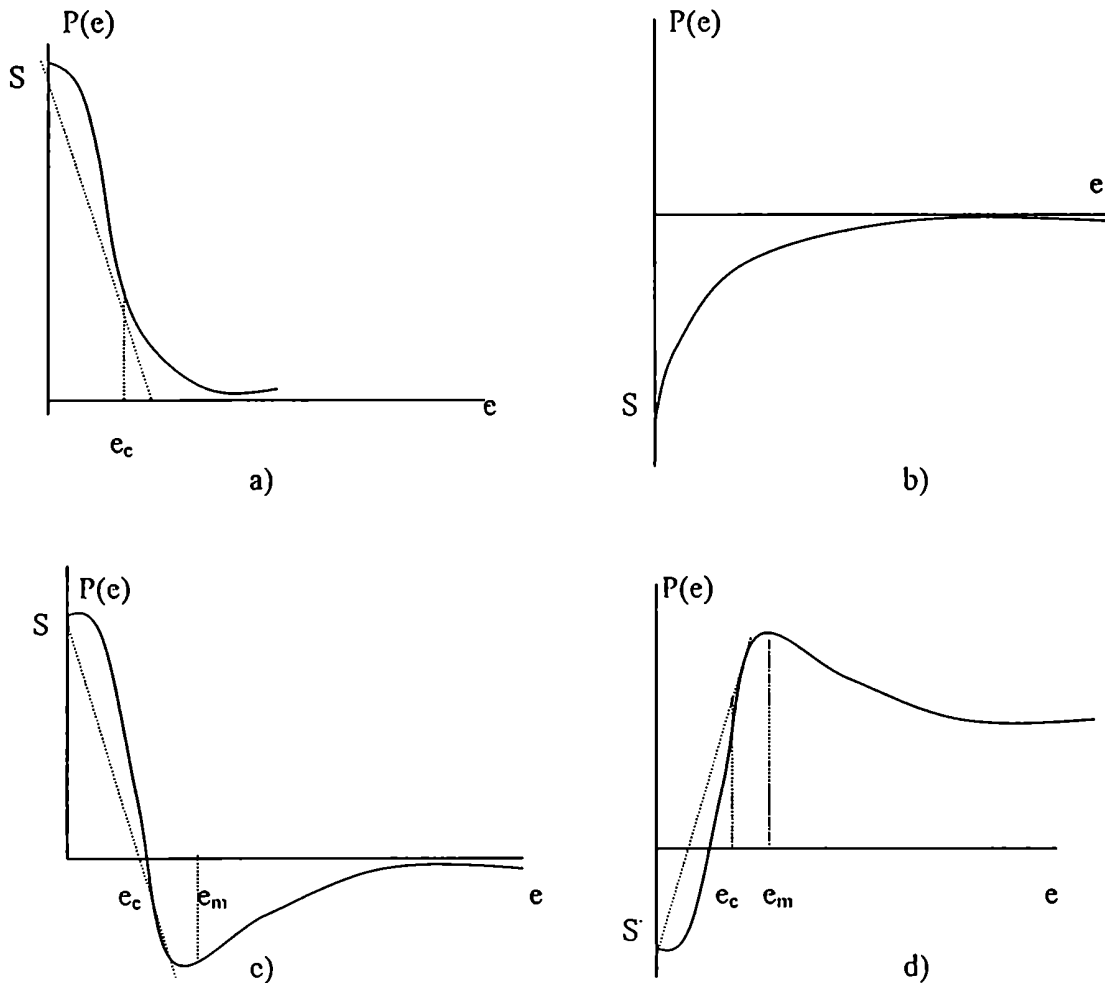


Figura I 8: Resumen de los cuatro casos de mojado: a) mojado total, $S > 0$, $A_{II} > 0$, b) mojado parcial, $S < 0$, $A_{II} < 0$ y c) mojado pseudo parcial $S > 0$, $A_{II} < 0$ y d) $S < 0$, $A_{II} > 0$.

Las figuras I 8 c y d muestran $P(e)$ y la recta dada por la ecuación I.13 para los casos $S > 0$, $A_H < 0$ y $S < 0$, $A_H > 0$, respectivamente. En ambas situaciones, una gota pequeña se esparcirá hasta $e = e_c$ y si la gota tiene volumen suficiente cubrirá toda la superficie con una película de espesor $e = e_m$. Esta situación se conoce con el nombre de mojado pseudoparcial. En estos casos, si se fuerza a la película a adoptar un espesor menor que e_c ocurrirá la descomposición espinodal ya descripta [16].

Panqueque gravitatorio

Como se dijo, para espesores mayores al micrón, $P(e) = P_g(e) = 1/2 \rho g e^2$ y la resolución gráfica planteada en la sección anterior se muestra en las figuras I 9 a y b para $S > 0$ y $S < 0$ respectivamente.

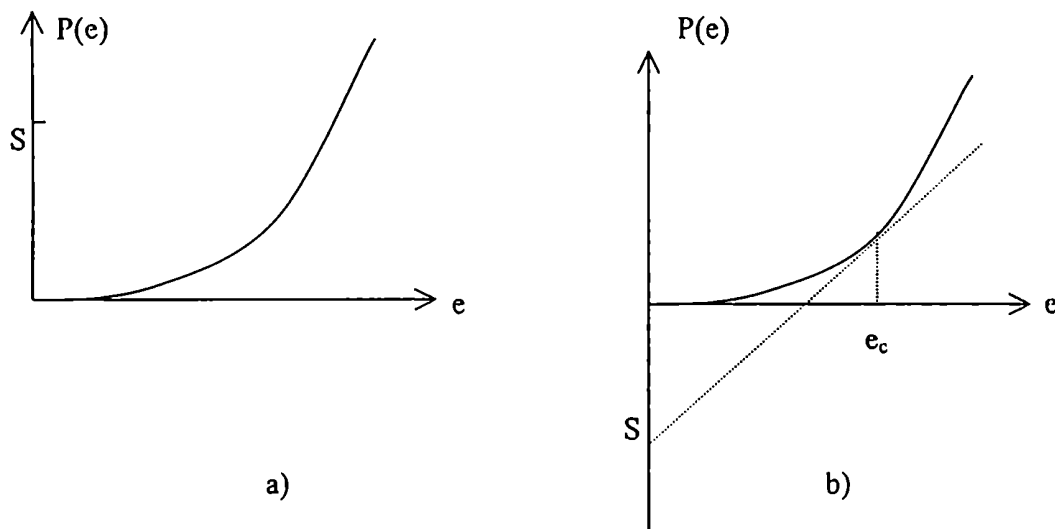


Figura I 9: a) $S > 0$ (mojado total) no existe panqueque gravitatorio, b) $S < 0$ (mojado parcial) el panqueque tiene espesor e_c .

Cuando $S > 0$ (mojado total) no existe un espesor de equilibrio mientras que si $S < 0$, e_c está determinado. Nótese que para este rango de espesores la ecuación I 13 lleva a:

$$e_c = \sqrt{\frac{2(-S)}{\rho g}}$$

Efectivamente, si $S > 0$ la ecuación I 14 no da solución indicando que la gota continuará esparciéndose hasta espesores menores al micrón y, por lo tanto, comienzan a intervenir las fuerzas moleculares.

Por el contrario, si $S < 0$ (mojado parcial) la ecuación I 14 indica que una gota depositada sobre una superficie sólida, se esparcirá hasta formar un panqueque gravitatorio de espesor:

$$e_c = 2\kappa^{-1} \sin\left(\frac{\theta_c}{2}\right) \quad \text{I 15}$$

Si se fabrica una película con $e < e_c$, ésta será metastable, se retraerá o demojará hasta alcanzar el espesor $e = e_c$. Si por algún mecanismo se “ancla” el perímetro de la película, impidiéndole demojar y se genera un agujero “seco” en la misma (por ejemplo soplando) se observa que el radio de la zona seca crece con el tiempo.

La dinámica del demojado en este regimen, conocido como “demojado por nucleación”, fue investigada inicialmente por Redon [23] en películas planas y es, precisamente, el objetivo central de esta tesis por lo que aquí no nos extenderemos más sobre el mismo y lo retomaremos en el capítulo IV una vez que hayamos expuesto, en los capítulos II y III los conceptos necesarios.

En el capítulo II se aborda la problemática de las superficies reales y como éstas modifican las definiciones dadas en el presente capítulo, en particular el concepto de ángulo de contacto estático. Se presentan, además, los sistemas (sólidos y fluidos) utilizados en este trabajo y las experiencias destinadas a caracterizarlos.

En el capítulo III se introducen las ideas básicas vinculadas al movimiento de una interfase, los antecedentes teóricos y experimentales que muestran que el ángulo de contacto varía con la velocidad de la interfase y las experiencias realizadas con el objetivo de determinar esa variación en nuestros sistemas.

Capítulo II

Angulo de contacto estático en superficies reales

Introducción

En el Capítulo I se definió el ángulo de contacto estático para el caso en el que un fluido moje parcialmente una superficie sólida ideal. También se presentaron y discutieron las relaciones entre θ_e y los valores de las tres tensiones interfasiales del sistema. La primera parte del presente capítulo está dedicada a describir el comportamiento del ángulo de contacto estático en superficies reales.

Es inevitable que las superficies reales sean imperfectas y que por lo tanto presenten heterogeneidades en sus propiedades físico-químicas. En este caso, θ_e no es único como lo expresa la ley de Young (ecuación I 8), sino que existe un intervalo de valores para el cual la línea de triple contacto (LTC) permanece en reposo.

A este fenómeno se lo conoce como histéresis del ángulo de contacto y se pone de manifiesto, por ejemplo, cuando se deposita una gota pequeña sobre una superficie horizontal y luego se le agrega o se le quita líquido muy lentamente. Si la superficie es ideal, la línea de contacto comenzará a moverse inmediatamente y la gota conservará la forma de un casquete esférico aunque el ángulo de contacto dependerá de la velocidad de avance. Si la superficie es real, la LTC permanece en reposo mientras el ángulo de contacto aumenta (si se agrega líquido) o disminuye (si se quita). Recién cuando θ alcanza un valor llamado ángulo de avance: $\theta_a > \theta_e$, la LTC avanza o cuando θ disminuye hasta un valor llamado ángulo de retroceso: $\theta_r < \theta_e$, la LTC retrocede.

El mismo efecto se observa si se deposita una gota en una superficie horizontal que luego se inclina lentamente. Antes de comenzar a moverse, la gota se deforma presentando un ángulo de contacto mayor en la zona anterior que en la posterior.

Todas las superficies reales presentan histéresis, pero su magnitud ($\theta_a - \theta_r$) depende no sólo de la superficie sólida sino también de los fluidos con los que está en contacto y puede ser tan pequeña como del orden del grado o tan alta como de varias decenas de grados.

Un primer paso ineludible a la hora de estudiar experimentalmente procesos que involucren fenómenos de mojado es, entonces, caracterizar los materiales con los que se trabaja. En la segunda parte del capítulo se describen los materiales (sólidos y fluidos)

utilizados en este trabajo, las técnicas experimentales empleadas para determinar θ_n y θ_r de cada sistema y los resultados obtenidos.

II 1 Histéresis del ángulo de contacto

Las experiencias de mojado y demojado de superficies sólidas son muy sensibles a la existencia de inhomogeneidades tanto físicas como químicas de la superficie sólida y a la presencia de contaminantes químicos en los líquidos. Si bien un líquido puede ser purificado mediante destilaciones sucesivas, las imperfecciones sobre superficies sólidas son extremadamente complicadas de eliminar. Las inhomogeneidades que se pueden encontrar en las superficies sólidas son de varios tipos:

- Contaminantes macroscópicos. Algunos ejemplos son las partículas de polvo y las microgotas que, en suspensión en el aire, se depositan sobre la superficie sólida. Estos contaminantes son los más sencillos de eliminar.

- Rugosidad de la superficie. Todas las superficies reales tienen algún tipo de irregularidad en la topografía de su superficie. Aún las ultra lisas presentan rugosidad a nivel molecular (de algunos Å), sin embargo, lo habitual es que la rugosidad sea del orden del micrón. En la literatura se reportan experiencias realizadas sobre superficies ultra lisas: pastillas de monocristal de silicio recubiertas por una monocapa de óxido para las cuales la rugosidad se reduce a unos pocos Å [18] o superficies obtenidas por clivaje de un sólido cristalino [19]. Sin embargo, estas superficies son de muy alta energía y por lo tanto muy fácilmente contaminables desde el punto de vista químico por lo que las experiencias se deben realizar en vacío o en ambiente ultra controlado. Para disminuir la energía de dichas superficies y minimizar así la posibilidad de polución, se deposita una monocapa de moléculas que tienen una zona polar (que se ancla en la superficie sólida) y una larga cola no polar. El más empleado de dichos procesos es el silanizado [20]: se cubre el sólido con una solución de moléculas de octadeciltriclorosilano (OTS) en un líquido volátil y mojante a la superficie. Se evapora el solvente lentamente para que las moléculas del soluto se adsorban de manera ordenada sobre la superficie sólida. Se consigue de esta manera reducir la histéresis a menos de 2°.

➤ Inhomogeneidades químicas. Pueden deberse a la composición misma del sustrato sólido, a procesos en su fabricación o a la adsorción de moléculas del medio ambiente (durante el experimento y/o durante su fabricación y limpieza).

II 1 1 Antecedentes teóricos y experimentales

Numerosos trabajos teóricos se han avocado a la tarea de obtener una expresión que relacione las propiedades fisicoquímicas promediadas del sistema con los ángulos de contacto de avance y retroceso de las superficies con inhomogeneidades físicas o químicas. Aquí se realiza un resumen de las ideas y resultados más importantes.

Inicialmente se atribuyó la histéresis de ángulo de contacto a la rugosidad de la superficie sólida. Varios autores [21-23] en 1948 y Good [24, 25] más recientemente, desarrollaron la idea de caracterizar la rugosidad de una superficie mediante el coeficiente r definido como la razón entre el área real de contacto sólido-líquido y la aparente (o proyectada). Este coeficiente es el mismo para el área sólido-vapor y por lo tanto en la ecuación de Young se escribe

$$\cos \theta_{\text{aparente}} = r \cos \theta_{\text{verdadero}} \quad \text{II 1}$$

Pero como ya se dijo, además de rugosidad, una superficie sólida puede presentar inhomogeneidades químicas. Un ejemplo lo constituyen las superficies compuestas, es decir, las que están constituídas por pequeños parches de diferente naturaleza química. Si se puede suponer que las propiedades fisicoquímicas macroscópicas se obtienen de promediar los efectos de las inhomogeneidades, para el caso en que el sólido presenta dos clases de parches ocupando fracciones f_1 y f_2 de la superficie, se obtiene:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \text{II 2}$$

donde θ_1 y θ_2 son los ángulos estáticos de cada una de las zonas.

Cassie y Baxter [26] hicieron notar que si el ángulo de contacto es grande y la superficie es suficientemente rugosa, el líquido puede atrapar aire en su avance (como se muestra en la figura II 1) de manera que, de hecho, se trata de una superficie compuesta para

la cual $\cos \theta_2 = -1$ ya que la tensión entre el sólido 2 y el vapor (γ_{s2v}) es, en realidad, la tensión vapor-vapor que es cero. Además, la tensión sólido 2 con la fase 1 (γ_{s2l}) es directamente la tensión sólido-vapor (γ_{sv}) de forma tal que

$$\cos \theta_2 = (\gamma_{s2v} - \gamma_{s2l}) / \gamma_{lv} = -1$$

por lo que la ecuación II 2 queda:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad \text{II 3}$$

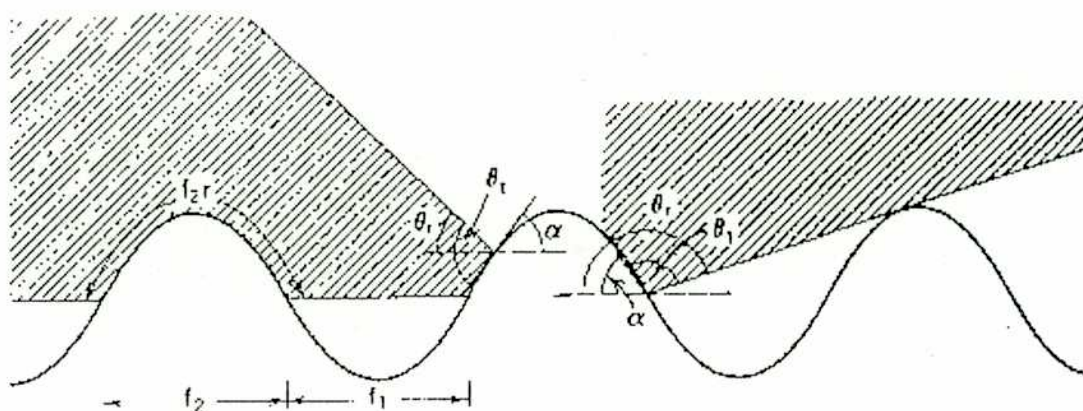


Figura II 1: Borde de una gota sobre una superficie rugosa.

Wenzel [21], Baxter y Cassie [26, 27], Dettre y Johnson [28, 29] y Drelich y Miller [30] encontraron que el ángulo de contacto aparente varía con f_2 aproximadamente como en la ecuación II 2. En los tres primeros trabajos emplearon gotas de agua sobre telas, superficies de metal cubiertas con parafina y superficies poliméricas tratadas térmicamente para cambiar su rugosidad. Drelich y Miller, por su parte, utilizaron gotas de diferentes líquidos sobre superficies sólidas tan distintas como cuarzo, oro y polietileno.

Un ejemplo de los resultados obtenidos por Dettre y Johnson [28] trabajando con agua sobre una superficie de politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón) se presentan en la figura II 2.

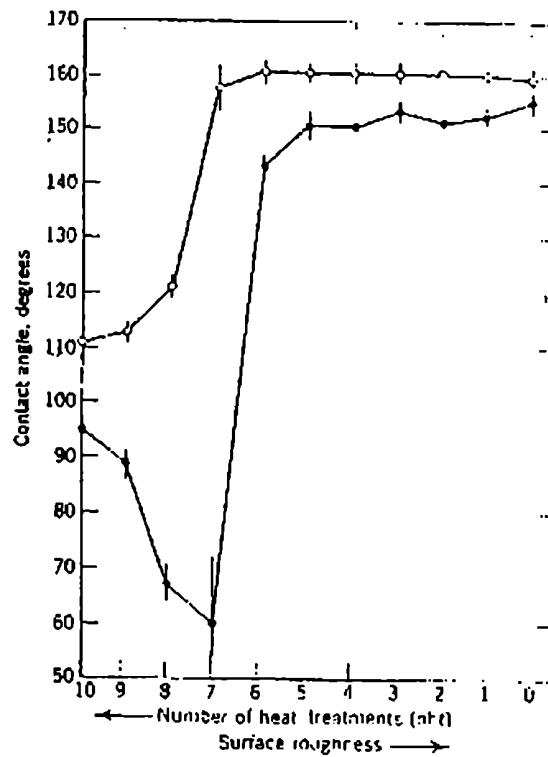


Figura II 2: Angulo de contacto de gotas de agua sobre una superficie compuesta de cera y TFE-metanol en función del número de tratamientos térmicos realizados sobre la superficie: círculos vacíos, ángulo de avance; círculos llenos, ángulo de retroceso [28].

Nótese que un aumento en la rugosidad de la superficie produce un descenso en el coseno del ángulo de avance, tal como predice la ecuación II 2. Sin embargo, el ángulo de retroceso tiene un comportamiento diferente: experimenta un abrupto salto cuando la superficie se vuelve compuesta debido al atrapamiento de aire.

Marmur [31] hace especial hincapié en que las ecuaciones II 1 a II 3 no son rigurosas en absoluto. No queda claro, por ejemplo, si para una superficie compuesta lo que hay que promediar es $\cos \theta$ (como en las ecuaciones que se presentaron), θ o cualquier otra función de θ . Además, señala que el parámetro r no permite caracterizar unívocamente la rugosidad de una superficie, ya que a igual valor de r la rugosidad puede diferir geométricamente (líneas paralelas o puntos, por ejemplo) y el comportamiento resulta completamente diferente.

En cuanto al estudio sobre cómo la estructura espacial de los defectos que forman una superficie sólida heterogénea influyen en la histéresis del ángulo de contacto, se presentan dos

ejemplos. En el primero se ponen de manifiesto la influencia del tamaño de las heterogeneidades, mientras que en el segundo se enfoca la atención sobre la distribución de las mismas.

Bayralini y Mason [32] emplearon fibras cilíndricas en las que se practicaron ranuras en forma de diente de sierra. Encontraron que cuando la distancia entre las ranuras es pequeña (del orden del micrón), la línea de contacto sigue perfectamente la topología de la superficie, por el contrario, cuando la distancia es más importante (del orden de 80 μm) la LTC avanza dando importantes saltos, siguiendo un movimiento como el descrito por otros autores [33] llamado de *stick-slip*.

Di Meglio y Quéré [34] estudiaron la influencia de la densidad de defectos macroscópicos sobre la histéresis del ángulo de contacto empleando transparencias para retroproyector sobre las que depositaron defectos de tamaño controlado y del orden de la longitud capilar (milimétricos). Encontraron dos regímenes: defectos diluidos (densidad menor a la inversa del cuadrado de la longitud capilar) en el cual la magnitud de la histéresis ($\theta_a - \theta_r$) escala linealmente con la densidad y defectos densos, en el que los defectos interactúan y el comportamiento deja de ser lineal.

Los diversos enfoques que se han empleado para estudiar el fenómeno de la histéresis del ángulo de contacto hace prever que se trata de un fenómeno muy difícil de modelar teóricamente y aún de realizar un estudio experimental global y sistemático.

Una forma muy empleada para estudiarlo es a través del efecto que produce sobre el ángulo de contacto el tamaño de una gota líquida (o una burbuja gaseosa inmersa en un baño líquido) al ser depositada sobre una superficie sólida heterogénea. Este tema ha sido campo de un estudio amplio y sistemático tanto desde el punto de vista experimental como teórico y hasta numérico. A pesar de ello, en los últimos tiempos ha llevado a grandes controversias de las que nos ocupamos a continuación.

Se ha comprobado experimentalmente [35-48], que el ángulo de contacto varía notablemente con el radio de la gota líquida que se deposita sobre la superficie sólida cuando su radio es menor que 1 cm. Hasta no hace mucho tiempo, el fenómeno se interpretaba como provocado por la “tensión de línea” [35, 41, 43, 44, 49, 50, 51]. Se sabe que las interacciones

moleculares de las tres fases en la vecindad de la línea de contacto afecta al valor del ángulo de contacto modificando la ecuación de Young [52-54]. Una aproximación simple postula la existencia de una tensión de línea [49,50] que depende solamente de las propiedades fisicoquímicas de las tres fases y es independiente de la geometría, es decir, del volumen de la gota, de la tortuosidad de la línea y del ángulo de contacto. En ese caso, la ecuación de Young se reemplaza por la siguiente:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta + \frac{\tau}{r} \quad \text{II 4}$$

donde τ es la tensión de línea y r el radio local de curvatura de la línea de contacto.

Experimentalmente se encuentran valores de τ (calculados a través de la ecuación II 4) tan dispares como:

entre 10^{-5} y 10^{-6} N [35, 41, 43, 48,55]

10^{-8} N [56,57]

entre 10^{-9} y 10^{-12} N [58-61]

Sin embargo, los valores teóricos de τ están entre 10^{-12} y 10^{-10} N [62-65]. Esta enorme diferencia de 5 órdenes de magnitud, ha sido explicada satisfactoriamente sólo recientemente.

Good y Koo [66] propusieron que las grandes variaciones del ángulo de contacto con el volumen de la gota se pueden atribuir a las inhomogeneidades en la superficie sólida sugiriendo que la línea de contacto puede tener una forma tortuosa debido a la presencia de parches locales de diversa polaridad. Midiendo los ángulos de avance y retroceso de agua, etilenglicol y decano sobre teflon y de agua sobre polimetilmetaacrilato (PMMA) encontraron que el ángulo de retroceso está mucho más influenciado que el de avance por las heterogeneidades en la superficie sólida. Drelich y colaboradores, por su parte, demostraron experimentalmente las suposiciones de Good y Koo para superficies de cuarzo metilado [47,57].

Los trabajos numéricos de Marmur [31, 67-70] y colaboradores realizados sobre superficies lisas y periódicamente heterogéneas en 2D y 3D, demostraron que si bien los valores de las barreras energéticas entre estados de equilibrio metastables (ideas

introducidas por Johnson y Dettre [28] para comprender la histéresis del ángulo de contacto) resulta casi independientes del tamaño de la gota, la densidad de estados de equilibrio metastables permitidos es muy sensible al volumen de la gota. De esta manera mostraron cómo el ángulo de contacto (perteneciente a una energía de barrera determinada) puede depender del tamaño de la gota sin tener que acudir al artificio de aumentar en 5 órdenes de magnitud el valor de la tensión de línea.

Apoyando esta posición teórica Drelich y colaboradores [71] mostraron que no se aprecian cambios en el ángulo de contacto en gotas de radios de entre 1 y 7 mm cuando las superficies sólidas están bien preparadas, es decir: cuando resultan lisas y homogéneas. Concluyen que sólo en estos casos resulta posible medir valores de τ del orden de los calculados teóricamente.

Es interesante destacar que los mismos autores encuentran que cuando se trabaja con superficies heterogéneas y rugosas, los procesos en que se miden ángulos de retroceso resultan mucho más sensibles a las impurezas presentes en el sistema que aquellos en los que se mide ángulos de avance, como ya había sido señalado por Good [66]. Como se verá en la sección II 3 2, esta observación también es válida para este trabajo.

Recordamos que el objetivo de esta tesis es investigar la dinámica del demojado de películas planas y cilíndricas sobre superficies reales. El ángulo de contacto estático que presentan los fluidos que se van a utilizar con el sólido elegido es un dato clave del problema por lo que determinarlo con la mayor precisión posible resulta un paso esencial.

Lo que sigue del capítulo se dedicará, entonces a describir los materiales elegidos, enumerar sus propiedades fisicoquímicas, presentar el método desarrollado para medir los ángulos de avance y de retroceso y los resultados obtenidos.

II 2 Elección de los materiales

II 2 1 Superficie sólida

De la discusión anterior surge que para obtener resultados repetitivos en experiencias de mojado o demojado es necesario que las superficies sólidas estén libres de impurezas, para lo cual se recurre en general a tratamientos de limpieza [72, 73, 74] y/o a recubrimientos superficiales con unas pocas capas moleculares ancladas sobre superficies de alta energía. Estos tratamientos, necesariamente minuciosos, son de difícil aplicación sobre la superficie interna de un tubo capilar, sobre todo, resulta complicado mantener un comportamiento fisicoquímico homogéneo en las longitudes de trabajo (típicamente de 10 cm).

Como el objetivo del presente trabajo es estudiar el demojado de películas líquidas sobre superficies planas y cilíndricas de iguales características, se decidió no recurrir al recubrimiento de la superficie sólida para otorgarle las propiedades de mojabilidad requeridas, sino buscar un material apropiado. Este debía poder adquirirse tanto en planchas como en tubos de diámetro del orden del mm y además ser transparente para poder visualizar la interfase en las experiencias en tubos capilares.

En cuanto a su mojabilidad se buscó que el material tuviera **mediana energía de superficie**. Esto es, que γ_{so} no fuera **muy baja** como en el teflon, las parafinas o las superficies silanizadas ($\gamma_{so} \sim 20 \text{ dyn/cm}$) ni **demasiado alta** como los metales y el vidrio ($\gamma_{so} > 70 \text{ dyn/cm}$).

La primera condición nos permitiría tener altas energías de activación sobre los sitios de adsorción y así conseguir que, durante el avance de la línea de triple contacto, la disipación molecular fuera mayor que la viscosa. Este punto quedará aclarado en el capítulo III.

El segundo requerimiento se debe a que los sólidos de alta energía resultan muy fáciles de polucionar y presentan, con la mayoría de los líquidos, ángulo de contacto estático cero o muy pequeño.

Un minucioso análisis de los materiales disponibles en tubos y en planchas llevó a elegir el Poli Vinil Cloruro (PVC). Se trata de un material transparente, de mediana energía ($\gamma_{so} = 39 \text{ dyn/cm}$ [10]) y económico. Esto último es crucial ya que posibilita descartar la

muestra una vez empleada y así obtener resultados reproducibles sin complicados procesos de limpieza.

Si bien en el mercado se consiguen tanto tubos capilares como planchas de PVC, en general están altamente contaminados debido a los procesos de fabricación. Por este motivo empleamos material descartable de uso médico. Para realizar experiencias en superficies cilíndricas, empleamos las sondas uretrales esterilizadas y selladas del laboratorio Rivero. Para obtener las superficies planas, solicitamos al mismo Laboratorio, planchas de PVC tratadas de idéntica manera.

La superficie de PVC a utilizar en una experiencia (ya sea plancha o tubo capilar) se enjuaga con agua destilada, luego se seca y finalmente se pone 48 hs en contacto con el líquido que formará la película. Como se muestra en la sección II 2 3, este es tiempo suficiente como para que las propiedades fisicoquímicas del sistema sean repetitivas.

Para medir el diámetro interno de los tubos capilares se introdujo una gota de agua en el interior del tubo y usando el mismo dispositivo de visualización que el empleado para medir los ángulos dinámicos (se describe en el capítulo III), se registraron imágenes de la gota en varios sectores del capilar. Se utilizó el mayor aumento posible pero de manera de observar al mismo tiempo ambas paredes internas del tubo. Luego, manteniendo el foco fijo, se capturó una escala graduada y calibrada, de $(500 \pm 1) \mu\text{m}$ entre divisiones, con lo que se calculó el diámetro medio.

El valor obtenido, así como su dispersión, se confirmó mediante un segundo método. Empleando una bomba de caudal constante se hizo avanzar una columna líquida en el interior del tubo capilar. Simultáneamente se registró la posición x de la interfase líquido-aire en función del tiempo. Conocidos el caudal aplicado y la velocidad de la interfase resultante para cada posición dentro del tubo $V(x)$, se obtuvo el área de flujo $A(x)$ y el diámetro $D(x)$.

Por ambos métodos se obtuvo: $\langle D \rangle = (2.05 \pm 0.05) \text{ mm}$

II 2 2 Fluidos

Las experiencias de demojado involucran un sólido y dos fluidos. Uno de ellos, el que forma la película cuyo demojado se estudiará, es siempre líquido y lo llamaremos de aquí en más fluido 1 (figura II 3). El segundo, al que llamaremos fluido 2, está por encima de la película en las experiencias en geometría plana y en el centro del tubo en las de geometría cilíndrica.

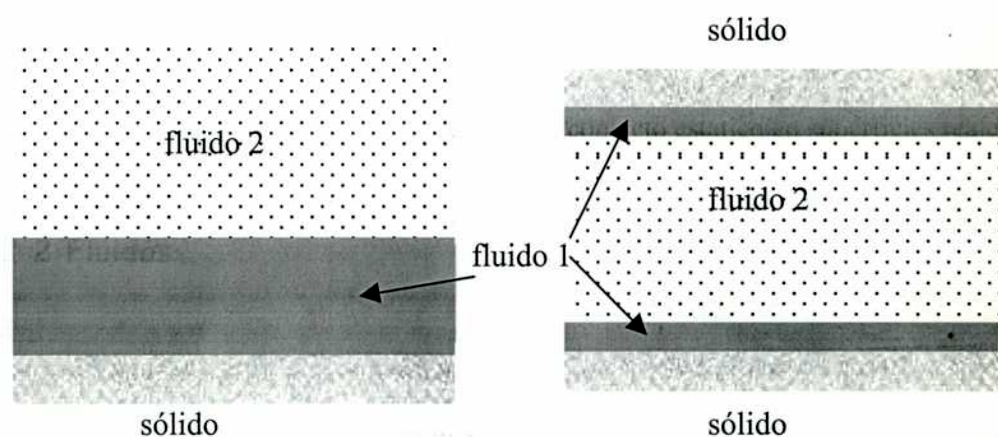


Figura II 3: Esquema de la distribución de los fluidos en a) geometría plana, b) geometría cilíndrica.

Como fluido 1 se utilizaron cinco líquidos diferentes: glicerol puro (Sintorgan para análisis), soluciones al 88% y 76% de glicerol en agua, agua pura de 18.2 MΩcm (destilada con un equipo Alpha Q) y di etilen glicol (Dorwin para análisis).

En la tabla II 1 se muestran las propiedades fisicoquímicas de los cinco líquidos. Las viscosidades se midieron con un viscosímetro de cilindro rotante Brookfield DV-II, en función de la temperatura (entre 18° y 27°C) utilizando un baño térmico frío-calor de Cole Parmer. Las tensiones interfaciales se determinaron con un tensiómetro de anillo Kruss K8.

Fluidos		μ_1 (20°C) cp ⁻¹	γ (20°C) dyn/cm	ρ g/cm ³
1	glicerol	1050	64.5	1.26
2	solución al 88% glicerol-agua	119	67	1.23
3	solución al 76% glicerol-agua	30	69	1.20
4	dietilen-glicol	30	48	1.08
5	agua	1	71.5	1
	error relativo (%)	1	0.5	0.5

Tabla II 1: Caracterización de los líquidos empleados en la formación de películas planas.

Los sistemas 1, 2, 3 y 5 presentan valores similares de γ , mientras que su viscosidad varía en 3 órdenes de magnitud, lo que permite variar los efectos viscosos sin modificar la influencia de los efectos capilares. Por otro lado, en los sistemas 3 y 4 los efectos viscosos resultan comparables mientras que varían los capilares.

En todas las experiencias en geometría plana se empleó aire como fluido 2. Cabe aclarar que el dispositivo experimental se diseñó de manera que, sin ninguna modificación, permite realizar experiencias en las que el fluido 2 sea un líquido inmiscible con el primero.

En geometría cilíndrica, en cambio, se realizaron experiencias de demojado de dos tipos: una primera serie en la cual el fluido 2 es aire y una segunda en la cual se utilizaron distintos aceites de siliconas (PoliDiMetilSiloxano - PDMS) de diferentes pesos moleculares, y por lo tanto viscosidades, fabricados por Dow Corning.

La tabla II 2 muestra los valores determinados en el laboratorio de las viscosidades, tensiones superficiales e interfaciales de los sistemas estudiados. Estas determinaciones fueron realizadas empleando los métodos y equipos ya mencionados

Fluido 1	Fluido 2	μ_1 cp	μ_2 cp	M μ_2/μ_1	γ dyn/cm
agua	PDMS 50	1	50	50	40
agua	PDMS 400	1	400	400	40
agua	PDMS 1000	1	1000	1000	40
soluc. agua-45% glic.	PDMS 400	10	400	40	38
soluc. agua-92% glic.	PDMS 400	200	400	2	30
soluc. agua- 95% glic.	PDMS 400	400	400	1	27
soluc. agua- 92% glic.	PDMS 50	200	50	0.25	30
error relat %		1	1		0.5

Tabla II 2: Caracterización de los pares de líquidos empleados en las experiencias de mojado líquido-líquido en geometría cilíndrica.

Nótese que se han explorado cocientes de viscosidades fluido 2 – fluido 1 ($M = \mu_2/\mu_1$) tal que $0.25 < M < 10^3$.

Teniendo en cuenta la ecuación I 14 y los valores de γ_{PDMS} (21 dyn/cm), γ_{agua}^d (21 dyn/cm) y $\gamma_{\text{glicerol}}^d$ (33 dyn/cm) [2] se pueden calcular los valores:

$$\gamma_{\text{PDMS-agua}} = 50 \text{ dyn/cm.}$$

$$\gamma_{\text{PDMS-glicerol}} = 32 \text{ dyn/cm}$$

los que presentan un buen acuerdo con los determinados experimentalmente expuestos en la tabla II 2. Además, los valores medidos siguen la tendencia general: cuanto mayor es el porcentaje de glicerol en la solución (mayor viscosidad), menor es la tensión interfasial con los PDMS.

II 2 3 Interacción líquido-sólido

Es sabido [3] que cuando se cubre un sólido con un líquido, las interacciones moleculares entre ambas fases modifican las propiedades de mojado del sistema. El resultado es que la tensión interfasial líquido-sólido, y en consecuencia el ángulo de contacto estático,

cambia con el tiempo hasta llegar a su valor de equilibrio. Por lo tanto, para obtener resultados experimentales repetitivos de cualquier magnitud vinculada a estas propiedades es necesario asegurarse que se ha alcanzado el equilibrio.

En nuestro sistema experimental, la forma más sencilla de determinar si el sistema sólido – líquido está en equilibrio es a través de la velocidad con que demoja una película: se mide esta velocidad variando el tiempo de contacto, previo al demojado, entre la superficie sólida y el líquido. Cuando la velocidad se hace independiente del tiempo de contacto, el sistema ha alcanzado el equilibrio. La técnica con la que se determinó la velocidad de demojado se explicará en el capítulo IV, aquí adelantamos sólo el resultado pertinente a este aspecto del problema.

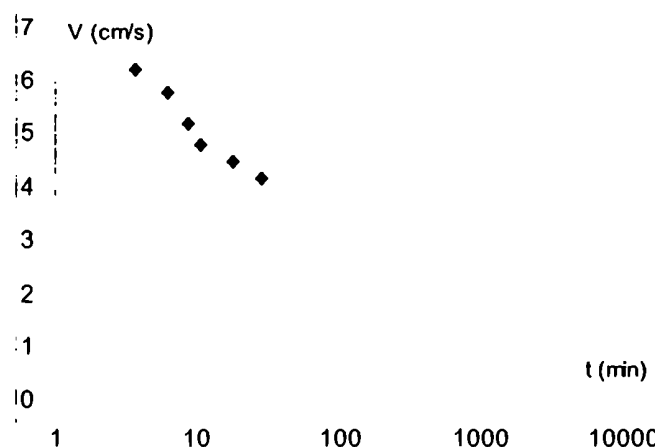


Figura II 4: Variación de la velocidad de demojado de películas de agua de 800 μm de espesor con el tiempo de contacto de la superficie sólida con el líquido, previo al demojado.

En la figura II 4 se muestra la variación de la velocidad de demojado de una película de agua con el tiempo durante el cual la superficie sólida se mantiene en contacto con el líquido. Se aprecia una caída abrupta inicial (hasta los 100 minutos, aproximadamente), y que luego V tiende a un valor asintótico de 2.7 cm/s con una variación del 10%. Esta variación está asociada a una disminución del ángulo de contacto estático de retroceso, como se verá en el capítulo IV. Efectivamente, el valor experimental obtenido con la técnica que se describe en la sección II 3 de este capítulo disminuye de 75° a 55° cuando el tiempo de contacto aumenta de unos minutos a varias horas.

En consecuencia, todas las experiencias que se describen a continuación se realizaron teniendo la precacución de, previamente, mantener el sólido en contacto con el líquido durante 48 hs.

II 3 Determinación de los ángulos de contacto estáticos. Geometría plana.

II 3 1 Evaluación de los métodos experimentales reportados en la bibliografía

Los métodos más habituales para determinar el ángulo de contacto estático en geometría plana son dos. El primero consiste en depositar sobre la superficie sólida gotas suficientemente pequeñas como para que se mantengan esféricas y mediante técnicas de visualización y tratamiento de imágenes, determinar el ángulo de contacto. En el segundo, se forma un panqueque gravitatorio, depositando una gota de gran tamaño, y se mide su espesor máximo e_c . Tal como se vió en el capítulo I (ecuación I 15), e_c cumple:

$$e_c = 2\kappa^{-1} \sin\left(\frac{\theta_c}{2}\right)$$

de donde se puede obtener θ_c .

El primer método se descartó ya que según se discutió en este capítulo, para sistemas con gran histéresis los ángulos de avance y retroceso de una gota líquida en contacto con una superficie sólida varían considerablemente con el volumen de la gota cuando el radio de ésta es menor que 1 cm. Esto hace inconveniente el uso de gotas pequeñas, y por lo tanto esféricas, para medir los ángulos de contacto en esos sistemas.

Respecto del segundo método, a la ecuación I 15 que vincula el espesor máximo de un panqueque gravitatorio con θ_c se llega suponiendo que el área cubierta por líquido puede aproximarse al cociente entre el volumen del panqueque y su espesor, es decir, cuando el panqueque puede considerarse cilíndrico. Para que esta aproximación sea válida el radio del

panqueque debe ser mayor que un cierto umbral que depende del sistema (fluido1-fluido2-sólido).

Como el dispositivo experimental diseñado no permite depositar gotas de radio mayor que 2.5 cm, se decidió verificar la validez de dicha ecuación para gotas de ese radio. Con ese fin, se utilizó el método que se describe a continuación.

El equilibrio entre las fuerzas gravitatoria y capilar (ley de Laplace) permite predecir el perfil $h(r)$ de una gota de gran tamaño [73]:

$$\kappa^2(h - h_0) = \frac{\frac{d^2h}{dr^2}}{\left(1 + \left(\frac{dh}{dr}\right)^2\right)^{3/2}} - \frac{\frac{dh}{dr}}{r\left(1 + \left(\frac{dh}{dr}\right)^2\right)^{3/2}} \quad \text{II 5}$$

donde h es la posición de la interfase, h_0 es su máximo valor, r es la coordenada radial y la influencia de la gravedad aparece en la longitud capilar (κ^{-1})

Se resolvió numéricamente esta ecuación para el caso de una gota de agua ($\gamma = 71.5$ dyn/cm, $\rho = 1$ gr/cm³) de radio $R = 2.5$ cm y ángulo estático variando entre $\theta_e = 30^\circ$ y $\theta_e = 89.5^\circ$. Se eligió este rango ya que experiencias cualitativas permitieron comprobar que el ángulo de retroceso era alrededor de 30° y el de avance, cercano a 90° . Obtenido el perfil del panqueque para cada valor de θ_e , se calculó el espesor máximo, h_0 y con este valor se determinó el ángulo estático que surge de la ecuación I 15.

Los resultados se muestran en la Tabla II 3. En la primera columna se ve el valor de θ_e propuesto para el perfil; en la segunda, el espesor máximo; en la tercera, el volumen de la gota y en la cuarta, el valor de θ_e calculado con la ecuación I 15 usando h_0 como valor de e_e .

Angulo propuesto (grados)	h_0 (mm)	Vol (mm ³)	Angulo calculado (grados)
30	0.132	2.14	28.3
40	0.175	2.85	37.8
50	0.216	3.55	47.1
60	0.256	4.23	56.6
70	0.294	4.91	65.9
80	0.330	5.57	75.4
89.5	0.362	6.19	84.2

Tabla II 3: Espesor máximo obtenido del perfil para cada valor de ángulo de contacto propuesto y ángulo de contacto dado por la ecuación I 15, para gotas de agua de 2.5 cm de radio.

Como se puede ver, la determinación del ángulo de contacto de avance a través del método del espesor del panqueque, llevaría a errores de hasta 5° en gotas de 2.5 cm de radio y aún mayores para gotas de menor tamaño.

En síntesis, ninguno de los métodos habituales para la determinación del ángulo de contacto estático resultaba apto para nuestras condiciones experimentales en geometría plana por lo que se desarrolló un método original que se describe en la sección siguiente.

II 3 2 Procedimiento Desarrollado

La idea básica del procedimiento desarrollado es depositar una gota de gran tamaño sobre la superficie sólida horizontal, agregarle (quitarle) muy lentamente líquido y cuando la LTC comienza a avanzar (retroceder) medir su volumen y su radio. Con estos valores se ajustan los parámetros necesarios para integrar numéricamente la ecuación diferencial II 5:

$$\kappa^2(h - h_0) = \left(\frac{d^2h}{dr^2} \right)^{1/2} - r \left(\frac{dh}{dr} \right)^{1/2}$$

que da el perfil de la gota. Como se verá enseguida, uno de esos parámetros es, precisamente el ángulo de contacto estático de avance (retroceso).

A continuación se describen el dispositivo y la técnica experimental, posteriormente se detalla el método de cálculo y luego se lo confirma mediante la comparación del perfil teórico con uno experimental obtenido por visualización, mostrándose que el acuerdo es excelente.

a) Dispositivo experimental

Se diseñó, construyó y puso a punto un dispositivo experimental para medir los ángulos de avance y retroceso de los sistemas a estudiar. Este mismo dispositivo es el que se emplea para estudiar la dinámica del demojado de películas líquidas planas sobre superficies de PVC.

La Figura II 5 muestra una fotografía del sistema experimental. El dispositivo en el cual se estira la plancha de PVC, que llamaremos vaso, se apoya sobre una mesa niveladora con la que se ajusta la horizontalidad. La mesa soporta un espejo a 45° lo que permite registrar la forma de la línea de contacto (vista superior) a través de una CCD dispuesta horizontalmente y conectada a una PC. A su vez, la mesa niveladora se apoya sobre una balanza Mettler PM 4000 de 0.01gr de precisión, que soporta una carga máxima de 4 kgr.



Figura II 5: Dispositivo experimental.

El vaso es un sistema de dos piezas metálicas roscadas que, mediante una arandela interna, tensan y ajustan la plancha de PVC, tal como se esquematiza en la Figura II 6. Se logra así una superficie plana, circular y de 6 cm de diámetro, alrededor de la cual se extiende una fosa de unos 5 mm de profundidad y de 1 cm de ancho.

Para armar el vaso la lámina de PVC y la grilla se montan sobre la arandela cónica y, como se muestra en la figura II 6b, se ajustan contra la pieza externa roscada. Finalmente, como se esquematiza en la figura II 6c, la pieza interna se rosca sobre la externa estirando y ajustando firmemente la lámina de PVC.

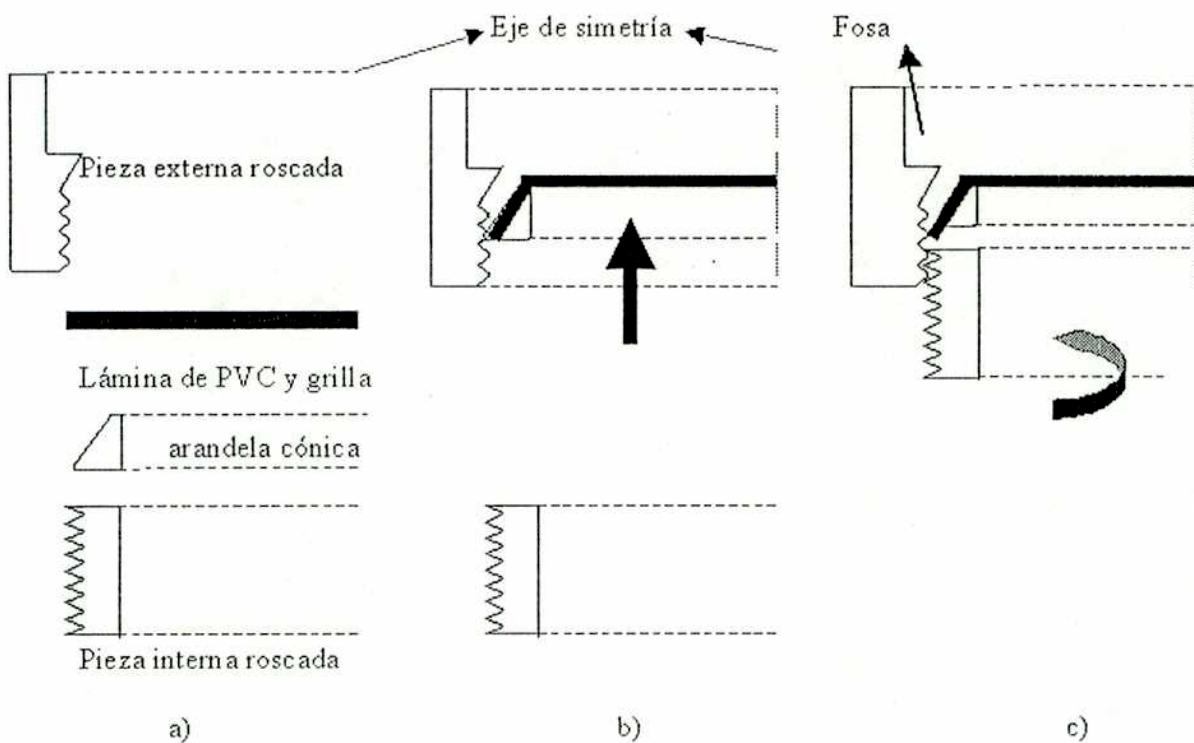


Figura II 6: Esquema del sistema de piezas roscadas que forman el vaso y secuencia para montar dicho dispositivo.

b) Técnica Experimental

La experiencia para medir los ángulos de contacto estáticos de avance y de retroceso de un líquido sobre el sustrato sólido se realiza según los siguientes pasos:

1.- Una vez armado el dispositivo, se llena la fosa del líquido elegido de tal manera que cubra la lámina de PVC, se dejan en contacto 48 hs y se extrae el líquido hasta que el sólido queda totalmente descubierto.

2- Se derrama líquido sobre el sustrato hasta que se forme una gota de un radio del orden del cm, bastante mayor que la longitud capilar, que es típicamente del orden de los 0.25 cm.

3- Con una jeringa de 1 ml se deposita líquido sobre la gota muy lentamente registrando el proceso con la cámara de video. Se archiva la imagen del momento en que la línea de contacto comienza a avanzar y se mide el peso.

4- Se determina el radio medio de la gota (R), midiendo el área de la imagen obtenida.

5- Con la masa y conociendo la densidad del líquido se determina el volumen de la gota (V).

6- Se utiliza el par de valores (R, V) para calcular el ángulo de contacto de avance con la ecuación II 5 y el método de cálculo que se describe a continuación

7- Se inserta la punta de la aguja de la jeringa en el interior de la gota y se aspira muy lentamente, quitándole líquido hasta que la línea de contacto comienza a retroceder. Se pesa la gota y se adquiere su imagen. Estas mediciones permiten conocer el ángulo estático de retroceso del sistema.

8- Se repiten los pasos 3 al 7 unas 3 ó 4 veces.

c) Método de cálculo del ángulo de contacto estático

Para integrar la ecuación II 5 es necesario imponerle las siguientes condiciones de borde:

$$h(R) = 0$$

$$h'(0) = \operatorname{tg} \theta_e$$

donde $h' = dh/dr$.

Además, sobre h_0 (espesor máximo de la gota) se sabe que:

$$h'(h_0) = 0$$

Se desarrolló un programa para Mathematica 2.2.2 que resuelve la ecuación II 5 con las condiciones mencionadas. El inconveniente principal que hubo que sortear es que el Mathematica 2.2.2 no prevé condiciones impuestas sobre dos contornos diferentes, lo que se solucionó con un planteo de tipo “disparo y retroalimentación”, que se detalla a continuación:

- 1- Se ingresa el valor de R medido.
- 2- Dentro de un primer lazo (pasos 2 a 7) se ingresa un valor para θ_e (inicialmente arbitrario).
- 3- Dentro de un segundo lazo anidado con el anterior (pasos 3 a 5) se ingresa un valor para h_0 (inicialmente, el valor obtenido de la ecuación I 15 para el ángulo estático del punto 2).
- 4- Se calcula y grafica el perfil $h(r)$ integrando numéricamente la ecuación II 5 entre $r = R$ (línea de contacto) y $r = 0$ (centro de la gota) y suponiendo axisimetría.
- 5- Si $h'(h_0)$ resulta positivo se disminuye h_0 , de lo contrario se lo aumenta hasta que de cero. Cuando se cumple esta condición, h_0 es el correcto para el valor de θ_e ingresado en el paso 2.

6- Se integra numéricamente el perfil $h(r)$ entre $r = R$ y $r = 0$ y suponiendo axisimetría, se obtiene así el volumen calculado de la gota (V_c).

7- Se compara el valor experimental de V con V_c : si $V < V_c$ se disminuye θ_c ; si $V > V_c$ se aumenta θ_c . Cuando $V = V_c$, dentro del error experimental (0.01 gr), se considera que el valor de θ_c ingresado en el paso 2 coincide con el valor experimental.

d) Comparación del perfil calculado con un perfil experimental.

Con el objetivo de comparar el perfil calculado con alguno experimental y así darle robustez al método de cálculo de θ_c descripto, se realizó una experiencia en la que se registró simultáneamente una vista lateral de la gota con una segunda cámara (Figura II 7).

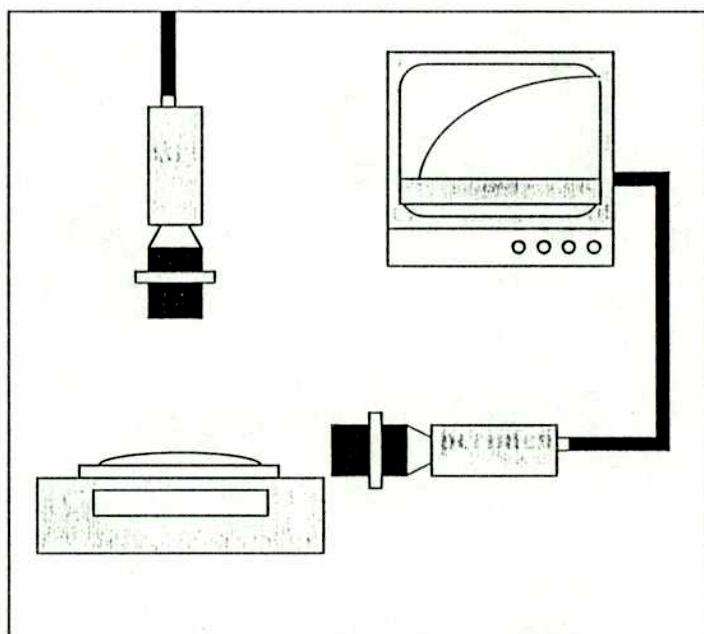


Figura II 7: Esquema del dispositivo experimental empleado para obtener el perfil de la gota.

Para obtener una sección representativa del perfil fue necesario “pegar” tres imágenes realizando un corrimiento horizontal. En la Figura II 8 se muestra el resultado.

Esta imagen se binarizó y se obtuvieron los puntos que definen el perfil experimental. En la Figura II 9 se compara este perfil con el calculado a partir de la ecuación II 5 y se ve que la concordancia es muy buena.

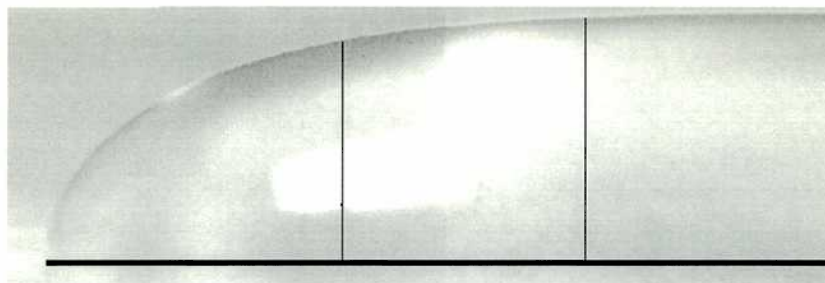


Figura II 8: Imágenes ensambladas del perfil experimental de la gota.

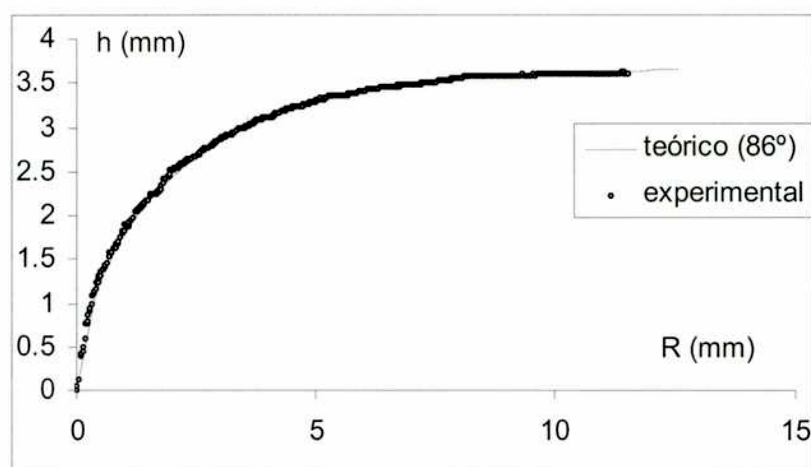


Figura II 9: Comparación de los perfiles experimental y calculado de una gota de agua.

Finalmente, con el perfil experimental se calculó el volumen de la gota (suponiendo simetría azimutal) y se encontró que el valor concordaba con el medido experimentalmente dentro de un error de 0.02 gr.

II 3 2 Resultados experimentales

Con el método descrito se determinaron los ángulos de contacto de avance y de retroceso en todos los sistemas estudiados en geometría plana. Antes de dar los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas se muestran, a modo de ejemplo, imágenes típicas del proceso.

La figura II 10 corresponde a la etapa en que se inyecta líquido en la gota para determinar el ángulo de avance.

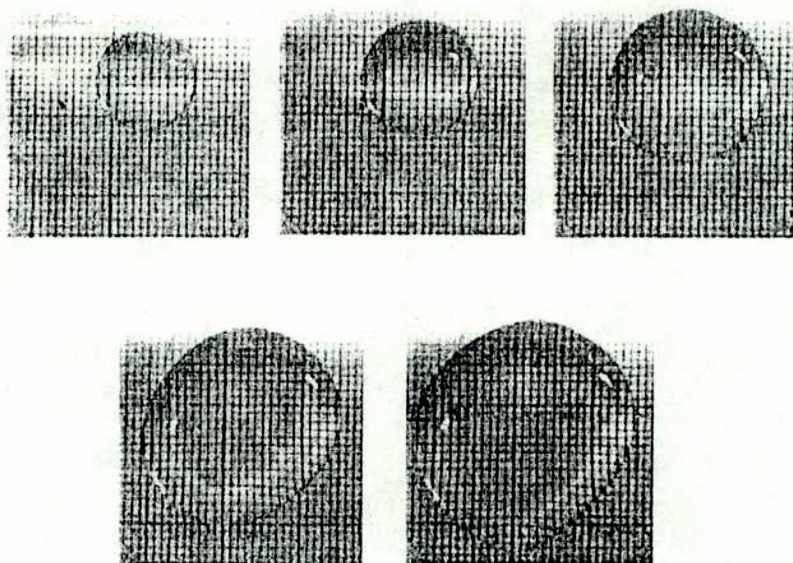


Figura II 10: Etapa en la que se determina el ángulo de avance, el volumen aumenta de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. Gotas de agua.

La figura II 11 muestra la etapa en la que se succiona líquido de la gota para determinar el ángulo de retroceso. Se aprecia que en este caso las gotas son más irregulares que cuando se inyecta líquido y la interfase avanza. Como se explicó en la sección II 1, esto es debido a que el ángulo de retroceso es mucho más sensible que el de avance a las heterogeneidades de la superficie sólida [66,71] y las perturbaciones locales en el ángulo tienen incidencia en la tortuosidad de la línea de contacto [31]. Téngase en cuenta que en las imágenes se mide el área cubierta por líquido y con ese dato se calcula el radio de un círculo de igual área. Es decir que se determina el ángulo medio que forma la interfase.

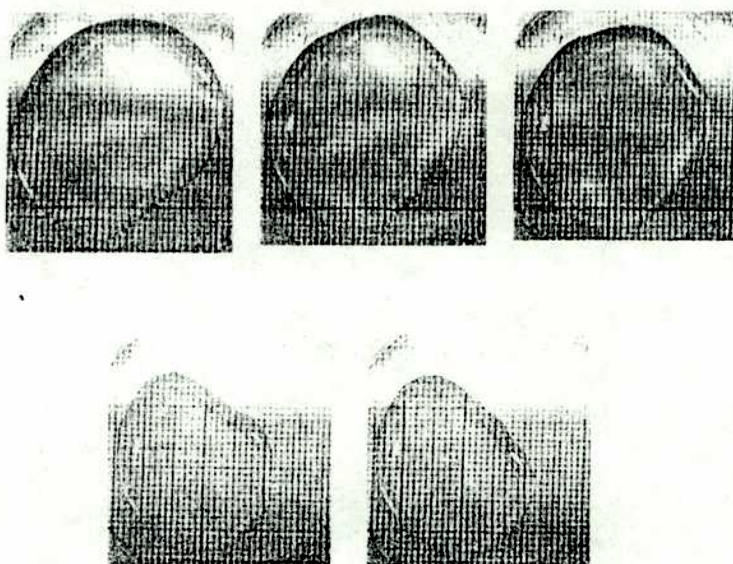


Figura II 11: Etapa en que se succiona liquido de la gota, el volumen disminuye de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. Gotas de agua.

A continuación presentamos los resultados de todas las experiencias realizadas con gotas de agua de diferentes volúmenes iniciales. Se ha elegido este sistema para mostrar la totalidad de los resultados experimentales y no el promedio ya que es el que presenta mayor dispersión. En la tabla II 4 se muestran los valores experimentales del área y el volumen y los valores calculados del radio medio y el ángulo de contacto. La primera columna indica si la LTC avanza o retrocede y por lo tanto, si el ángulo es de avance o retroceso.

Tipo	Area cm ²	Volumen cm ³	Radio cm	θ (°)
Avance	2.78	0.7	0.94	85
Avance	5.76	1.6	1.35	85
Avance	7.94	2.25	1.59	84
Avance	9.14	2.65	1.71	84
Avance	1.37	0.32	0.66	89
Avance	1.77	0.4	0.751	83
Avance	3.09	0.76	0.99	82
Avance	4.99	1.38	1.26	86
Avance	6.29	1.77	1.42	85
Avance	5.65	1.61	1.34	88
Avance	8.25	2.49	1.62	89
Avance	6.03	1.78	1.39	90
Avance	9.15	2.61	1.71	83
Retroceso	7.08	1.28	1.5	54
Retroceso	5.68	0.92	1.35	51
Retroceso	6.66	1.22	1.46	56
Retroceso	5.39	0.91	1.31	53
Retroceso	4.86	0.81	1.24	53
Retroceso	8.22	1.57	1.62	56
Retroceso	7.69	1.4	1.57	54
Retroceso	5.73	0.97	1.35	53
Retroceso	5.57	0.97	1.33	54

Tabla II 4: Angulo de avance y de retroceso de gotas de agua de diferentes volúmenes.

En la figura II 12 se representan los ángulos de contacto de avance (círculos vacíos) y retroceso (rombos llenos) de la tabla II 4, en función del área de la gota.

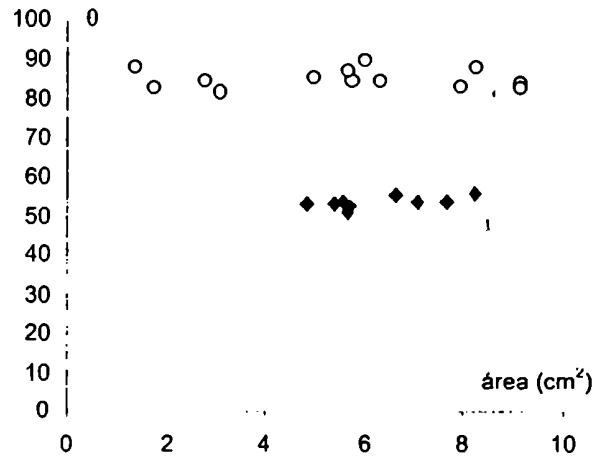


Figura II 12: Angulo de contacto de avance (círculos vacíos) y de retroceso (rombos llenos) en función del área de una gota de agua.

Se ve que en el rango estudiado los valores de θ_a y θ_r no dependen del radio de la gota tal como se reporta en la bibliografía [71] para gotas de radio superior al centímetro.

Finalmente, se promedian los valores de θ_a y θ_r obtenidos en todas las experiencias y esos valores medios son los que se toman como valores experimentales. En la tabla II 5 se presentan los valores medios para los cuatro sistemas estudiados en geometría plana. El error se calculó a partir de la desviación estándar de los valores obtenidos en cada una de las experiencias.

	$\theta_r (^{\circ})$	$\theta_a (^{\circ})$
Agua	55 ± 2	86 ± 3
Solución 76%	69 ± 2	85 ± 1
Solución 88%	73 ± 2	85 ± 1
Glicerol	78 ± 2	85 ± 1
Di etilen glicol	56 ± 2	75 ± 1

Tabla II 5: Valores medios de los ángulos de avance y de retroceso para todos los sistemas estudiados en geometría plana.

Resulta útil comparar estos valores con los que se obtienen de los modelos teóricos presentados en el capítulo I. Allí se mencionó que el ángulo de contacto estático puede ser

calculado a través de las leyes de Young (ecuación I 8) y de Dupré (ecuación I 3) conociendo las tensiones interfasiales del líquido (γ_L), del sólido (γ_S) y las tensiones de dispersión de ambos (γ_L^d y γ_S^d) y suponiendo que entre ellos sólo actúan fuerzas de Van der Waals. De esta forma se obtiene:

$$\cos \theta_e = -1 + 2 \frac{\gamma_L^d \gamma_S^d}{\gamma_L^2} \quad \text{II 6}$$

En la tabla II 6 se muestran los valores para el agua y el glicerol de γ_L y γ_L^d [2], el ángulo estático calculado según la ecuación II 6 con $\gamma_S^d = \gamma_S = 39$ dyn/cm y los valores experimentales de los ángulos de avance y de retroceso. No se consignan los correspondientes a los otros sistemas ya que no se encontraron en la bibliografía los valores de γ_L^d .

	γ_L (dyn/cm)	γ_L^d (dyn/cm)	$\gamma_S = \gamma_S^d$ (dyn/cm)	$\theta_c(^{\circ})$	$\theta_r(^{\circ})$	$\theta_a(^{\circ})$
Agua	71.5	21	39	101	55 ± 2	86 ± 3
Glicerol	64.5	33	39	83	78 ± 1	85 ± 1

Tabla II 6: Comparación del ángulo estático calculado según la ecuación II 6 con los valores experimentales.

Debe tenerse en cuenta que el PVC es un material polar debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos de cloro y de hidrógeno a cada lado de los de carbono que componen el esqueleto del polímero. Por lo tanto γ_S^d es, en realidad, algo menor que γ_S , por lo que los ángulos calculados consignados en la tabla están subestimados y la diferencia con los experimentales será aún mayor.

Esta diferencia entre los ángulos experimentales y los predichos por la teoría se debe a que la ecuación II 6 supone que la interacción líquido-sólido es sólo debida a las fuerzas de Van der Waals. No es este el caso ya que los líquidos utilizados tienen interacción de tipo puente hidrógeno. No era de esperar, entonces, que los valores coincidieran exactamente, sin embargo, se ve que los resultados teórico y experimental se acercan en el caso del glicerol para el que las interacciones de tipo puente hidrógeno son más débiles.

II 4 Determinación de los ángulos de contacto estáticos. Geometría cilíndrica.

Una interfase entre dos fluidos inmiscibles en reposo en el interior de un tubo capilar horizontal se curva formando con el sólido un ángulo tal que se equilibren las fuerzas actuantes en la línea de triple contacto. En la dirección horizontal, éstas son las componentes de las tensiones interfasiales γ_{so} , γ_{sl} y $\gamma \cos \theta_e$ (ver figura II 13) multiplicadas por la longitud de la línea: $2 \pi a$, donde a es el radio del tubo. Para minimizar su superficie la interfase adopta la forma de un casquete esférico y el ángulo se denomina ángulo de contacto estático.

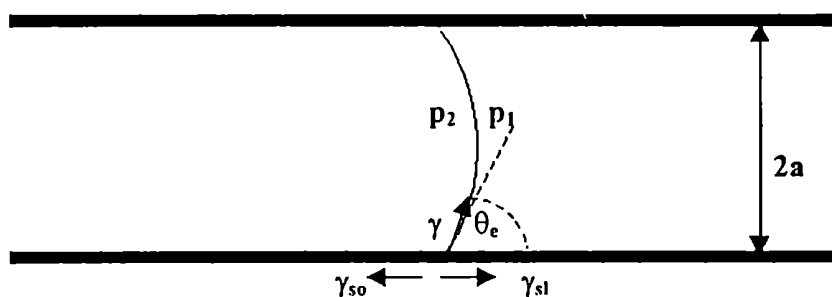


Figura II 13: Fuerzas actuantes en la línea de contacto de una interfase en reposo en el interior de un tubo capilar.

Entre ambos lados de la interfase habrá una diferencia de presión dada por la ley de Laplace: $p_2 - p_1 = 2\gamma / R$, donde R es el radio de curvatura de la interfase. Si la superficie es ideal y se aumenta muy levemente una de las presiones, por ejemplo p_2 , la interfase comenzará inmediatamente a avanzar hacia la izquierda de la figura, conservará su forma de casquete esférico aunque el ángulo de contacto dependerá de la velocidad con que se desplace. Si la superficie es real, en cambio, la interfase no se moverá hasta que el ángulo de contacto alcance un valor máximo de reposo, o ángulo de avance, $\theta_a > \theta_e$. Si se aumenta más la presión p_1 , la interfase avanzará hacia la izquierda de la figura con un ángulo dinámico $\theta_d > \theta_a$ que aumenta cuando crece la velocidad con que se mueve la interfase. Del mismo modo, si se aumenta la presión p_2 , la interfase permanecerá en reposo hasta que θ alcance un valor mínimo, o ángulo de retroceso, $\theta_r < \theta_e$. Recién entonces la interfase comenzará a moverse hacia la derecha de la figura y lo hará con el ángulo θ_d que disminuye a medida que la velocidad de la interfase aumenta.

Tal como se hizo en geometría plana, es necesario, entonces, determinar θ_a y θ_r en geometría cilíndrica para todos los pares de fluidos analizados. Contrariamente a lo que ocurre con el dispositivo experimental desarrollado para el estudio del demojado en geometría plana, el empleado para el estudio en tubos capilares permite observar y medir el ángulo de contacto en forma directa. Sin embargo, como lo que se pretende es determinar los extremos del intervalo de ángulos en el que la interfase permanece en reposo, el método más preciso consiste en analizar cómo varía el ángulo de contacto dinámico θ_d con la velocidad de la interfase cuando ésta se mueve con velocidades muy pequeñas, a izquierda y a derecha y así, determinar los valores asintóticos de θ_d cuando la velocidad de la interfase tiende a cero.

El capítulo III está dedicado al estudio de esta variación. Allí se describe el dispositivo experimental y el método empleado para determinar el valor de θ_d . En esta sección sólo se presentará a modo de ejemplo, una de las imágenes y se expondrán los resultados de los valores asintóticos obtenidos. Cabe aclarar que, salvo que se diga lo contrario, en todos los casos el ángulo dinámico se mide a través del líquido ubicado a la derecha de las imágenes.

En la figura II 14 se muestra la imagen de una interfase de aire (izquierda) y solución acuosa de glicerina al 76 % moviéndose hacia la derecha con una velocidad menor a los 10^{-4} cm/s. Esto es, el líquido retrocede muy lentamente sobre el sólido. A partir de la imagen de la interfase y con el método que se describe en el capítulo III, se llega a que $\theta_d = (71 \pm 1)^\circ$.



Figura II 14: Interfase aire (izquierda) - solución al 76 % de glicerol en agua (derecha) moviéndose hacia la derecha con $V < 4$ mm/h, $\theta_d = 70^\circ$.

Con imágenes similares se determinó el ángulo correspondiente a cada velocidad de la interfase tanto cuando ésta se mueve muy lentamente hacia la izquierda como hacia la derecha. El valor asintótico cuando la velocidad tiende a cero y el desplazamiento es hacia la derecha, se tomó como ángulo de retroceso y cuando es hacia la izquierda, como ángulo de avance.

En la tabla II 7 se muestran los resultados para todos los sistemas estudiados en geometría cilíndrica. En la primera columna se indica el fluido que está a la izquierda de la interfase; en la segunda, el líquido que está a la derecha, por lo que los ángulos θ_r y θ_a se miden a través de éste último. Los errores se estimaron con la dispersión de los datos correspondientes a las menores velocidades ($V < 10^{-5}$ cm/s).

Fluido 2	Líquido 1	θ_r (°)	θ_a (°)
Aire	Agua	55 ± 2	$\cong 90$
Aire	Solución 76%	70 ± 2	$\cong 90$
Aire	Solución 88%	74 ± 2	$\cong 90$
Aire	Glicerol	78 ± 2	$\cong 90$
Aire	Di etilen glicol	54 ± 2	75 ± 2
PDMS 50	Agua	120 ± 2	180
PDMS 400	Agua	121 ± 2	180
PDMS 1000	Agua	120 ± 2	180
PDMS 400	Solución 45%	120 ± 2	180
PDMS 400	Solución 92%	110 ± 2	180
PDMS 400	Solución 95%	110 ± 2	180
PDMS 50	Solución 92%	110 ± 2	180

Tabla II 7: Valores experimentales de los ángulos de contacto de avance y de retroceso en geometría cilíndrica. Los ángulos se miden a través del líquido que se indica en la segunda columna.

Debe notarse que cuando el sistema es aire – líquido el ángulo de retroceso es menor que 90° mientras que el de avance es muy cercano a ese valor. En este último caso el método

de visualización introduce errores de por lo menos un 5 %, por lo que dichas medidas no son confiables.

Cuando el sistema es líquido – líquido, los ángulos de retroceso son mayores que 90° y los de avance se han indicado como todos iguales a 180°. Esto es así ya que el PDMS moja totalmente al sólido por lo que al ponerlo en contacto con otro líquido en el interior del tubo capilar, la interfase queda con un ángulo (medido a través del segundo líquido) muy cercano a 180°. Cuando se intenta moverla hacia la derecha, el ángulo disminuye desde ese valor hasta el de retroceso indicado en la tabla. En cambio, cuando la interfase se mueve hacia la izquierda el ángulo llega a 180°, la interfase se deforma y, mientras avanza, deja una película anular sobre las paredes interiores del tubo. Volveremos sobre este punto en el capítulo V.

En la tabla II 8 se muestran los valores de θ_a y θ_r correspondientes a los sistemas que se estudiaron en ambas geometrías. Como se ve los valores coinciden dentro del error experimental.

Fluido 2	Líquido 1	θ_r (°)		θ_a (°)	
		cilíndrica	plana	cilíndrica	plana
Aire	Agua	55 ± 2	55 ± 2	$\cong 90$	86 ± 3
Aire	Solución 76%	70 ± 2	69 ± 2	$\cong 90$	85 ± 1
Aire	Solución 88%	74 ± 2	73 ± 2	$\cong 90$	85 ± 1
Aire	Glicerol	78 ± 2	78 ± 2	$\cong 90$	85 ± 1
Aire	Di etilen glicol	54 ± 2	56 ± 2	75 ± 2	75 ± 1

Tabla II 8: Resumen de los ángulos de avance y de retroceso correspondientes a los sistemas estudiados en ambas geometrías.

Hasta el momento se han expuesto las características –en ambas geometrías– de los sistemas que se utilizarán en las experiencias de demojado, tanto sus propiedades físicas (ρ , μ) como de mojabilidad en condiciones estáticas (γ , θ_r y θ_a). Se describió el dispositivo y la técnica experimental diseñada para medir estos ángulos en geometría plana y se presentaron los resultados en ambas geometrías.

En el capítulo que sigue se describirá el dispositivo y el procedimiento experimental utilizado para determinar, en geometría cilíndrica, la variación del ángulo de contacto dinámico con la velocidad de avance de la interfase. Se mostrarán y discutirán los resultados comparándolos con los resultados experimentales previos y con las predicciones teóricas. El conocimiento de esta variación es imprescindible ya que por un lado, de ella se desprenden los valores asintóticos que se expusieron en la última sección de este capítulo. Por otro, el objetivo de esta tesis es estudiar la dinámica de demojado de películas planas y anulares y, como es evidente, una película que demoja es una interfase en movimiento por lo que es necesario disponer de esa información. Finalmente, constituye un objetivo en sí mismo ya que aún hoy es motivo de discusión la dependencia funcional del ángulo de contacto dinámico con el estático y la velocidad.

Capítulo III

Angulo de contacto dinámico

Introducción

En los dos capítulos anteriores se reseñaron las nociones básicas de mojado y de fenómenos interfasiales, como así también los antecedentes teóricos y experimentales sobre el ángulo de contacto estático en sistemas ideales y en sistemas con histéresis. También se presentaron y caracterizaron los materiales (fluidos y sólido) que se emplean en esta tesis para estudiar experimentalmente el proceso de demojado en geometría plana y cilíndrica. Se describió el dispositivo experimental utilizado para geometría plana y se expusieron los resultados de los ángulos de contacto de avance y de retroceso en ambas geometrías.

Este capítulo está dedicado a estudiar la variación del ángulo de contacto con la velocidad con que avanza la interfase. En primer lugar se presentará una recopilación de los antecedentes teóricos y experimentales en el tema. Luego se describirá el dispositivo y la técnica experimental empleados para determinar dicha variación en geometría cilíndrica. Por último se presentarán los resultados obtenidos y se los comparará con los modelos teóricos más difundidos.

III 1 Antecedentes teóricos y experimentales

En los procesos dinámicos, en los que la LTC está en movimiento, el ángulo de contacto varía con la velocidad de la interfase. En ese caso hablamos de un ángulo de contacto dinámico θ_d . La ley que relaciona la velocidad con la forma de la interfase (y por lo tanto con θ_d) es todavía un tema en discusión.

El primero de los estudios experimentales sistemáticos del ángulo de contacto dinámico lo realizó Ablett [74] en 1923. Como síntesis de su trabajo, Ablett concluyó que cuando la interfase entre dos fluidos inmiscibles se mueve sobre una superficie sólida, el ángulo de contacto dinámico varía con la velocidad de la LTC en forma monótona. Desde Ablett hasta la fecha se han realizado incontables experiencias en los más diversos dispositivos: esparcimiento de gotas sobre superficies planas, desplazamiento de interfases en el interior de tubos capilares, entre dos placas planas y paralelas; inmersión y posterior

extracción estacionaria de fibras o cintas de un reservorio líquido; rotación de cilindros horizontales sumergidos en líquido; etc.

Entre los trabajos realizados sobre cintas y fibras, se destacan los de Inverarity [75,76], Schwartz y Tejada [77], Burley y Kennedy [78,79], Strom *et al* [80,81], Blake *et al* [33] y últimamente los realizados por Blake y colaboradores [82] con la aplicación de un flujo aditivo, en forma de lluvia tipo “cortina”.

Los trabajos más importantes en esparcimiento de gotas son los de Tanner [83], Lclah y Marmur [84] y posteriormente los de Cazabat. [85] y Chen [86].

Trabajaron con tubos capilares: Hoffman [87], Paterson *et al.* [88], Fermigier *et al.* [89] y Callegari *et al.* [90]. Y con placas planas y paralelas: Elliot Riddiford [91], Dussan *et al.* [92-94], Chen *et al.* [95], Shen y Ruth [96].

Las superficies sólidas utilizadas son tan diversas como vidrio [75 a 90, 92 a 94], plásticos: PET [33] y Mylar [78,79] entre otras, y también superficies tratadas para bajar su energía superficial [87,97]. En cuanto a los fluidos, se emplearon desde agua y soluciones acuosas de glicerina, hasta soluciones de resinas poliéster en estireno y poliestireno en xileno, pasando por los muy empleados polímeros de siliconas (PDMS).

Cabe destacar, sin embargo, que en la mayoría de los trabajos mencionados se investiga el avance de un líquido sobre aire; son menos los trabajos en los que un líquido empuja a otro [33,80,81,89,90] y no encontramos en la bibliografía análisis del desplazamiento de una interfase aire – líquido, los únicos datos disponibles son los de Debregeas [148].

En cuanto a los resultados obtenidos en los trabajos mencionados, en todos los casos se encuentra que el ángulo de contacto medido a través de la fase que avanza, aumenta con la velocidad de la interfase y que la relación entre θ_d y V depende de la tensión interfasial y del ángulo estático del sistema y de las viscosidades de ambas fases fluidas.

Luego de esta sintética visión de la amplitud y diversidad de experiencias realizadas con el objetivo de determinar la variación del ángulo de contacto con la velocidad de la

interfase, se expondrán los distintos modelos teóricos desarrollados como intentos por entender el mecanismo por el cual la LTC avanza sobre una superficie sólida y sus resultados más importantes. A medida que se discutan dicho modelos se analizará su concordancia con los resultados experimentales más importantes.

El tema ha sido abordado teóricamnete mediante, por lo menos, dos formalismos completamente diferentes: desde un punto de vista puramente hidrodinámico y desde un punto de vista molecular, existiendo además variaciones dentro de los abordajes mencionados.

III 1 1 Modelos hidrodinámicos

Hace ya unos 30 años que se conoce que las suposiciones hidrodinámicas clásicas llevan a la obtención de singularidades no integrables en el tensor de tensiones evaluado sobre la línea de triple contacto (LTC) [98,92]. Esto ocurre cuando a un fluido supuesto incompresible y newtoniano se lo obliga a cumplir en la LTC con la condición habitual de velocidad nula en la superficie sólida.

La estrategia general empleada para resolver dicha singularidad consiste en considerar las fuerzas que dominan sobre tres diferentes escalas de longitud que caracterizan al flujo, resolver las ecuaciones para cada región y finalmente empalmar las soluciones [99,100]. El más completo de estos análisis fue desarrollado por Cox [100]. Las regiones se definen como se muestra en la figura III 1.

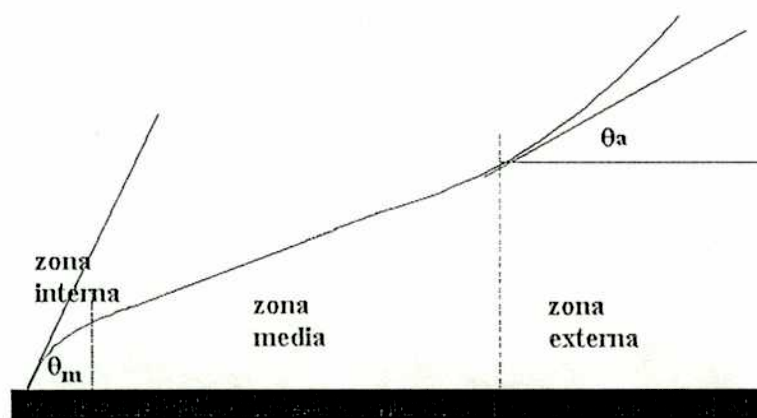


Figura III 1: Zonas en que se definen las fuerzas que dominan el flujo.

Una *zona exterior*, con una longitud característica macroscópica, donde los efectos viscosos son despreciables frente a los capilares y a los gravitatorios. La relación entre los efectos viscosos y los capilares se cuantifica a través de un número adimensional llamado número capilar, Ca , y definido como $Ca = \mu V / \gamma$ donde μ es la viscosidad dinámica y V la velocidad de la interfase. Por su parte, el número de Bond, $Bo = \rho g L^2 / \gamma$, define el cociente entre los efectos gravitatorios y los capilares: ρ es la densidad, g la aceleración de la gravedad y L una longitud característica. El número de Reynolds, $Re = \rho V L / \mu$, mide la influencia relativa de los efectos viscosos e inerciales. En esta región la forma de la interfase se corresponde con la de velocidad nula a orden cero en Ca y es muy dependiente de la geometría del problema.

La *zona interior* muy cercana a la LTC, caracterizada por una longitud microscópica, donde la hidrodinámica clásica colapsa y una nueva física gobierna el comportamiento de los fluidos.

Finalmente la *zona intermedia* en la cual aún puede emplearse la hidrodinámica clásica pero donde los efectos viscosos son tan importantes que la interfase resulta de un balance local entre los esfuerzos viscosos y la tensión interfasial. Debido a la naturaleza local del flujo en esta región intermedia, la forma de la interfase es independiente de la geometría macroscópica, hecho corroborado experimentalmente por los trabajos de Dussan *et al.* en 1991 [93], Marsh *et al.* en 1993 [94] y Chen *et al.* en 1995 [95].

Un tema central que aún permanece sin resolver es cuál es el mecanismo físico que rige la dinámica en la zona interior. Los tratamientos hidrodinámicos posteriores al de Huh y Scriven coinciden en que se debe relajar la condición clásica y permitir una pequeña zona de deslizamiento (velocidad no nula sobre la superficie sólida) en las cercanías de la LTC [98,101-115] para la que se han ensayado varias condiciones. Sin embargo, las bases físicas mismas del proceso son objeto de grandes especulaciones [101,116-122].

La más popular es la que supone una dependencia lineal entre el tensor de tensiones y la velocidad evaluados sobre la superficie sólida y fue adoptada por Huh y Mason [105], Hocking [99,103,104] y Cox [100], entre otros. Sin embargo, existen otras basadas en relaciones entre el esfuerzo de corte y la velocidad en la superficie sólida [105,114] o la variación del potencial químico en la vecindad de la LTC [118,121,122].

El modelo desarrollado por Cox [100] tiene la virtud de predecir una función $F(\theta)$, similar a una empírica propuesta previamente por Hoffman [87], que vincula el ángulo de contacto dinámico con el ángulo estático, el número capilar y el cociente entre las viscosidades de los fluidos, de la forma:

$$F(\theta, \lambda) = F(\theta_e, \lambda) + Ca \ln (K/l_s) \quad \text{III 1}$$

donde K es una distancia macroscópica característica, l_s es la longitud microscópica en la que se permite el deslizamiento y $F(\theta, \lambda)$ es:

$$F(\theta, \lambda) = \int_0^{\theta} \frac{\lambda(x^2 - \sin^2 x)((\pi - x) + \sin x \cos x) + ((\pi - x)^2 + \sin^2 x)(x - \sin x \cos x)}{2 \sin x [\lambda^2(x^2 - \sin^2 x) + 2\lambda(x(\pi - x) + \sin^2 x) + (\pi - x)^2 - \sin^2 x]} dx$$

$$\text{con } \lambda = \frac{\mu_{\text{fluido desplazado}}}{\mu_{\text{fluido desplazante}}}$$

Cuando el fluido desplazado es aire ($\lambda = 0$) y θ es pequeño la función $F(\theta, \lambda)$ tiende a θ^3 con lo que se obtiene la conocida Ley de Tanner [83] quien, en un trabajo previo al de Cox, obtuvo para el caso en que el líquido moje totalmente la superficie sólida ($\theta_e = 0$) y números capilares pequeños una dependencia del ángulo de contacto con la velocidad de la forma:

$$\theta \propto Ca^{1/3}$$

Para llegar a esta expresión Tanner simplifica las ecuaciones hidrodinámicas aplicando la aproximación de lubricación; en todo punto y para todo tiempo, la velocidad es paralela a la superficie sólida y sólo varía en la dirección perpendicular a ésta.

Por otra parte, Hoffman [87] quien estudió experimentalmente la variación del ángulo de contacto con la velocidad de avance de la interfase utilizando una gran variedad de líquidos y un amplio rango de velocidades, propuso una ley empírica que relaciona los ángulos dinámico θ y estático θ_e con el número capilar Ca , similar a la de Cox:

$$f(\theta) = f(\theta_c) + Ca$$

En la figura III 2 se presentan estos datos y el ajuste que se logra aplicando el modelo de Cox. Se ve que la correspondencia es muy buena

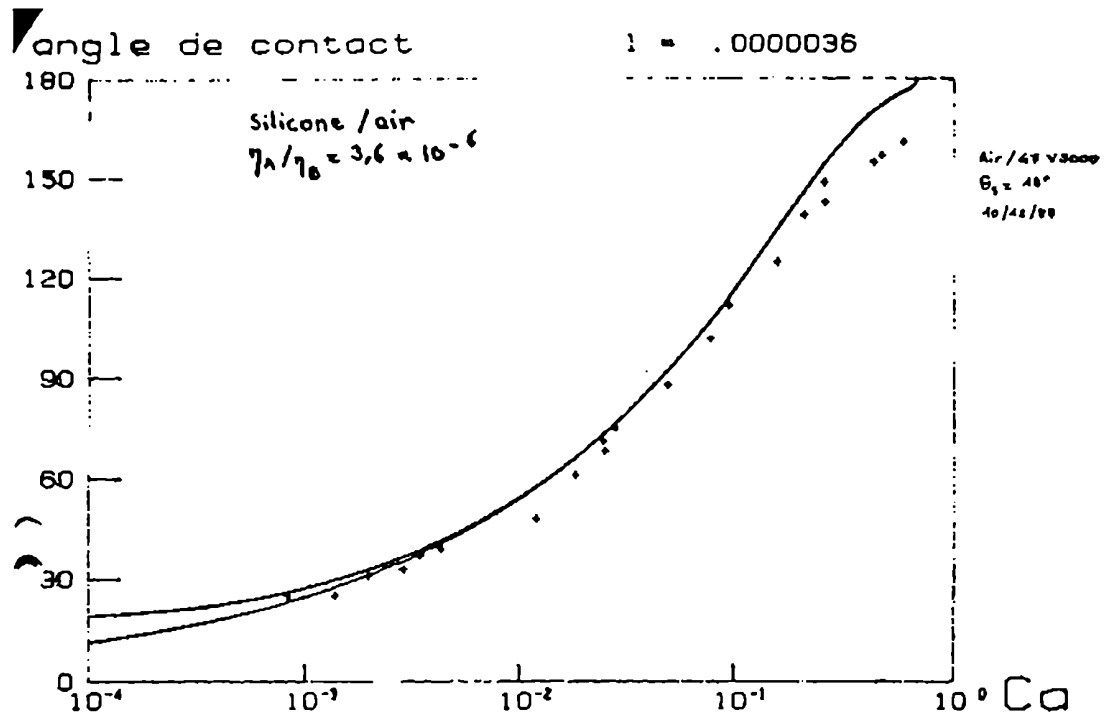


Figura III 2: Variación del ángulo de contacto dinámico con el número capilar. PDMS desplazando aire. Los datos experimentales fueron obtenidos por Hoffman [87]. El ajuste teórico corresponde al modelo de Cox [100].

Sin embargo, no parece tener la misma efectividad a la hora de enfrentarse con datos experimentales de sistemas líquido-líquido, como se ve en la figura III 3, en la que se presenta el ajuste con $F(\theta, \lambda)$ de los datos de Fermigier [89].

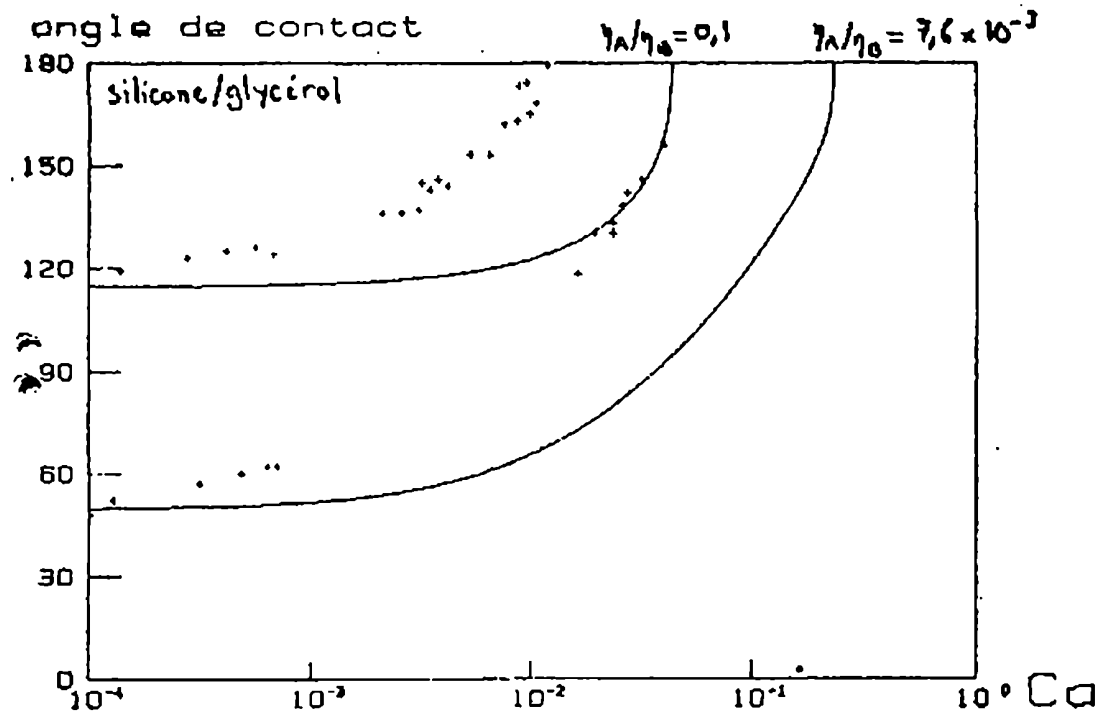


Figura III 3: Datos experimentales de Fermigier [89] correspondientes a sistemas líquido-líquido y ajuste por el modelo de Cox [100].

Los intentos más importantes realizados para explorar la zona interna han sido los trabajos realizados mediante simulación en dinámica molecular, sobre todo los de Koplik *et al.* [123] y Thompson y Robbins [124]. Ambos encontraron un campo de velocidades general que acuerda con las soluciones que suponen la condición de no deslizamiento, excepto por una distancia de unos dos radios atómicos.

A pesar de que el mecanismo de deslizamiento permite resolver los problemas que presenta el movimiento de la LTC y explica muy bien algunos resultados experimentales, los resultados obtenidos dependen fuertemente de la longitud típica en que se extiende el deslizamiento sobre la superficie sólida [101,105,115]. De hecho, un estudio numérico sobre esparcimiento de gotas [114] indica que la velocidad del esparcimiento depende de la elección de la relación entre la velocidad de deslizamiento y el ángulo de contacto dinámico. Un análisis de Hansen y Toong [125], en el que truncan los cálculos a distancias pequeñas pero arbitrarias de la LTC, les permite concluir que no todas las observaciones de la dependencia del ángulo de contacto con la velocidad pueden atribuirse a la hidrodinámica. A similar

conclusión arriban Huh y Mason [105] sobre la base de cálculos que involucran modelos con deslizamiento.

En 1976 Dussan [101] propuso que en la cercanía de la LTC el movimiento del líquido es de rodadura, análogo al de las orugas utilizadas en vehículos pesados. Además, en una experiencia reveladora, comprobó este tipo de movimiento depositando una pequeña mancha de colorante sobre la superficie libre de una cuña líquida que se desplaza sobre un sólido: la mancha avanza sobre la superficie libre, alcanza la LTC y luego queda fija sobre el sólido. De esta manera, no existe singularidad en la LTC en movimiento y no es necesario imponer deslizamiento.

Seis años más tarde Ngan y la misma Dussan [126] encontraron un procedimiento para obtener soluciones que hace innecesaria la identificación explícita de la física que gobierna la dinámica del fluido en la zona interna, método que perfeccionaron y fueron corroborando empíricamente en varios trabajos [93,95].

En 1979, examinando las soluciones asintóticas de Hocking [103,104], Huh y Mason [105], Dussan [101] y Greenspan [106], Dussan [102] argumentó que debe existir una condición de borde definida para el ángulo de contacto aunque no se conozcan los detalles del flujo en la zona interna. Estudios posteriores [93,94,126] probaron que si la fase que retrocede tiene viscosidad despreciable, la condición de borde para el ángulo de contacto dinámico puede especificarse como la asíntota de la pendiente de la interfase $\theta(r)$ cuando r tiende a 0, con:

$$\theta(r) \sim g^{-1}(g(\theta_R) + Ca \ln(r/R)) \quad \text{III 2}$$

donde:

$$g(\theta) = \int_0^\theta \frac{x(x - \sin x \cos x)}{2 \sin x} dx$$

y θ_R es el ángulo para $r = R$, con R perteneciente a la zona intermedia (la que debe ser determinada comparando distintas geometrías). Esta expresión da la errónea impresión de contener dos parámetros independientes R y θ_R , sin embargo, Marsh *et al.* [94] la reescribieron introduciendo un nuevo y único parámetro:

$$L = R e^{\left(\frac{g(\theta_a) - g(\theta_R)}{Ca} \right)}$$

donde θ_a es el ángulo de avance y la ecuación III 2 queda:

$$\theta(r) \sim g^{-1}(g(\theta_a) + Ca \ln(r/L))$$

Dussan *et al.* [93] y Marsh [94] demostraron que sus datos experimentales concordaban con la teoría para un sistema con $\theta_a = 0$ (aceite de siliconas, vidrio, aire) y Shen y Ruth [96] lo hicieron para un sistema con θ_a entre 10° y 30° (parafina /aire/ vidrio) (figura III 4).

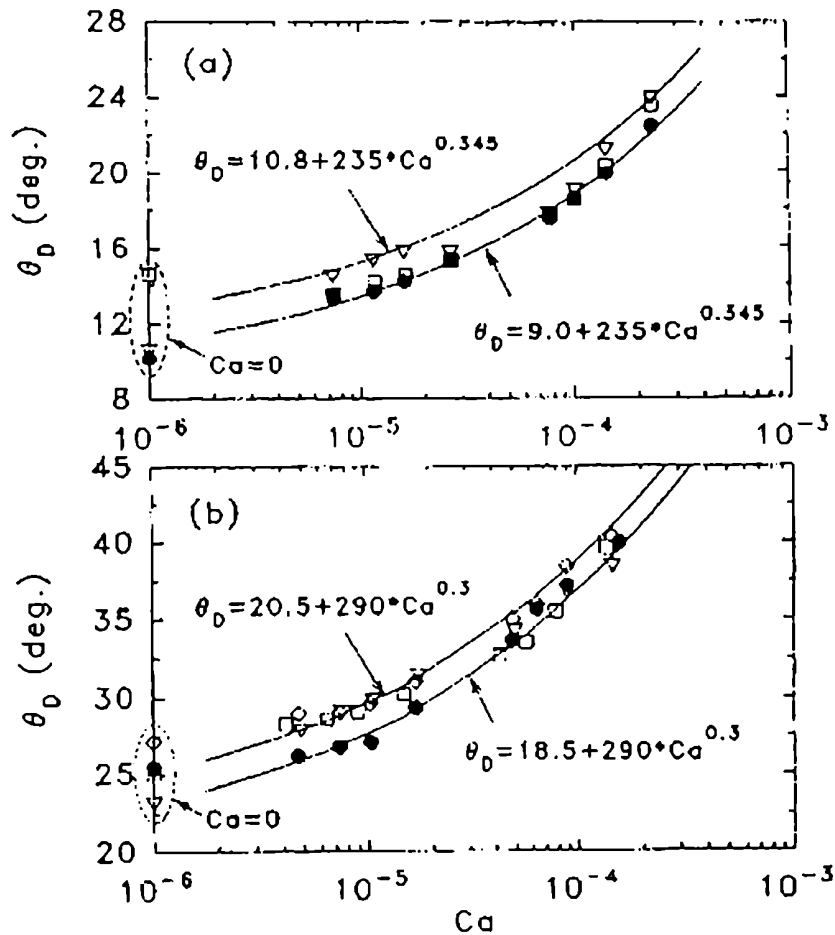


Figura III 4: Variación del ángulo de contacto dinámico con el número capilar para aceite de parafina avanzando sobre vidrio. La línea llena corresponde al ajuste con la ley de potencias $\theta - \theta_e = K Ca^n$.

En ambos trabajos se encontraron diferencias entre la teoría y los datos experimentales para distancias menores a los 20 micrones. Shen y Ruth suponen que se debe a las distorsiones viscosas generadas en las proximidades de la línea de triple contacto.

En el mismo trabajo, Shen y Ruth mostraron que la variación del ángulo de contacto con la velocidad de la LTC podía ajustarse con una ley de potencias:

$$\theta - \theta_c = K Ca^\alpha \quad \text{III 3}$$

donde α y K son parámetros de ajuste. En la figura III 4 se muestran los datos experimentales obtenidos por estos autores y el ajuste con la ecuación III 3 y $\alpha \cong 1/3$.

Nótese que la ecuación III 3 con $\alpha = 1/3$ resulta una modificación para sistemas con $\theta_c \neq 0$, de la expresión propuesta por Tanner.

Apuntando en otra dirección, Shikmurzaev [127 a 132] propuso un modelo basado en el análisis de la relajación de la tensión interfásial al acercarse a la LTC. La suposición básica que realiza es que el mismo flujo causa un gradiente de tensión interfásial que tiene una influencia fundamental sobre toda la dinámica de la LTC. El modelo logra remover la singularidad de la LTC sin suposiciones *ad hoc* sobre el comportamiento del flujo en la zona interna. Sin embargo, resulta de poca utilidad práctica ya que para comparar sus predicciones con resultados experimentales es necesario conocer gran cantidad de propiedades microscópicas del sistema muy difíciles de medir.

III 1 2 Modelo molecular

El primer trabajo en el que los datos experimentales son contrastados con un modelo teórico robusto lo realizaron en 1969 Blake y Haynes [33] abordando el problema desde un punto de vista molecular y basados en una primera idea propuesta por Yarnold y Mason [133] en 1949. Estos últimos sugirieron que la relación entre la velocidad de una interfase y el ángulo de contacto que forma con el sólido podía ser controlada por procesos de adsorción-desorción muy cercanos a la LTC. Más tarde Blake [33,134 a 136] transformó esta idea en

una teoría cuantitativa basada en el movimiento de las moléculas que están en contacto directo con la superficie sólida (figura III 5).

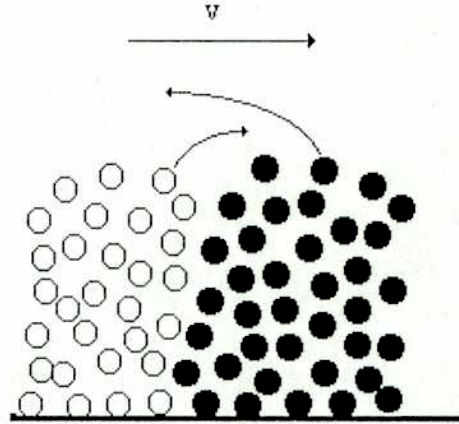


Figura III 5: Movimiento de las moléculas en la línea de triple contacto según el modelo de Blake.

Las moléculas intentan saltar desde un sitio de adsorción del sólido hacia el próximo, sin embargo, tiene una probabilidad no nula de volver hacia el sitio de partida: este esquema se describe por medio de las frecuencias de salto K^+ (saltos positivos, es decir hacia delante) y K^- (hacia atrás):

$$K^{\pm} = k e^{-\left(\frac{\Delta G_w \mp 0.5 F \lambda^2}{k_B T}\right)} \quad \text{III 4}$$

donde ΔG_w es la energía de activación para el salto, λ es la distancia entre sitios de salto, F es la componente paralela a la superficie sólida de la fuerza por unidad de longitud actuante sobre la LTC, con lo que $\frac{1}{2} F \lambda^2$ es la energía asociada al salto, k es la frecuencia de los saltos ($k = k_B T/h$, donde h es la constante de Planck), k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura medida en Kelvin.

De esta forma:

$$F = \gamma (\cos \theta_e - \cos \theta) \quad \text{III 5}$$

y $V(\theta_d)$ es:

$$V(\theta_d) = \lambda (K^+ - K^-)$$

III 6

Reemplazando las ecuaciones III 4 y III 5 en la III 6 se obtiene:

$$V(\theta_d) = 2\lambda \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{(-\Delta G_w / Nk_B T)} \text{Sen} H \left(\frac{\gamma(\cos \theta_e - \cos \theta) \lambda^2}{2nk_B T} \right) \quad \text{III 7}$$

Este modelo ajusta muy bien los resultados experimentales obtenidos por Blake [135] en cintas de PET y soluciones de glicerol en agua, como se ve en la figura III 6.

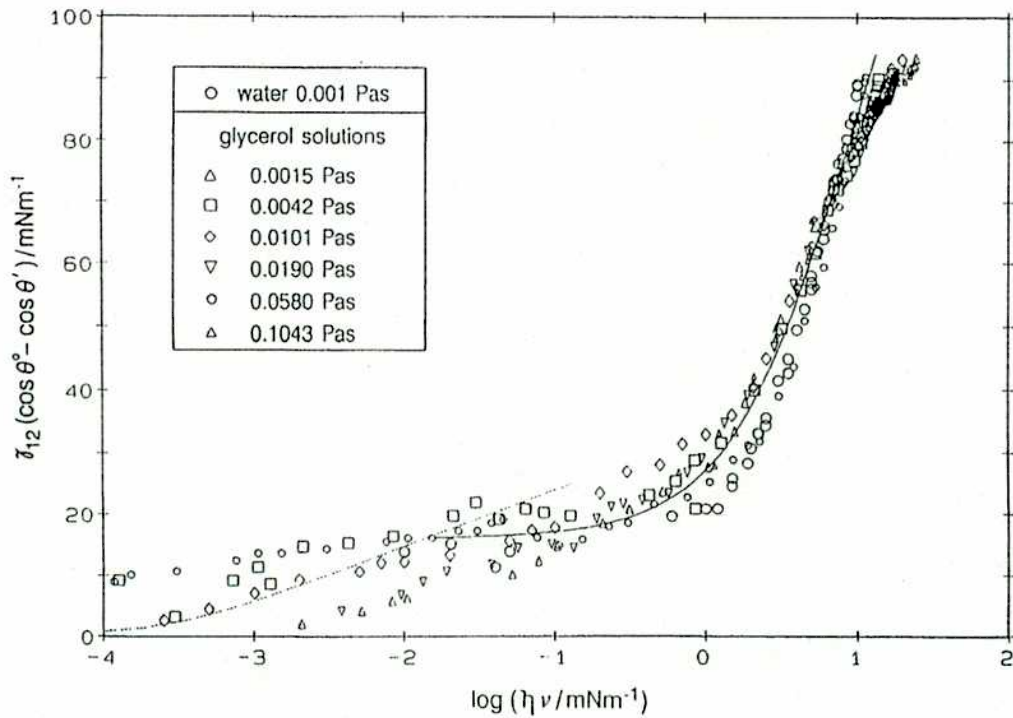


Figura III 6 Datos experimentales de Blake [135] y ajuste con el modelo molecular de Blake. Bajas velocidades: $\lambda = 1.1 \text{ nm}$, $\Delta G_w = 32 \text{ kJ mol}^{-1}$, altas velocidades: $\lambda = 0.36 \text{ nm}$, $\Delta G_w = 16 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Gribanova hizo una observación interesante en cuanto a que, a veces, la energía de activación ΔG_w de la ecuación III 4, está muy cercana al calor de evaporación del líquido con lo que el salto idealizado en la figura III 5 puede ser, en realidad, un salto por el aire y la longitud λ puede ser bastante mayor que en la descripción de Blake. Otra observación es que no existen determinaciones independientes de la energía de activación ΔG_w que permitan confirmar los valores que surgen de ajustar la ecuación III 7 con los datos experimentales.

En algunos casos, para un mismo sistema y diferentes velocidades, Blake encuentra dos regímenes diferentes separados por una zona en que la línea de contacto se desplaza a saltos, fenómeno conocido como *stick-slip*. Otros autores también han encontrado dos regímenes pero sin la zona intermedia de *stick-slip* como es el caso de Cain *et al.* [97] para agua avanzando sobre vidrio silanizado (superficie muy lisa) y de Buhaenko y Richardson [137] durante la deposición de monocapas de Langmuir-Blodgett de jabón.

Blake ajusta ambos conjuntos de datos experimentales con parámetros k y λ distintos (ver figura III 6). Si bien el valor de λ es similar, el de k varía en 3 órdenes de magnitud (haciendo variar al doble a ΔG_w). Blake atribuye dicho cambio en la dinámica del mojado a la existencia de dos tipos de sitios diferentes en la superficie sólida (PET) que interactúan de muy diferente manera con el líquido (agua y soluciones acuosas de glicerol): sitios tipo P (polares) conformados por los grupos polares éster de la cadena de PET, que provocan una interacción fuerte (alto ΔG_w) y sitios tipo NP (nopolares) de CH_2 que son mucho más numerosos y que tienen una energía de activación menor. Explica la mecánica del proceso sugiriendo que para velocidades suficientemente pequeñas, los sitios P son los dominantes, mientras que para velocidades superiores las moléculas con interacción fuerte no tienen tiempo de relajarse y se adsorben sobre el sólido una monocapa gaseosa. De esta manera la LTC se desplaza por encima de dicha capa [135].

Blake mejora su modelo [135,136] introduciendo en la energía de activación un factor hidrodinámico que tiene en cuenta la pérdida de energía viscosa de una molécula líquida al interactuar con sus vecinas antes de adsorberse sobre la superficie sólida, esto es:

$$\Delta G_w = \Delta G_v + \Delta G_s \quad \text{III 8}$$

De acuerdo con la teoría de Eyring [138,139] la viscosidad de un líquido se puede relacionar con ΔG_v mediante:

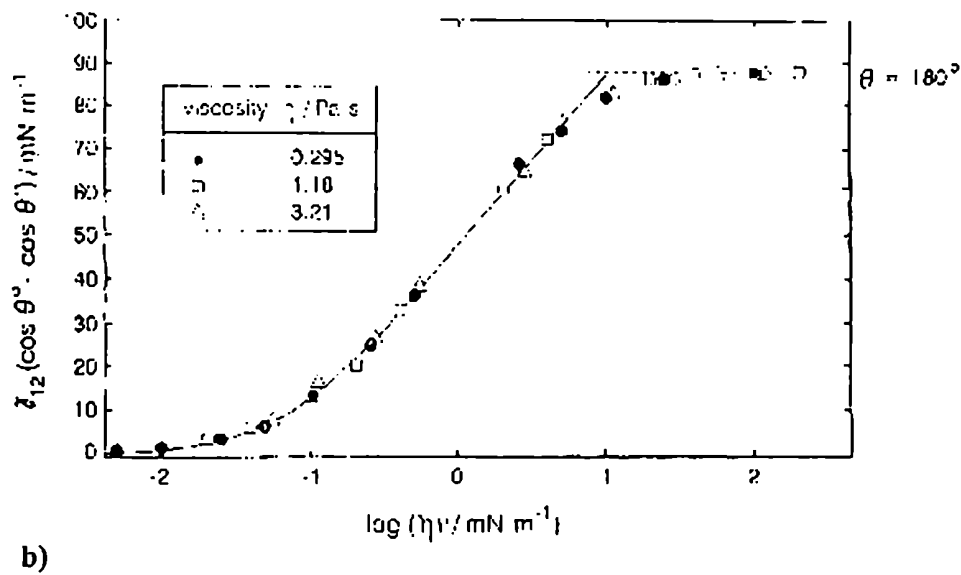
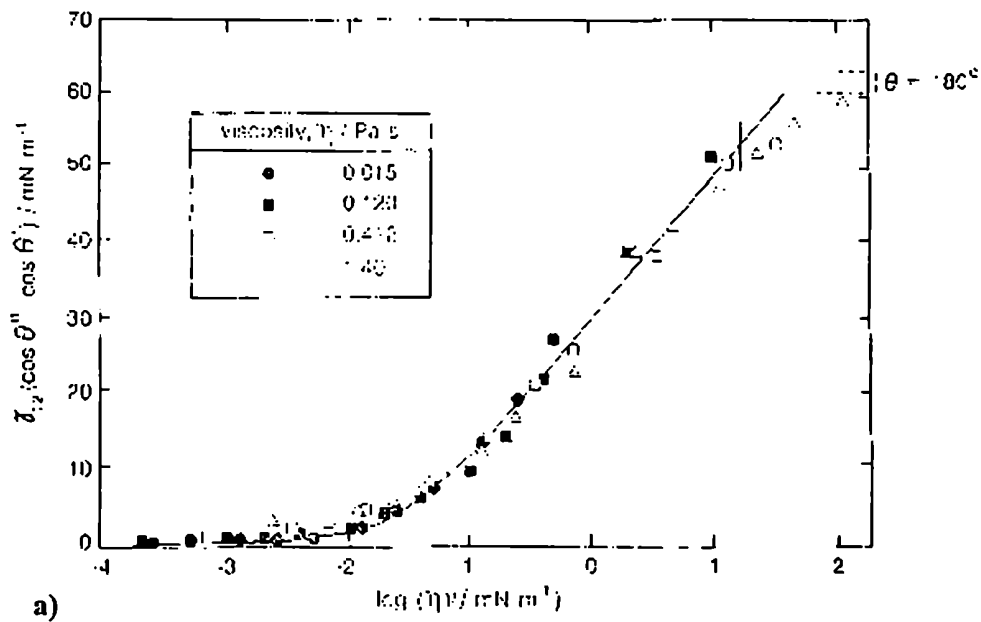
$$\mu = \frac{h}{v_L} e^{-\left(\frac{\Delta G_v}{RT}\right)} \quad \text{III 9}$$

donde v_L es el volumen de la unidad de flujo. Para muchos líquidos simples la unidad de flujo es una molécula [135], por lo que v_L es el volumen molecular.

Teniendo en cuenta las ecuaciones III 7, 8 y 9, se puede escribir:

$$V(\theta_d) = 2\lambda \left(\frac{k_B T}{\mu V_L} \right) e^{(-\Delta G_c / N k_B T)} \text{Sen}H \left(\frac{r (\cos \theta_c - \cos \theta) \lambda^2}{2 n k_B T} \right) \quad \text{III 10}$$

Con esta ecuación logra un buen ajuste de los datos experimentales de Inverarity [75,76] y también de los obtenidos por Hoffman [87], tal como se muestra en las figuras III 7.



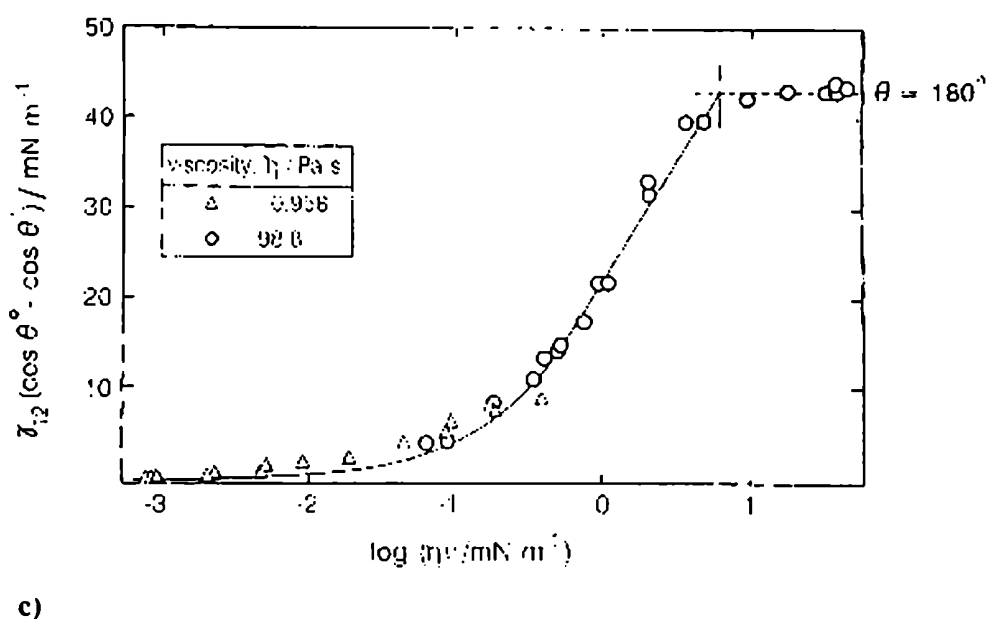


Figura III 7: Datos experimentales obtenidos por Inverarity [75,76] con filamentos de vidrio-E en un baño de distintas soluciones acuosas de glicerol (a), filamentos de vidrio E en un baño de distintas soluciones de poliestireno en xileno (b) y por Hoffman [87] con PDMS en el interior de tubos capilares de vidrio (c). Las líneas llenas corresponden al ajuste con el modelo molecular de Blake [135]. Los parámetros de ajuste son: a) $\lambda = 0.66 \text{ nm}$, $\Delta G_s = 17 \text{ kJ mol}^{-1}$, b) $\lambda = 1.0 \text{ nm}$, $\Delta G_s = 13 \text{ kJ mol}^{-1}$, c) $\lambda = 0.8 \text{ nm}$, $\Delta G_s = 8.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En síntesis hemos mostrado que con ambos abordajes del problema: hidrodinámico o molecular, se logra una buena concordancia con algún conjunto de datos experimentales aunque ninguno alcanza a explicar enteramente el movimiento de la línea de triple contacto. Se trata, en consecuencia, de un tema abierto que merece aún mayor esfuerzo experimental y teórico que el ya realizado.

En las próximas secciones de este capítulo presentamos, entonces, nuestra contribución a la comprensión de este tema. Estudiamos la variación con la velocidad del ángulo de contacto pero en la situación menos estudiada en que un líquido que moja parcialmente al sólido es desplazado por aire o por otro líquido en el interior de un tubo capilar.

En primer lugar se describe el dispositivo y la técnica experimental. Posteriormente, se muestran los resultados obtenidos y se los compara con los modelos teóricos expuestos.

III 2 Estudio experimental de la variación del ángulo de contacto con la velocidad en geometría cilíndrica

III 2 1 Descripción del dispositivo y procedimiento experimental

En la figura III 8 se muestra un esquema del dispositivo experimental. El tubo capilar de PVC atóxico, de 0.205 ± 0.005 cm de diámetro interno, aproximadamente 0.35 cm de diámetro externo y 40 cm de longitud, está conectado a una bomba de caudal constante que produce el flujo que mueve la interfase. Una videograbadora conectada a una CCD registra la experiencia, que es digitalizada por una tarjeta Video Blaster RT-300 y adquirida y analizada mediante el programa Adobe Premiere. La iluminación es inferior y homogeneizada con un difusor ubicado entre la fuente luminosa y la mesa de vidrio que sostiene al tubo capilar. Una regla transparente se dispone por debajo del capilar, para tomar las posiciones de la interfase en función del tiempo.

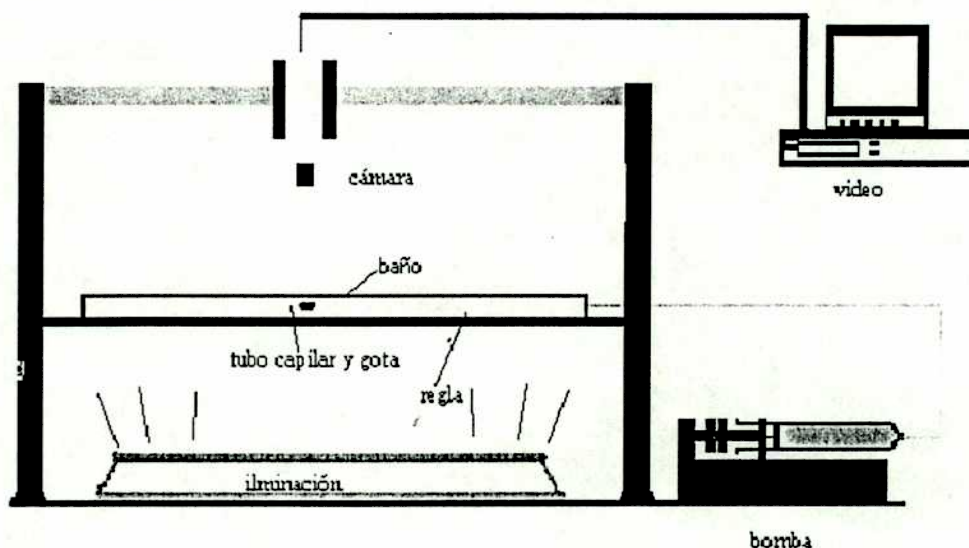


Figura III 8: Dispositivo experimental.

Para obtener imágenes con la mínima distorsión posible se introduce el tubo capilar en un canal de vidrio de caras paralelas y se llena el espacio entre el canal y el tubo capilar con la misma solución de glicerol en agua con la que se realiza la experiencia. De esta manera se minimizan las deformaciones de las interfases debidas a refracciones indeseadas en las superficies curvas del tubo capilar ya que el índice de refracción del vidrio, la glicerina y el PVC son muy similares [70]. Además, la visualización se realiza mediante un fuelle extendido al máximo, con una lente de 55 mm en su extremo. De esta forma se obtiene el mayor aumento posible, es decir, se logra que el diámetro del tubo capilar ocupe casi la totalidad del monitor. Más adelante, se vuelve sobre el tema de las distorsiones producidas en las interfases curvas.

Con este dispositivo experimental se estudió la variación del ángulo de contacto con la velocidad de avance de la interfase de los sistemas que se indican en la tabla III 1. En la primera columna se consigna el fluido desplazante (fluido 2), en la segunda se señala el líquido desplazado (líquido 1), en la tercera y cuarta las densidades del fluido 2 y del líquido 1 respectivamente; en la quinta y sexta las viscosidades en el mismo orden y en la séptima la tensión interfasial entre ambos fluidos.

Fluido 2	Líquido 1	ρ_2 (g/cm ³)	ρ_1 (g/cm ³)	μ_2 (cp)	μ_1 (cp)	γ (dyn/cm)
Aire	Agua	$\cong 0$	1	$\cong 0$	1	71.5
Aire	Solución 76%	$\cong 0$	1.22	$\cong 0$	30	69
Aire	Solución 88%	$\cong 0$	1.23	$\cong 0$	119	67
Aire	Glicerol	$\cong 0$	1.26	$\cong 0$	1050	64.5
PDMS 400	Agua	0.96	1	390	1	40
PDMS 400	Solución 45%	0.96	1.05	390	10	38
PDMS 400	Solución 95%	0.96	1.24	390	390	27
error		0.5 %	0.5 %	1 %	1 %	0.5 %

Tabla III 1: Sistemas en los que se estudió la variación del ángulo de contacto con la velocidad de avance de la interfase. En las columnas 1 y 2 se indican el fluido desplazante y el líquido desplazado, respectivamente; en las restantes las características fisicoquímicas de los fluidos y del sistema.

Cuando se trabaja con un sistema en el que el líquido 1 es desplazado por aire (sistema aire – líquido) el procedimiento experimental es el siguiente. Se conecta un extremo del tubo capilar a la bomba y se hace avanzar una columna de agua hasta que la interfase agua aire esté ubicada dentro del canal de vidrio. A continuación, se perfora el tubo capilar con una aguja a unos 3 cm por delante de la columna de agua y se inyecta una gota del líquido 1 de aproximadamente 1 cm de longitud (figura III 9a).

En el caso en que el fluido desplazante es PDMS (sistema líquido – líquido), se inyecta primero la gota del líquido 1, a unos 5 cm por delante de la columna de agua y luego la de PDMS de aproximadamente 3 cm de longitud por detrás de la del líquido 1 y asegurándose de que no quede aire atrapado entre ambas gotas (figura III 9b).

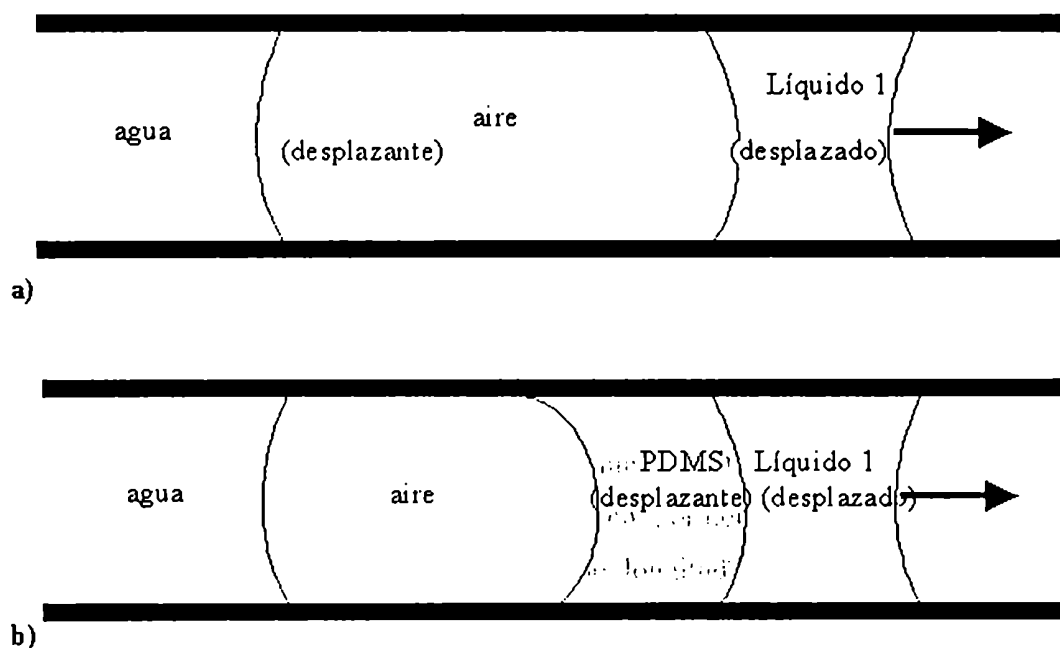


Figura III 9: Distribución de los fluidos dentro del tubo capilar. a) Sistema aire – líquido, b) sistema líquido – líquido.

Accionando la bomba, la/s gota/s líquida/s avanzan a velocidad constante determinada por el caudal impuesto. Se enfoca la cámara en la interfase líquido 1 - fluido 2, se capturan imágenes de la interfase en movimiento y su análisis posterior permite determinar el ángulo de contacto dinámico y la velocidad de la interfase.

La velocidad de avance de la interfase se fija en valores tales que los efectos capilares prevalecen frente a los viscosos ($Ca = \mu V/\gamma \ll 1$) y éstos frente a los inerciales ($Re = \rho LV/\mu \ll 1$).

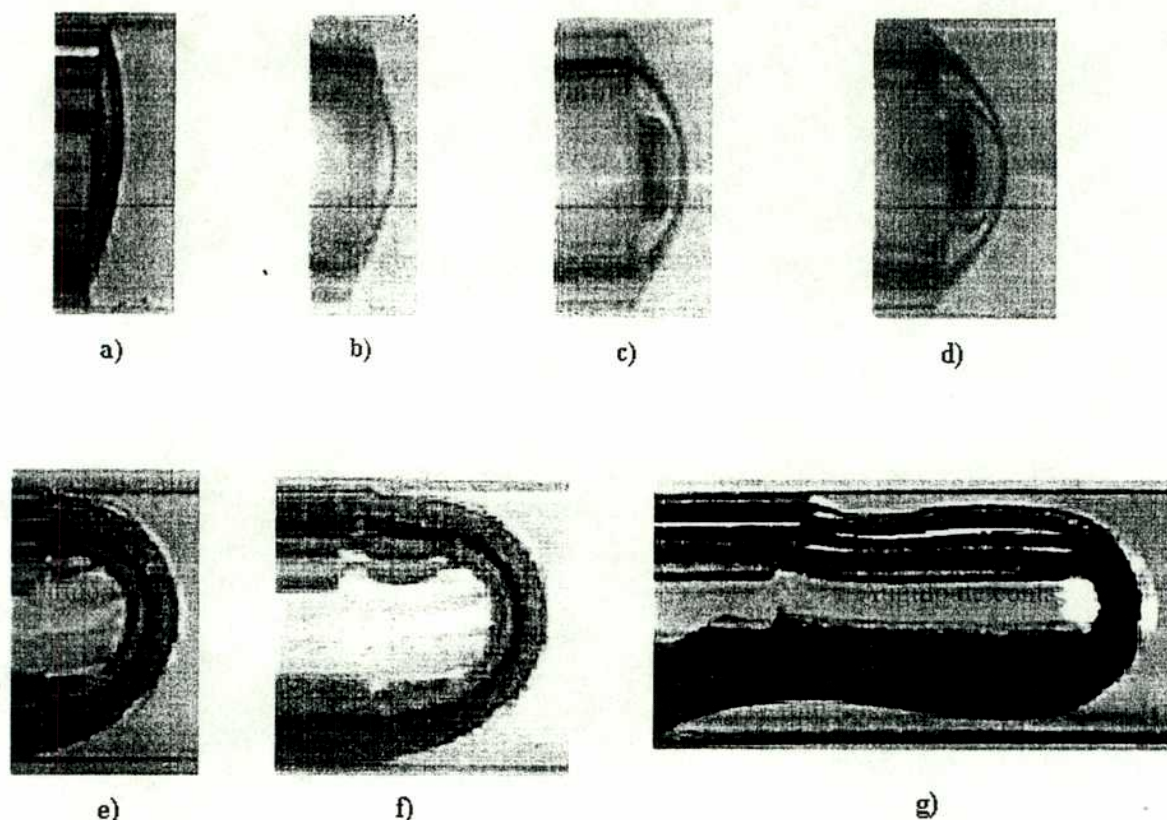
III 2 2 Forma de la interfase

En las figuras III 10 se muestran imágenes de distintas experiencias en las que aire (a la izquierda de cada imagen) desplaza glicerol. Cada imagen digitalizada corresponde a una velocidad distinta y por lo tanto el ángulo de contacto es diferente. Como es de esperar, a medida que la velocidad aumenta (imágenes de izquierda a derecha) el ángulo de contacto dinámico medido a través de la fase líquida disminuye. En la sección III 2 4 se realizará un estudio cuantitativo del fenómeno aquí descripto cualitativamente.

Las tres últimas imágenes muestran que existe una velocidad límite a partir de la cual la interfase pierde la esfericidad: en las figuras e) y f) aparecen puntos de inflexión en la interfase y en la g) la línea de contacto se ha retrasado notablemente respecto del centro del menisco.

Si se aumenta algo más el caudal la velocidad de la línea de contacto (v_l) es cada vez menor que la del centro del menisco (v_m) de manera que se va formando una película que aumenta su longitud a medida que avanza la interfase. Esta transición se abordará en detalle en el capítulo V; aquí nos interesa determinar el ángulo de contacto dinámico mientras la interfase permanece esférica por lo que la velocidad de desplazamiento se mantiene por debajo del valor crítico en el que la interfase se deforma.

En las imágenes de la figura III 10 se observa una asimetría del menisco entre las zonas inferior y superior. En primer lugar se creyó que éste era un efecto gravitatorio por lo que se rotó el tubo en 180 grados y se observó que la interfase mostraba una forma idéntica a la anterior pero también rotada en 180 grados, es decir que ahora se retrasaba la zona superior respecto de la inferior.



Figuras III 10: Interfases de aire (a la izquierda de cada imagen) desplazando glicerol puro, las imágenes están dispuestas en velocidad creciente: a) $Ca = 7 \cdot 10^{-5}$, $\theta = 68^\circ$; b) $Ca = 2.7 \cdot 10^{-4}$, $\theta = 60^\circ$; c) $Ca = 2.7 \cdot 10^{-3}$, $\theta = 43^\circ$; d) $Ca = 5 \cdot 10^{-3}$, $\theta = 37^\circ$; e) $Ca = 7 \cdot 10^{-3}$; f) $Ca = 7.5 \cdot 10^{-3}$; g) $Ca = 8 \cdot 10^{-3}$.

Para constatar definitivamente que no se trataba de un efecto de la gravedad se realizaron experiencias cualitativas con el tubo vertical y desplazando la interfase hacia arriba o hacia abajo. También se observó la asimetría por lo que concluimos que ésta se debe a que el tubo capilar presenta inhomogeneidades longitudinales que, como se explicó en el capítulo II, afectan al valor local del ángulo de contacto. Por lo tanto tomamos como θ al valor promedio entre los dos valores determinados a partir de las imágenes. En todos los casos, la diferencia entre estos dos valores es menor a dos grados y similar a la desviación estadística del valor de θ obtenido a partir de distintas imágenes de la misma experiencia.

III 2 3 Determinación de θ_d y V

Se emplearon tres métodos diferentes para obtener θ_d a partir de la imagen de la interfase. En esta sección se describen y se justifica la elección de uno de ellos.

El primero de los métodos consta de los siguientes pasos:

Se binariza la imagen [140], se encuentra la circunferencia que mejor la ajusta y con R , radio de dicha circunferencia, se calcula el ángulo de contacto. La figura III 11 muestra en detalle las distintas etapas del proceso.

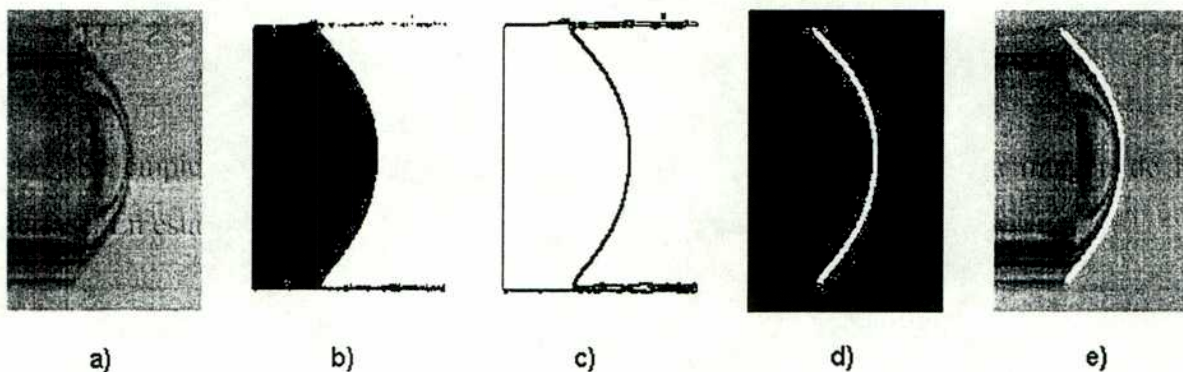


Figura III 11: Método de la circunferencia: a) Imagen digitalizada, b) imagen binarizada, c) Contornos de b), d) resultado del macro edges, e) superposición de a) y d).

La figura a) es la imagen digitalizada de una interfase del sistema aire desplazando glicerina pura moviéndose con una velocidad igual a 0.029 cm/s. La figura b) es la misma imagen binarizada. La c) muestra los contornos encontrados por la función *edges* del Programa Scion Image, aplicada sobre la imagen b). En la figura d) se borró el contorno inservible y se invirtieron los colores de la imagen para que el macro encuentre los puntos de la línea blanca. La imagen e) muestra el resultado del macro superpuesto a la imagen original: se observa el perfecto acuerdo entre la línea y la interfase real.

Los puntos encontrados por el macro del Scion Image, se exportan a una planilla de cálculo donde se los ajusta con una circunferencia variando tres parámetros: las coordenadas del centro y el radio. El ajuste se basa en la minimización de las distancias de los puntos

experimentales a los de la circunferencia propuesta. En la tabla III 2 se muestran como ejemplo, los resultados para la interfase de la figura III 11: el radio (variando entre 92 y 97 pixeles), el ángulo de contacto, la distancia b (ver figura III 13) y en la columna denominada distancia media, la raíz de la suma cuadrática de la distancia de los puntos experimentales a la circunferencia dividida por la raíz del número de puntos ajustados (150). La menor distancia entre los puntos experimentales y la circunferencia corresponde, en este ejemplo, a un radio de 96 pixeles.

Radio	θ calc	b calc	distancia media
92	35	39.6	1.05
93	36	39	0.96
94	37	38	0.8
95	37	38	0.72
96	38	37	0.71
97	39	36	0.78

Tabla III 2: Resultados del ajuste con una circunferencia de la interfase mostrada en la figura III 11. El ángulo calculado está en grados y las demás magnitudes en pixeles.

El ángulo de contacto se calcula mediante la relación geométrica:

$$\cos \theta = \frac{D}{2R}$$

donde R es el radio de la circunferencia y D la distancia entre los extremos de los puntos experimentales, tal como se indica en la figura III 12, en la que se muestran la interfase experimental y la circunferencia que mejor la ajusta. Se ve que el acuerdo es muy bueno.

Como hemos dicho al describir el sistema experimental (sección III 2 1), con el fin de disminuir las distorsiones ocurridas por refracción en las interfases cilíndricas, el tubo capilar está sumergido en un baño del mismo líquido l que constituye la gota. Tales deformaciones ocurren en el plano perpendicular al eje del tubo modificando su diámetro aparente en un factor relacionado con el cociente entre el índice de refracción del líquido l (entre 1.33 para el agua y 1.5 para el glicerol) y el del PVC (1.54) y con el espesor de la pared del tubo [70].

En principio, este efecto cambiaría la forma circular de la interfase por el de una elipse. Sin embargo, el muy buen ajuste obtenido con una circunferencia muestra que la distorsión es despreciable. De hecho, en la tabla II 2 hemos mostrado que la distancia media entre los puntos experimentales y la circunferencia con la que se ajustan, es menor a 1 pixel. Nótese que si la deformación del diámetro fuera mayor al 10% (alrededor de 15 pixeles), el efecto sería claramente visible al intentar ajustar los puntos con una circunferencia. Por otro lado, una deformación menor al 10 % implicaría un error menor a 2° para un ángulo de 60° y menor que 3° para uno de 40°. Estos errores son del orden de la dispersión de los datos experimentales por lo que se concluye que la distorsión no afecta la determinación del ángulo de contacto.

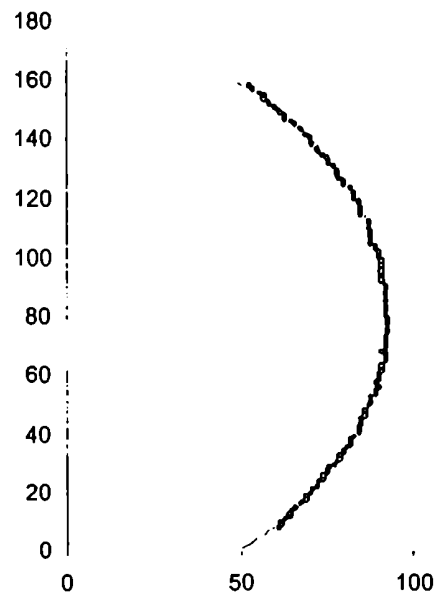


Figura III 12: Método de la circunferencia. Interfase experimental (puntos) y la circunferencia que mejor los ajusta (línea). La interfase corresponde a la de la figura III 11 y los ejes están en pixeles.

Una vez comprobado que la interfase es un casquete esférico, el ángulo de contacto dinámico puede calcularse por un segundo método más sencillo que el anterior, que consiste en aplicar la relación geométrica:

$$\cos \theta = \frac{2ab}{a^2 + b^2}$$

En la figura III 13 se ve la imagen digitalizada de la interfase y el significado de las distancias a y b las que se determinan de la siguiente manera: se define el segmento AB que une los puntos de contacto superior e inferior entre la interfase y la superficie sólida y se traza la mediana de AB que interseca a la interfase en el punto D . Así, $a = AB/2$ y $b = CD$. En todos los casos, una recta paralela a AB resulta tangente a la interfase en el punto D .

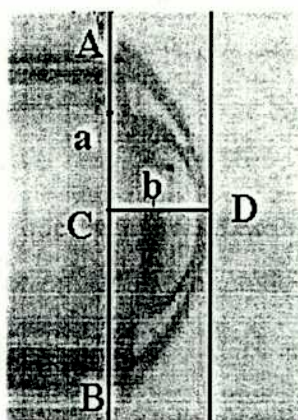


Figura III 13: Método de la mediana

El tercer método consiste en imprimir la imagen digitalizada, trazar sobre el papel las rectas tangentes a la interfase que pasan por los puntos A y B (figura III 14) y medir los ángulos θ_A y θ_B . El ángulo de contacto se calcula como el promedio de estos ángulos.

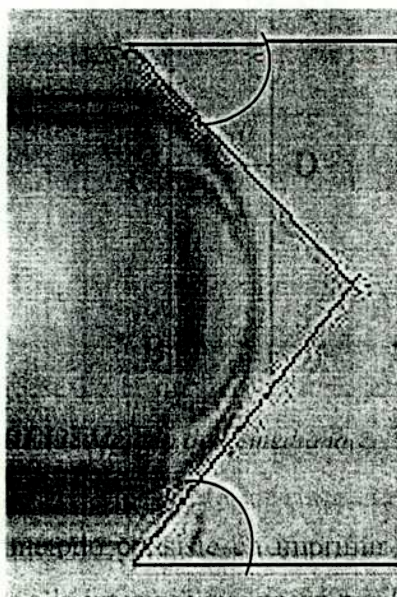


Figura III 14: Método de las tangentes. El ángulo superior es de 43° y el inferior de 38° .

Para obtener el ángulo de contacto correspondiente a una velocidad dada, se toman varias imágenes sucesivas durante la misma experiencia (figura III 15) y se calculan los ángulos de contacto empleando los tres procedimientos explicados.

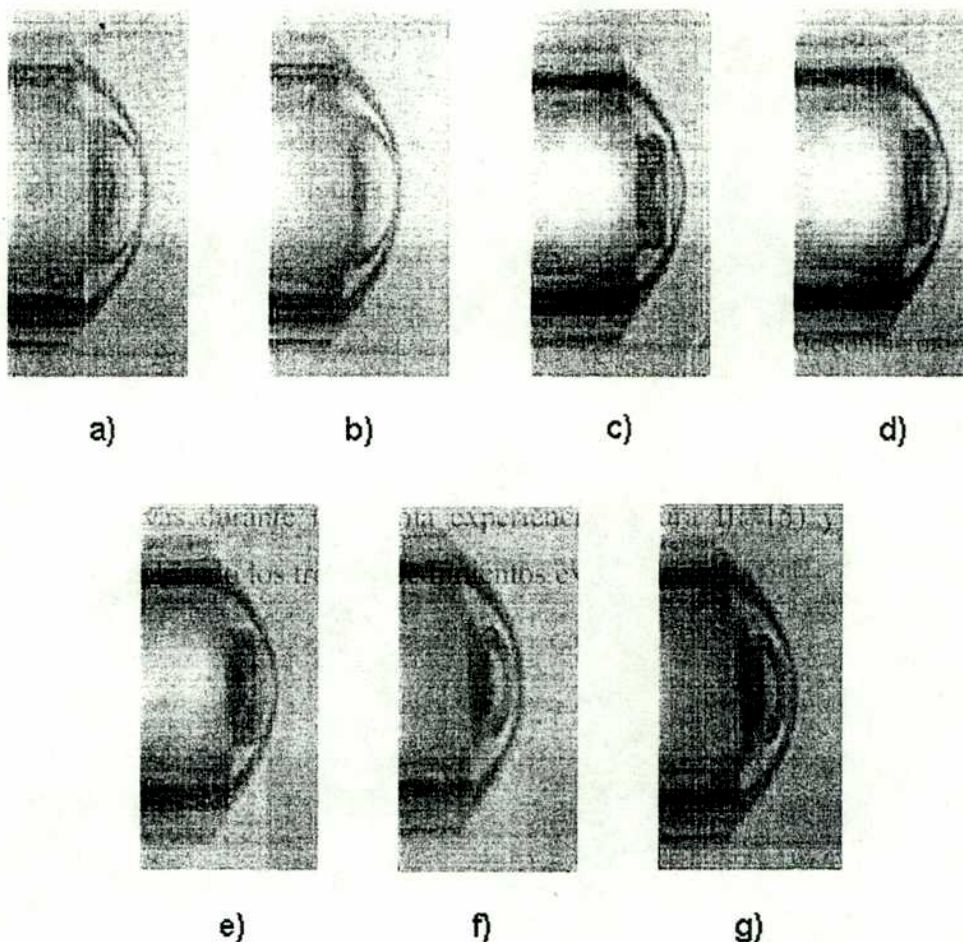


Figura III 15: Secuencia de imágenes de la interfase aire desplazando glicerol tomadas a distintos tiempos en la misma experiencia, $Ca = 5 \cdot 10^{-3}$.

En la tabla III 3 se muestran los valores del ángulo de contacto obtenido según los tres métodos descritos a partir de cada una de las imágenes de la figura III 15, el valor medio y la desviación estándar.

Figura	θ_1	θ_2	θ_3
a	36.3	36.7	34
b	38.8	38.6	40
c	40.6	41.1	41
d	39.7	39.2	40
e	38.4	38.6	38
f	37.5	37.3	36
g	37.2	36.9	37
medido	38.4	38.3	38
error	1.5	1.5	2.5

Tabla III 2: Angulo de contacto de cada una de las imágenes de la figura III 15. θ_1 : método de la circunferencia, θ_2 : método de la mediana, θ_3 : método de las tangentes.

Se ve que los valores de θ_1 , θ_2 y θ_3 obtenidos para cada una de las imágenes coinciden dentro de un error de 1° y sus valores medios, dentro de un error de 0.2° . Sin embargo, los valores calculados con el método de las tangentes (θ_3) presentan la mayor dispersión por lo que se descartó.

En cuanto a los otros dos métodos, se observa que tanto los valores medios de θ como su desviación estándar presentan un excelente acuerdo; como el método de la circunferencia es mucho más trabajoso que el de la mediana, se decidió finalmente optar por éste último.

Para medir la velocidad con que avanza la interfase se digitaliza el video completo y, cuadro a cuadro, se obtiene la posición de un punto de la interfase. En la figura III 16 se muestra, a modo de ejemplo, la variación con el tiempo de las posiciones de los puntos A, B y D definidos en la figura III 13 correspondiente a la experiencia cuyas imágenes se muestran en la figura III 15. La posición se registra con un error de 0.002 cm y el tiempo con 0.03 seg. También se muestran las regresiones lineales de las tres series de datos. Las pendientes son, por supuesto, las velocidades respectivas.

experimental de ± 2 pixeles, por lo que se puede concluir que el ángulo de contacto dinámico permanece constante.

Resultados igualmente repetitivos se obtuvieron para todas las velocidades analizadas. A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos para interfases aire – líquido y líquido – líquido. Se contrastan con los modelos teóricos ya discutidos en este capítulo y se extraen las conclusiones.

III 2 4 Relación de θ con θ_e y Ca

Sistemas aire-líquido

Con la técnica descrita se investigó, en primer lugar, la variación del ángulo de contacto con la velocidad de una interfase aire – líquido en el caso menos estudiado en que el líquido retrocede sobre el sólido.

Como se consignó en la Tabla III 1, se utilizaron glicerol puro, agua pura y dos soluciones acuosas de glicerol, una al 88 %, la otra al 76 %. Esta elección permite variar la viscosidad en tres órdenes de magnitud y dado que las tensiones superficiales de los cuatro líquidos son similares, el número capilar, $Ca = \mu V/\gamma$, varía entre $2 \cdot 10^{-8}$ y $9 \cdot 10^{-3}$.

En la figura III 18 se muestran los datos experimentales de la variación de θ con Ca para aire empujando a las distintas soluciones de glicerol en agua. Se representan en el mismo gráfico los datos correspondientes a glicerol puro (círculos llenos), solución al 88% de glicerol en agua (rombos vacíos), solución al 76% de glicerol en agua (rombos llenos) y agua (círculos vacíos).

Recordamos que para cada líquido existe una velocidad máxima para la cual la interfase deja de ser un casquete esférico. En cuanto al límite inferior, se estudió el mínimo caudal que permite la bomba utilizada (0.03 ml/h) que corresponde a una velocidad de $1 \mu\text{m/s}$. Nótese que este valor de la velocidad da lugar a números capilares muy distintos según sea el líquido que se utilice, para el agua resulta $Ca \cong 2 \cdot 10^{-8}$ mientras que para el glicerol es $Ca = 2 \cdot 10^{-6}$.

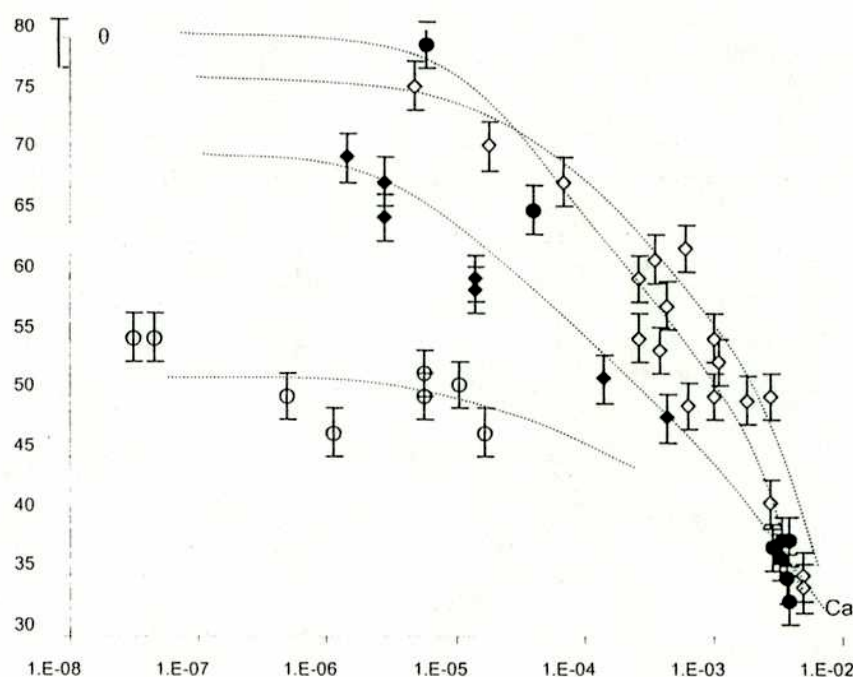


Figura III 18: Variación del ángulo de contacto dinámico con el número capilar para aire desplazando: glicerol puro (●); solución al 88% de glicerol en agua (◇); solución al 76% de glicerol en agua (◆) y agua pura (○). Las líneas punteadas son sólo una guía visual.

Se observa que en todos los casos θ disminuye con el número capilar. En cuanto al valor de θ cuando Ca tiende a cero, en la figura se ve que sólo para el sistema aire – agua fue posible alcanzar números capilares suficientemente bajos como para hacer evidente que θ se mantiene aproximadamente constante para valores de Ca menores que 10^{-5} . La limitación del dispositivo experimental, concretamente de la bomba de caudal constante, impide disminuir aún más los valores de los números capilares cuando se trabaja con los restantes líquidos por lo que se tomó como ángulo estático (tabla II 7) el valor medido a la menor velocidad alcanzable que, como se dijo, es de $1\mu\text{m/s}$. De hecho, esta limitación no influye en el valor del ángulo estático: en todos los trabajos citados el ángulo de contacto estático coincide con el valor dinámico obtenido para números capilares del orden de 10^{-5} a 10^{-6} [33,75,76,87,78,79,134,137] y en algunos casos para $Ca \cong 10^{-4}$ [89].

Debe tenerse en cuenta que dado que el ángulo se mide a través de la fase líquida y ésta retrocede, θ_c es en realidad θ_r , ángulo de retroceso.

En la figura III 19 se muestra que los mismos datos se agrupan en una única curva cuando se representa la diferencia entre el ángulo estático y el dinámico en función del número capilar.

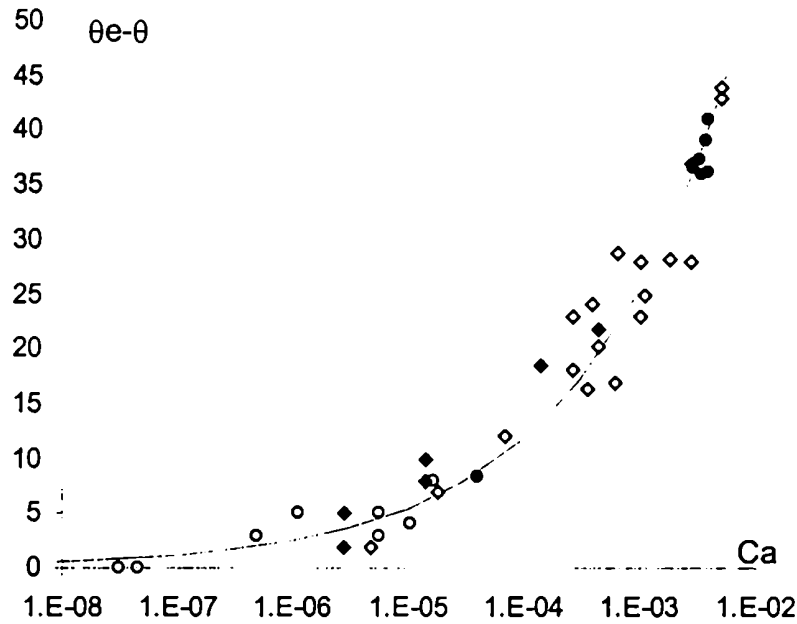


Figura III 19: Variación con el número capilar de la diferencia entre el ángulo estático y el dinámico para aire empujando: glicerol puro (◇); solución al 88% de glicerol en agua (●); solución al 76% de glicerol en agua (◆); agua pura (○) y (—) ajuste con una ley de potencias.

La línea llena corresponde al ajuste con una ley de potencias, que resulta ser:

$$\theta_e - \theta = 250 Ca^{0.33}$$

En el apartado III 1 1 se vió que esta forma funcional con un exponente muy similar, fue utilizada por Shen *et al.* [96] para correlacionar sus datos experimentales. Nótese que este exponente es el mismo que el de la ley de Tanner para sistemas que presentan mojado total. De hecho, es una generalización de dicha ley, para el caso de ángulos de contacto estático distinto de cero.

En la figura III 20 se comparan los datos experimentales con la dependencia $\theta(Ca)$ predicha por el modelo hidrodinámico de Cox (ecuación III 1). Sólo se muestran los datos de glicerol puro y de la solución al 88% ya que al tener ángulos de contacto estático muy similares deberían caer sobre una misma curva. En esta representación se eligió $\ln(K/l_s) = 12$,

valor típico para dicha constante. Se puede observar la mala concordancia entre la teoría y los datos experimentales. Cabe recordar que el modelo de Cox tampoco ajusta aceptablemente los datos experimentales obtenidos por Fermigier cuando, al igual que en nuestro caso, el fluido desplazado es un líquido [89].

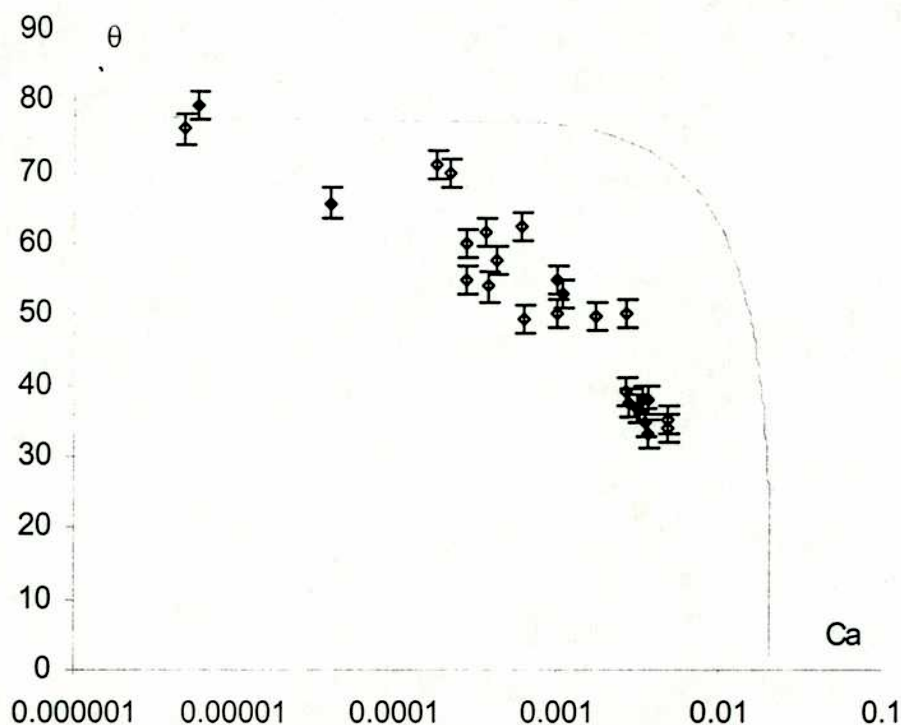


Figura III 20: Ajuste de los datos experimentales correspondientes a glicerol puro y solución al 88% de glicerol en agua con el modelo hidrodinámico de Cox. $\lambda = 0$, $\ln (K/l_v) = 12$

Finalmente, en la figura III 21 se muestra el ajuste de nuestros datos experimentales con el modelo molecular de Blake [135] incluida la corrección por viscosidad (ecuación III 10). Se grafica $\gamma (\cos \theta - \cos \theta_e)$ en función del logaritmo de la viscosidad por la velocidad. Nótese que como θ_e y θ se miden a través de la fase líquida que retrocede, $\theta_e > \theta$ y θ disminuye con la velocidad.

Recordamos que Blake propone distintos valores de λ y ΔG_s para velocidades altas y bajas, explicando dicha diferencia en la existencia de sitios polares y no polares sobre la superficie sólida. Para velocidades suficientemente bajas, λ^2 y ΔG_s son grandes, las interacciones fuertes de la superficie sólida (de mayor energía de activación) dominan la cinética de la línea de triple contacto y debido a los tiempos de relajación relativamente largos

para cada desplazamiento molecular, se obtiene una interfase sólido - líquido en equilibrio luego del pasaje de la LTC.

Para velocidades altas, ambos parámetros disminuyen. Esto implica un mayor número de interacciones débiles (de menor energía de activación) por unidad de área, ya que la densidad de sitios, inversa de λ^2 , aumenta. Las moléculas que interactúan más fuertemente no tienen tiempo de relajar y se adsorbe una capa del fluido desplazado que no está en equilibrio y eventualmente se desorberá. Sin embargo, la línea de contacto no se mueve por el plano de la superficie sólida sino unas capas moleculares más arriba, modificándose de esta forma los parámetros moleculares.

Como se discutió en el apartado III 1, es posible que el PVC presente este comportamiento dada la composición del material: los sitios polares corresponden a los grupos hidro-clorados (energía de activación mayor) y los no polares a los hidrogenados (energía de activación menor). Por lo tanto, los datos experimentales se ajustaron con la ecuación III 10 y diferentes parámetros para velocidades bajas y altas.

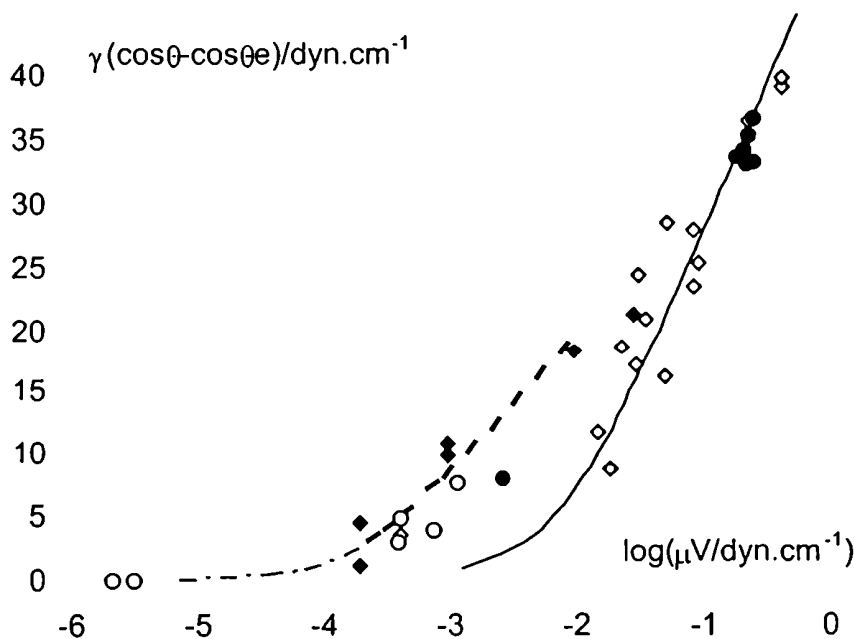


Figura III 21: Ajuste de los datos experimentales con el modelo molecular de Blake [135].

Línea punteada: $\lambda = 12.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $\Delta G_s = 31.5 \text{ KJ mol}^{-1}$, línea llena: $\lambda = 8.14 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $\Delta G_s = 20.6 \text{ KJ mol}^{-1}$

Para la curva punteada, correspondiente a bajas velocidades, resultó:

$$\lambda = 12.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\Delta G_s = 31.5 \text{ KJ mol}^{-1}$$

y para velocidades altas, curva llena, el mejor ajuste corresponde a:

$$\lambda = 8.14 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\Delta G_s = 20.6 \text{ KJ mol}^{-1}$$

En todos los casos se estimó v_L como el volumen molecular del glicerol, $v_L = 12 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ y para θ_c se tomaron los valores que se muestran en la tabla II 7.

Los valores obtenidos para los parámetros λ y ΔG_s se discutirán y compararán con los obtenidos por otros autores, luego de presentar los resultados experimentales en sistemas líquido - líquido y su ajuste con el mismo modelo molecular. Por el momento sólo hacemos notar que el orden de magnitud es compatible con su significado físico.

Sistemas líquido-líquido

Como dijimos en la sección III 2 1, también se estudió el proceso de demojado en sistemas líquido - líquido, esto es: gotas de soluciones acuosas de glicerol de distinta viscosidad desplazadas por aceites de siliconas de 400 cp de viscosidad. De esta manera y tal como se mostró en la tabla III 1, el cociente de viscosidades entre el fluido 2, líquido desplazante, y el fluido 1, líquido desplazado, se varió entre 1 y 400.

Con la técnica ya descripta se investigó la variación del ángulo de contacto dinámico con la velocidad de la interfase. En la figura III 22 se muestran los datos experimentales correspondientes a todos los sistemas líquido - líquido estudiados. Se grafica la variación de la diferencia entre el ángulo de contacto estático y el dinámico con el número capilar. En la leyenda de la figura se indica el par de líquidos al que corresponden los símbolos mediante las viscosidades de cada uno de ellos, por ejemplo, (400 - 10) significa que una gota de solución acuosa de glicerol con viscosidad $\mu_1 = 10 \text{ cp}$ es desplazada por aceite de siliconas con $\mu_2 = 400 \text{ cp}$. Cabe aclarar que el número capilar se define utilizando la viscosidad del líquido

desplazado: $Ca = \mu_l V / \gamma$ y que el rango de variación de Ca posible de ser estudiado experimentalmente con cada par de líquidos está acotado inferior y superiormente por los mismos motivos que en el caso de interfases aire – líquido. De esta forma, el rango total de Ca explorado fue: $5 \cdot 10^{-7} < Ca < 5 \cdot 10^{-3}$.

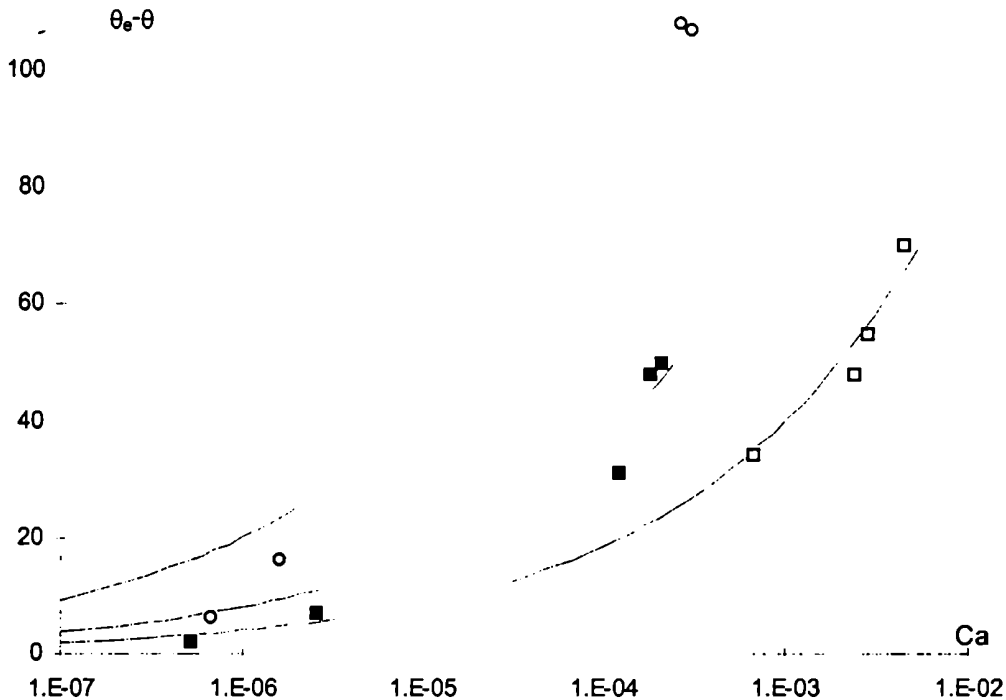


Figura III 22: Variación con el número capilar de la diferencia entre el ángulo de contacto estático y el dinámico para PDMS de 400 cp de viscosidad desplazando distintas soluciones de glicerol en agua y ajuste con la ley de potencias: $\theta_e - \theta = K Ca^{1/3}$. (O) (400 - 1), $K = 2000$; (■) (400 - 10), $K = 800$; (□) (400 - 400), $K = 400$.

En la misma figura se superpone con líneas llenas el ajuste de los datos con la ley empírica propuesta por Shen y Ruth [96]: $\theta_e - \theta = K Ca^{0.33}$ que ya mostramos que con $K = 250$, describe adecuadamente todos los datos correspondientes a sistemas en los que se desplaza una gota líquida con aire. En la figura se ve que es posible ajustar razonablemente bien los tres conjuntos de valores con dicha ley aunque el coeficiente K no es constante como sí lo es en el caso del aire desplazando distintas soluciones de glicerol en agua. De hecho, K disminuye con la viscosidad del líquido desplazado.

Concluimos entonces que la ley empírica propuesta por Shen y Ruth es adecuada para describir con un único coeficiente K la variación de θ con θ_e y Ca tanto para interfases en las

que un líquido desplaza aire (situación estudiada por Shen y Ruth) como en la condición inversa en la que aire desplaza un líquido (este trabajo). Sin embargo, para extenderla al caso en que los dos fluidos involucrados son viscosos es necesario investigar sistemáticamente la variación de K con ambas viscosidades, cometido que queda fuera del alcance propuesto para este trabajo.

Contrastamos ahora nuestros datos experimentales con el modelo hidrodinámico desarrollado por Cox [100] sobre el que ya se ha mostrado que aunque ajusta muy bien los datos correspondientes a líquido desplazando aire [83,87], no reproduce la situación en que el líquido es el desplazado, estudiada por Fermigier [89] y en este trabajo. En la figura III 23 se presentan el ajuste de los datos experimentales correspondientes al sistema PDMS ($\mu_2 = 400$ cp) desplazando agua ($\mu_1 = 1$ cp).

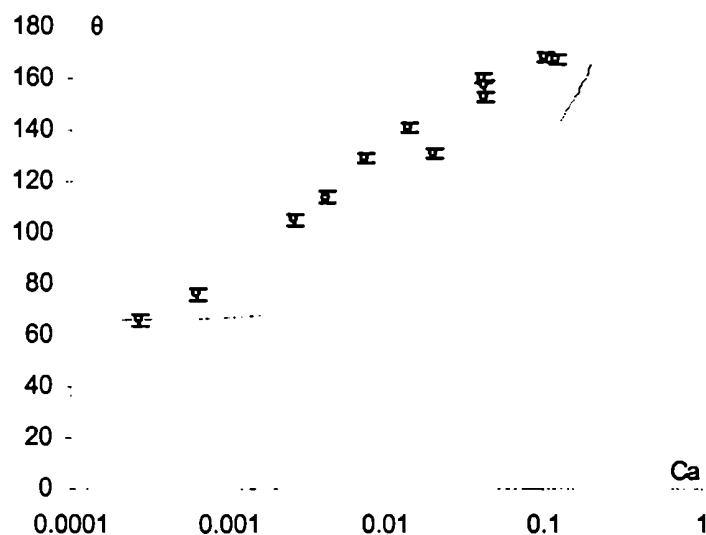


Figura III 23: Ángulo dinámico en función del número capilar para el sistema PDMS ($\mu_2 = 400$ cp) empujando agua ($\mu_1 = 1$ cp). La línea llena es el ajuste por el modelo teórico de Cox con $\lambda = \mu_1 / \mu_2 = 1/400$ y $\ln(K/l_0) = 12$.

Nuevamente se ve que el ajuste con el modelo de Cox no es bueno y similar resultado se obtiene con los otros dos sistemas líquido – líquido.

Finalmente, se comparan los resultados experimentales líquido - líquido con la predicción teórica del modelo molecular de Blake [135]. Ya se ha visto que con dicho modelo se obtiene una muy buena descripción de numerosos datos experimentales

[33,75,76,87,78,79,134,137] incluidos los correspondientes a interfases aire – líquido presentados en este trabajo.

En la figura III 24 se representa $\gamma (\cos \theta_e - \cos \theta)$ en función del logaritmo de $\mu_1 V$ para los 3 sistemas líquido – líquido estudiados.

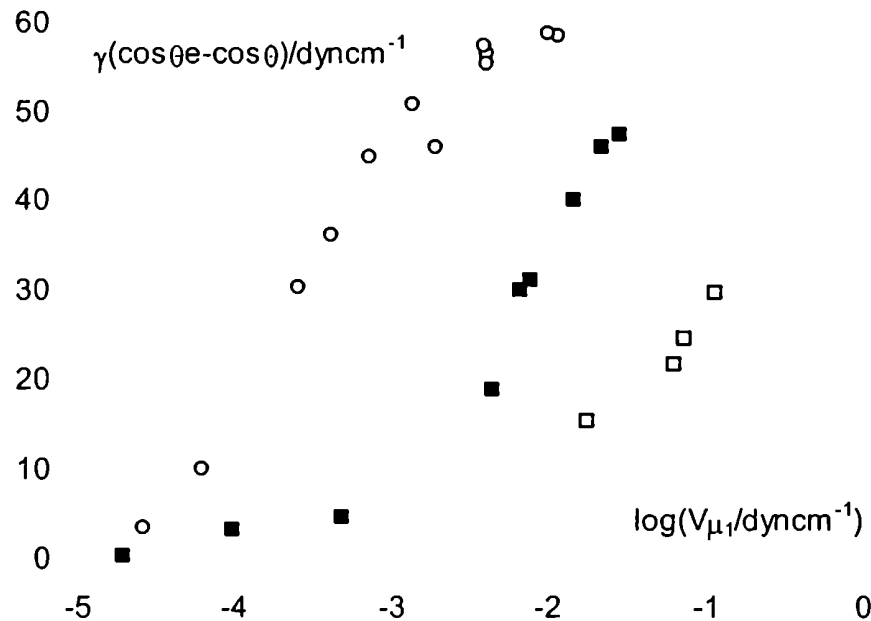


Figura III 24: Datos experimentales correspondientes a PDMS de 400 cp de viscosidad desplazando distintas soluciones de glicerol en agua representados de acuerdo al modelo teórico de Blake [135]. (○) (400 - 1); (■) (400 - 10); (□) (400 - 400).

Se ve que tal como ocurre con la ley empírica propuesta por Shen y Ruth, los datos experimentales no pueden ser ajustados por una única curva lo que parece indicar que los tres sistemas estudiados (400-1, 400-10, 400-400) presentan distintos valores de los parámetros de ajuste λ y ΔG_s . Como dichos parámetros están relacionados con las interacciones entre las moléculas de las tres fases en las cercanías de la línea de triple contacto, esta posibilidad resulta incongruente ya que los tres sistemas son muy similares desde el punto de vista molecular. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el modelo de Blake no aborda el caso de dos líquidos viscosos por lo que es necesario generalizarlo para tener en cuenta la viscosidad del líquido desplazante.

Recordemos que Blake evalúa los efectos de la pérdida de energía por viscosidad siguiendo el formalismo de Eyring y desdoblado la energía de activación ΔG_w en dos términos: ΔG_s (que tiene en cuenta sólo las interacciones con el sólido) y ΔG_v (energía de activación viscosa). Blake estudia solamente el caso en que uno de los fluidos es inviscido y por lo tanto ΔG_v tiene en cuenta la única pérdida viscosa existente: la que ocurre en el seno del líquido. Sin embargo, propone que cuando un líquido desplaza a otro líquido, ΔG_v debe tener en cuenta la disipación viscosa a ambos lados de la LTC. Esto se logra sumando ambas contribuciones, simplemente reemplazando en la ecuación III 10, μ por $\mu_1 + \mu_2$, lo que lleva a:

$$V(\theta_d) = 2\lambda \left(\frac{k_B T}{(\mu_1 + \mu_2) v_L} \right) e^{(-\Delta G_s / Nk_B T)} \text{SenH} \left(\frac{\gamma(\cos \theta_e - \cos \theta) \lambda^2}{2nk_B T} \right) \quad \text{III 11}$$

En la figura III 25 se representa, entonces, $\gamma(\cos \theta - \cos \theta_e)$ en función del logaritmo de $(\mu_1 + \mu_2) V$.

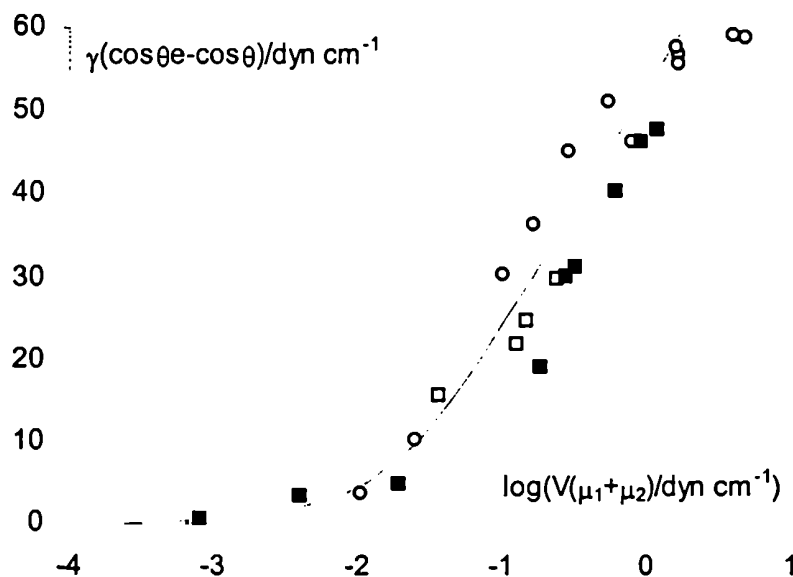


Figura III 25: Datos experimentales correspondientes a PDMS de 400 cp de viscosidad desplazando distintas soluciones de glicerol en agua y ajuste con el modelo teórico de Blake modificado. (○) (400 - 1); (■) (400 - 10); (□) (400 - 400). $\lambda = 8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ y $\Delta G_s = 31.8 \text{ KJ mol}^{-1}$, $\theta_e = 65^\circ$.

De esta forma todos los datos se agrupan en una única curva que es reproducida aceptablemente bien por el modelo molecular modificado. Además, los órdenes de magnitud de los parámetros que se obtienen del ajuste: $\lambda = 8 \cdot 10^{-8}$ cm y $\Delta G_s = 31.8$ KJ mol⁻¹, son compatibles con su significado físico. Nótese también que todos los datos se ajustan con un único juego de parámetros y que éstos corresponden a valores de la ordenada comparables a lo que en sistemas aire – líquido llamamos “velocidades altas” lo que significa que la magnitud que define el cambio de régimen no es la velocidad sino el producto de $(\mu_1 + \mu_2)$ y la velocidad.

A continuación se discutirán los valores de estos parámetros y de los correspondientes a los sistemas aire – líquido presentados en la sección anterior, comparándolos con los reportados por Blake [135], quien ajustó sus datos experimentales y los de otros investigadores con el modelo molecular.

Análisis comparativo de los parámetros del modelo molecular

En la tabla III 4 se consigna el sistema experimental utilizado por los distintos autores, los valores de λ y ΔG_s obtenidos y la referencia correspondiente. Se incluyen los resultados del presente trabajo.

	Sistema	ΔG_s (KJ mol ⁻¹)	λ (nm)	Referencia
1	PDMS – aire – vidrio $10^{-3} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10$	8.8	0.8	Hoffman [87]
2	soluciones de resinas poliéster en estireno – aire – vidrio $10^{-2} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^2$	10	0.69	Inverarity [75,76]
3	soluciones de poliestireno en xileno – aire – vidrio $10^{-4} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^2$	13	1	Inverarity [75,76]
4	soluciones de glicerol en agua – aire – vidrio $10^{-4} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10$	17	0.66	Inverarity [75,76]
5	soluciones de glicerol			

	en agua – aire – Mylar $10^{-3} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^2$	22	0.92	Burley-Kennedy [78,79]
6	soluciones de glicerol en agua – aire – PET $10^{-4} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^{-2}$ $10^{-2} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^2$	30 5.6	1.4 0.46	Blake [135]
7	aire – soluciones de glicerol en agua – PVC $10^{-6} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^{-2}$ $10^{-2} < (\mu_1 + \mu_2) V < 1$	31.5 20.6	1.29 0.81	este trabajo
8	PDMS – soluciones de glicerol en agua – PVC $10^{-3} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10$	31.8	0.8	este trabajo

Tabla III 4: Valores de los parámetros de ajuste del modelo molecular de Blake (ΔG_s y λ) para distintos sistemas, obtenidos en éste trabajo y en trabajos previos.

Aún sin pretender hacer un análisis pormenorizado de los valores de ΔG_s y λ consignados, de la tabla surgen algunas consideraciones interesantes. Para todos los sistemas y todos los rangos del producto $(\mu_1 + \mu_2) V$ explorados, la distancia entre los sitios de adsorción, λ , varía entre 0.46 y 1.4 nm, valores del orden de las distancias interatómicas.

En cuanto a los valores de ΔG_s , en la tabla se ve que oscilan entre 5.6 y 31.8 KJ mol⁻¹. Sin duda, el valor de ΔG_s depende del fluido que se desorbe de la superficie sólida, del que se adsorbe y de la superficie ya que está vinculado a la energía necesaria para desalojar las moléculas del fluido desplazado de los sitios ubicados en la superficie sólida y reemplazarlas por el fluido desplazante. En general, resulta energéticamente más costoso desorber las moléculas de un líquido que las de aire. Es natural, entonces, que los valores de ΔG_s sean menores para sistemas líquido - aire (1 a 6) que para aire - líquido (7) y que estos últimos sean menores que los correspondientes a los de líquido – líquido (8).

Por otro lado, nuestros resultados para ΔG_s correspondientes a valores bajos del producto $(\mu_1 + \mu_2) V$ son muy parecidos a los obtenidos por Blake con un sistema similar

(soluciones de glicerol empujando aire sobre PET), sin embargo, para valores altos de ese producto, ΔG_s toma valores muy distintos: $\Delta G_{s \text{ Blake}} \cong 6 \text{ KJ mol}^{-1}$ $\Delta G_{s \text{ este trabajo}} \cong 21 \text{ KJmol}^{-1}$.

El acuerdo para valores bajos del producto ($\mu_1 + \mu_2$) V puede deberse a que, como ya se dijo, a velocidades pequeñas ($Ca < 10^{-3}$) el tiempo de avance de la interfase es menor al necesario para desalojar las moléculas de los sitios de adsorción y reemplazarlas por las del fluido que avanza, por lo tanto el proceso de adsorción - desorción se realiza en condiciones de cuasi-equilibrio. En estas condiciones y aunque en las experiencias de Blake el líquido desplaza al aire y en nuestro caso el proceso es el inverso, resulta natural suponer que los parámetros no varían con el sentido de avance de la interfase.

Por el contrario, para velocidades grandes ($Ca > 10^{-3}$), el avance de la interfase se produce tan rápidamente que no le da tiempo a las moléculas a acomodarse y la línea de contacto aparente se mueve por encima de unas pocas capas de moléculas del fluido desplazado. La diferencia entre los valores de ΔG_s puede deberse entonces, a que en las experiencias de Blake el fluido desplazado es aire y en el nuestro es un líquido.

III 3 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la variación del ángulo de contacto con la velocidad de la interfase. Como se dijo al finalizar el capítulo II, resulta imprescindible conocer esta dependencia para los sistemas específicos fluido - líquido - sólido que se utilizan en las experiencias de demojado ya que una película que demoja es una interfase en movimiento. También dijimos que aportar al esclarecimiento de la relación funcional entre el ángulo de contacto dinámico, el estático y la velocidad, constituye un objetivo en sí mismo ya que aún hoy es motivo de discusión.

Se desarrollaron dispositivos y técnicas experimentales que permitieron determinar en geometría cilíndrica el ángulo de contacto dinámico simultáneamente con la velocidad de avance de la interfase.

Se obtuvo experimentalmente la dependencia buscada y como límite se determinó también el ángulo de retroceso de cada uno de los sistemas estudiados.

Mostramos que la ley empírica $\theta - \theta_e = K Ca^\alpha$ propuesta por Shen y Ruth para sistemas en los que un líquido desplaza aire, ajusta con un único valor de la constante K los datos experimentales correspondientes los sistemas aire – líquido estudiados en este trabajo. También extendimos su aplicación a sistemas líquido – líquido aunque en ese caso, K depende de la viscosidad del fluido desplazante.

De las dos maneras de abordar el problema de la LTC en movimiento: molecular e hidrodinámica, hemos mostrado que la molecular es la que mejor ajusta nuestros datos experimentales y que los modelos hidrodinámicos muestran un desacuerdo importante.

Aplicamos el modelo molecular teniendo en cuenta el efecto de la viscosidad de ambos líquidos involucrados y calculamos y analizamos los valores de los parámetros de ajuste comparándolos con los reportados en la bibliografía.

En síntesis, el modelo molecular reproduce muy bien la variación del ángulo dinámico con la velocidad para números capilares inferiores a 10^{-3} , pero se aparta de los resultados experimentales para valores mayores, por lo que es necesario modificarlo desarrollando un modelo mixto que tenga en cuenta las deformaciones de la interfase en las cercanías de la LTC debidas a los efectos viscosos. Este es uno de los mayores desafíos del momento en el área.

En el siguiente capítulo se presentará el estudio experimental de la dinámica del demojado de películas líquidas planas sobre PVC en presencia de aire.

Capítulo IV

Demorado en geometría plana

Introducción

Se conoce con el nombre de demojado a la retracción espontánea que sufre una película líquida inicialmente extendida, sobre una superficie. Este es el proceso que ocurre sobre el parabrisas de un automóvil en días de lluvia o sobre las plumas de las aves acuáticas que salen secas del agua, entre otros ejemplos de la vida cotidiana.

Si bien existen otras formas para secar superficies, como la evaporación o la imbibición capilar (papel absorbente, esponja, etc.), bajo ciertas circunstancias el demojado permite un secado más rápido y limpio: un secado por evaporación deja restos de sales sobre la superficie seca, en cambio, un secado por demojado las remueve debido al movimiento del líquido que se retrae. Por eso los productos limpiadores (como los detergentes empleados para lavar la vajilla, o los champúes para lavar el cabello) se formulan de manera de aprovechar al máximo el fenómeno del demojado. Este y otros ejemplos hacen que el demojado adquiera gran importancia en numerosos procesos industriales: favorecer el frenado de vehículos sobre rutas mojadas, evitar la aparición de una capa de lodo sobre la superficie externa de los aviones antes del despegue, controlar la dinámica de adhesión sobre sustratos biológicos mojados.

Tan importante es controlar que el demojado ocurra como, en otras ocasiones, que no ocurra, es decir que la película líquida no demoje, es el caso de los procesos de pintado y recubrimiento de superficies, encolado, estabilización de la película lagrimal [12]. A pesar de sus innumerables aplicaciones tecnológicas, de las que hemos mencionado sólo unos pocos ejemplos, no existe una descripción completa de la dinámica del proceso de demojado.

Como ya se mencionó en el capítulo I, los mecanismos de retracción de películas son análogos a los de las transiciones de fase: si la película es metastable, demoja por nucleación y crecimiento de zonas secas [17], si en cambio es inestable demoja espontáneamente por amplificación de ondas capilares, este es el caso del demojado “espinodal” [14,15] que se limita al caso de películas de espesores nanoscópicos, en condiciones de pureza extrema (para evitar la nucleación debida a la presencia de impurezas) [14] y siempre que la constante de Hamaker sea negativa.

La primera observación del demojado espinodal se debe a Reiter [14, 15] quien realizó un estudio experimental detallado sobre la ruptura y desarrollo del demojado de películas ultrafinas (~ 20 nm) de poliestireno sobre pastillas de silicio. Estableció que luego de la ruptura de la película se crean agujeros que rápidamente crecen, convergen y se unen para formar estructuras poligonales cuyo tamaño está en directa relación con el espesor de la película h , escalando como h^2/a , donde a es la longitud típica del tamaño de las moléculas del líquido. El tamaño de dichas estructuras surge de la competencia entre los dos términos que componen la energía de la interfase: el término capilar y el que da cuenta de las interacciones moleculares. Las cintas que forman los lados de los polígonos, se rompen luego en gotas esféricas debido a la inestabilidad de Rayleigh para estructuras cilíndricas y el radio de las gotas verifica: $r \sim h^{3/2}$ [14].

En trabajos posteriores al pionero de Reiter se puso en evidencia el demojado espinodal para tiempos cortos [15] estudiando el proceso de modulación del espesor de la película y su amplificación en función del tiempo para lo que se empleó un microscopio de fuerza atómica (AFM) en lugar del microscopio óptico empleado por Reiter. Sin embargo, los resultados son poco reproducibles y no se encuentra explicación para la aparición de agujeros a tiempos ultracortos.

Como ya se anticipó, el objetivo de esta tesis es contribuir a la comprensión del proceso de demojado por nucleación de películas metaestables, de espesores mayores que el micrón, para los que las interacciones moleculares son despreciables y la dinámica está gobernada entonces, por los efectos capilares y gravitatorios. Como se vio en el capítulo I (sección I 5 3) para que este tipo de demojado ocurra, el parámetro de esparcimiento S debe ser negativo y el espesor de la película debe ser inferior a un valor crítico dado por la ecuación I 15.

En la siguiente sección de este capítulo se hará una reseña de los antecedentes teóricos y experimentales más relevantes. Luego se describirá el equipo y la técnica experimental con los que se estudió el demojado en geometría plana y a continuación se presentarán y discutirán los resultados.

IV 1 Antecedentes experimentales y teóricos

Una gran cantidad de trabajos se han dedicado recientemente al estudio del demojado por nucleación en varios sistemas experimentales [17,141 a 148].

Se han empleado, por ejemplo, películas de PDMS sobre pastillas de silicio [17], de agua sobre láminas de acetato [141] y sobre vidrio tratado [142] o películas líquidas sobre otro líquido [143,144,145].

Andrieu *et al.* [141], trabajando con agua sobre láminas de acetato, estudiaron la influencia de la gravedad sobre la velocidad de demojado cuando los efectos inerciales predominan sobre los viscosos. Los mismos autores proponen un modelo teórico simple que explica alguna de las observaciones para los regímenes viscoso e inercial.

Buguin *et al.* [146] profundizan el estudio en sistemas que presentan régimen inercial, estudiando la propagación de ondas hacia el interior de la película líquida.

Debregeas con un dispositivo ingenioso, estudió el demojado de “películas” de aire con una cara en contacto con una superficie sólida y la otra con líquido [147], el mismo autor investigó la retracción de películas de jabón suspendidas, esto es, con ambas caras en contacto con aire [148].

IV 1 1 Demojado en régimen viscoso

El primer estudio experimental del proceso de demojado por nucleación fue efectuado por Redon [17] con películas de alcanos y de PDMS sobre pastillas de silicio tratadas de manera de que los líquidos las mojen parcialmente y que presenten histéresis muy pequeña [19,20]. Los alcanos permiten variar el ángulo de contacto del sistema y los PDMS la viscosidad de la película.

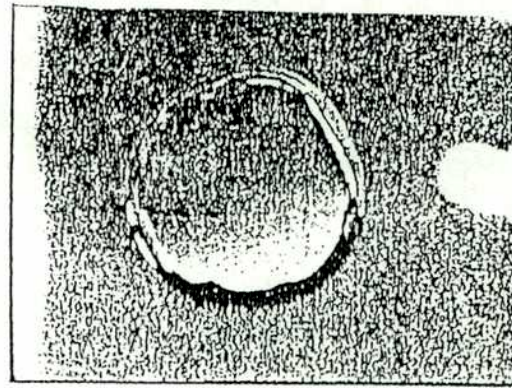
Una vez formada la película líquida, soplando aire o aspirando líquido produce un agujero de radio adecuado [149 a 151] en el centro de la misma y comienza el proceso de demojado: la zona seca aumenta su tamaño.

Redon estudió la velocidad con que se retrae la película variando el espesor de ésta entre 30 y 200 μm , la viscosidad del líquido entre 1 cp y 5000 cp y el ángulo estático entre 15° y 50°

Los resultados se pueden agrupar en dos tipos: aquellos donde la energía superficial y/o gravitatoria liberada por la película al retraerse se disipa esencialmente por efectos viscosos (régimen viscoso) y los obtenidos con películas líquidas de muy baja viscosidad en los que la energía superficial y/o gravitatoria se convierte en energía cinética (régimen inercial).

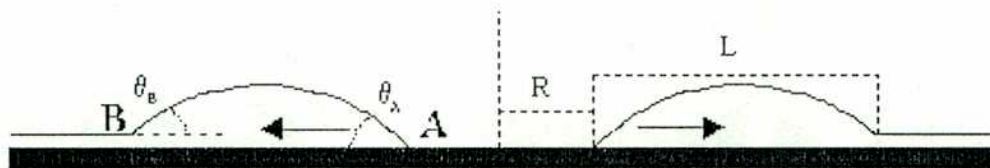
Además de ser el primero, el trabajo de Redon tiene el mérito de haber establecido las importantes características experimentales del proceso de demojado de películas planas sobre superficies sólidas, en régimen viscoso. Estas se enumeran a continuación:

- 1) Alrededor del agujero (zona seca) se forma un montículo que colecta el líquido que cubría la zona seca (figura IV 1 a).
- 2) El líquido del resto de la película permanece en reposo, sólo se mueve el montículo.
- 3) El radio del agujero, $R(t)$, crece linealmente con el tiempo, es decir que la velocidad de la LTC, o velocidad de demojado, resulta constante (figura IV 1 a).
- 4) En el rango estudiado, esta velocidad no depende del espesor de la película



7 min 30

a)



b)

Figura IV 1: Proceso de demojado por nucleación: a) vista superior [17], b) esquema de una vista lateral.

Para ángulos de contacto estáticos pequeños ($\theta_e < 30^\circ$), Redon *et al.* encontraron experimentalmente que la velocidad de demojado (V_d) crece con θ_e de la forma: $Ca_d = \mu V_d / \gamma \sim \theta_e^3$. Sin embargo, la constante de proporcionalidad varía con el líquido utilizado.

Brochard y de Gennes [152] explican los resultados experimentales de Redon *et al.* con un modelo simple válido para ángulo de contacto estático pequeños y basado en las siguientes hipótesis:

1) Lubricación. En todo punto del montículo y para todo tiempo la velocidad es paralela a la superficie sólida y sólo varía en la dirección perpendicular a ésta.

2) El perfil del montículo es circular. Esta fuerte suposición: curvatura independiente de la posición, implica que la presión en el interior del montículo se equilibra rápidamente y que el montículo se mueve como un sólido rígido. Como consecuencia, cuando el espesor de la película es pequeño comparado con la altura del montículo, el arco de círculo remata en ambos extremos con un mismo ángulo dinámico $\theta_A = \theta_B = \theta_d$ (figura IV 1 b).

3) Como el montículo colecta el líquido de la película, su volumen crece en el tiempo y su longitud $L(t)$ está ligada al radio $R(t)$ de la zona seca por la conservación del volumen que, si se aproxima el perfil del montículo por una circunferencia, toma la forma:

$$\pi R^2 h = \pi R L^2 \theta / 4$$

donde h es el espesor de la película.

4) La disipación viscosa está dominada por el flujo en el interior del montículo (modelo hidrodinámico), es decir que se desprecia la pérdida de energía de las moléculas líquidas al ser atrapadas por la superficie sólida (modelo molecular de Blake). Además la disipación se supone localizada básicamente en dos zonas: la zona cercana a la LTC (cuña posterior) y la cercana a la película en reposo (cuña anterior).

Al mismo resultado se puede llegar realizando consideraciones de tipo energéticas (igualando la energía superficial por unidad de tiempo que pierden las interfases al retraerse la película líquida con la perdida por el sistema por efectos viscosos) o de balances de fuerzas, como la que sigue:

Brochard y de Gennes parten de la ecuación que controla el movimiento general del montículo:

$$f_M = \frac{dP}{dt} + f_v \quad \text{IV 1}$$

donde f_M es la fuerza motriz, f_v es la fricción ejercida por el sólido sobre el líquido en movimiento y dP/dt es la variación con el tiempo del momento lineal.

Desprecian los efectos inerciales frente a los viscosos con lo que la ecuación IV 1 se reduce a la igualdad entre ambas fuerzas:

$$f_M = f_v \quad \text{IV 2}$$

Escriben la fuerza motriz por unidad de línea, f_M , como [153]:

$$f_M = \gamma + \gamma_{sl} - \gamma_{sg} - \frac{\rho g}{2} h^2$$

la que, en virtud de la definición de S y de h_c (ecuaciones I 7 y I 14), queda:

$$f_M = \frac{\rho g}{2} (h_c^2 - h^2)$$

y para espesores pequeños ($h \ll h_c$):

$$f_M = \frac{\rho g h_c^2}{2} = |S|$$

Por otra parte, con las hipótesis mencionadas se puede calcular la fuerza viscosa por unidad de línea, f_v , que el sólido ejerce sobre una cuña de ángulo θ pequeño avanzando con velocidad media V y perfil de velocidades tipo Poiseuille [10,152]:

$$f_v \cong \frac{3\mu V \ln\left(\frac{X_M}{b}\right)}{\theta}$$

El factor $\text{Ln} = \ln(X_M/b)$ –donde b es una longitud microscópica de tamaño molecular y X_M el tamaño característico de la cuña– describe la divergencia de la disipación viscosa en la LTC (ver capítulo III), y su valor está típicamente comprendido entre 10 y 20.

Brochard y de Gennes proponen un balance independiente para cada una de las cuñas del montículo. La fuerza capilar por unidad de línea no compensada sobre la línea de contacto

es $\gamma (\cos \theta_A - \cos \theta_e)$, por lo que la ecuación IV 2 aplicada a la cuña posterior (punto A de la figura IV 1 b) lleva a:

$$\frac{3 \mu V_A L n_A}{\theta_A} = \gamma (\cos \theta_A - \cos \theta_e)$$

Como la cuña anterior (punto B de la figura IV 1 b) avanza sobre la película líquida, el ángulo de equilibrio será 0 y el balance de fuerzas queda:

$$\frac{3 \mu V_B L n_B}{\theta_B} = \gamma (1 - \cos \theta_B)$$

Considerando que la velocidad con que crece la longitud del montículo es mucho menor que V_A y que V_B , toman $V_B \sim V_A = V$. Suponen la igualdad de los ángulos $\theta_A = \theta_B = \theta$ con θ_e y θ pequeños y obtienen:

$$\theta = \frac{\theta_e}{1 + \frac{L n_A}{L n_B}} \quad \text{IV 3}$$

En este punto, Brochard y de Gennes igualan los términos logarítmicos [10,12]: $L n_A \sim L n_B \sim L n$ con lo que llegan a: $\theta = \theta_e / \sqrt{2}$.

Finalmente, sumando las fuerzas viscosas e igualándolas a la fuerza motora total, obtienen la relación entre el número capilar de demojado y el ángulo estático:

$$Ca_d = \frac{\theta_e^3}{12 \sqrt{2} L n} \quad \text{IV 4}$$

Con esta expresión y tomando $L n$ = igual a 6 (para los alcanos), 10 para los PDMS con masa molecular menor que 50000 y 18 para los PDMS con masa molecular mayor que 50000 se ajustan muy bien los datos experimentales de Redon [17].

Sin embargo, en experiencias similares a las de Redon, Andrieu [154] midió θ y estableció que era muy inferior al valor que surge de la relación propuesta por Brochard y de

Gennes (el valor experimental es de 5° y el predicho de 25°). Argumenta que, como la cuña anterior avanza sobre una película líquida y no sobre una superficie sólida, las longitudes características de corte (macroscópica y microscópica) son del mismo orden y por lo tanto. $Ln_B \sim 1$ mientras que $Ln_A \sim 15$ con lo que obtiene $\theta \sim \theta_c/4$ que se acerca más a los ángulos medidos. De esta manera, llega a una relación entre Ca_d y θ similar a la de de Gennes pero con un prefactor distinto.

En la figura IV 2 se muestran los resultados experimentales publicados por Redon [17] y Andrieu [154]. Los sistemas corresponden a películas de PDMS demojando sobre pastillas de silicio, de parafina sobre superficie de vidrio silanizada y de alcanos sobre pastillas de silicio silanizadas. Se grafica Ca_d en función de θ_e^3 y se observa que los datos experimentales caen sobre rectas con pendientes diferentes.

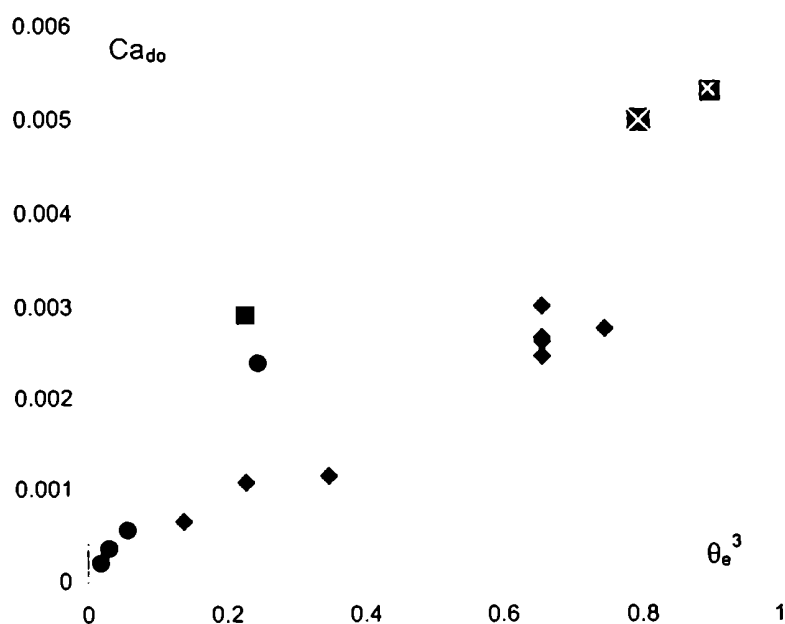


Figura IV 2: Variación del número capilar de demojado en función del cubo del ángulo estático para películas líquidas espesores pequeños. (◆) y (⊗): distintos PDMS [17] y (●): alcanos [17] sobre obleas de silicio silanizada; (■) parafina sobre vidrio silanizado [154].

Uno de los objetivos de este trabajo es, entonces, aportar a la comprensión del proceso del demojado por nucleación en geometría plana mediante su estudio experimental en sistemas con parámetros distintos de los aquí expuestos pero que, en su mayoría, caen en el régimen viscoso por lo que volveremos sobre este tema en la sección IV 3, al presentar

nuestros resultados. A continuación reseñamos los antecedentes bibliográficos más importantes sobre el demojado en régimen inercial.

IV 1 2 Demojado en régimen inercial

En este apartado se presentan las ecuaciones que gobiernan los procesos de demojado que ocurren a gran velocidad, donde la dinámica está controlada por la transferencia de energía superficial en energía cinética del líquido.

En estas condiciones, no se puede despreciar el término dP/dt en la ecuación IV 1, el que puede escribirse como $\rho h V^2$, pero sí se puede hacer lo propio con f_v , por lo que resulta [141]:

$$V_d = \left(\frac{\rho g (h_c^2 - h^2)}{2 h \rho} \right)^{1/2} \quad \text{IV 5}$$

que para espesores pequeños ($h \ll h_c$) tiende a: $(-S/h \rho)^{1/2}$

La diferencia fundamental entre ambas dinámicas radica, entonces, en que en el régimen inercial la velocidad de demojado no tiene un valor asintótico para espesores pequeños sino que, por el contrario, diverge como $h^{-1/2}$.

Andrieu [141] fue la primera en observar este fenómeno: trabajando en un sistema experimental muy similar al de Redon, estudió el proceso de demojado de películas de agua, con viscosidad muy inferior a la de los PDMS empleados por Redon. Encontró que también en este caso la velocidad de demojado es independiente del tiempo y que el líquido se colecta igualmente en un montículo que retrocede, pero observó que delante de él viajan ondas superficiales.

En la figura IV 3 se muestran los resultados experimentales obtenidos por Andrieu y el ajuste con la ecuación IV 5 pero con un prefactor menor que 1. Una posible explicación del origen del prefactor es la pérdida de energía a través de la producción de las ondas capilares.

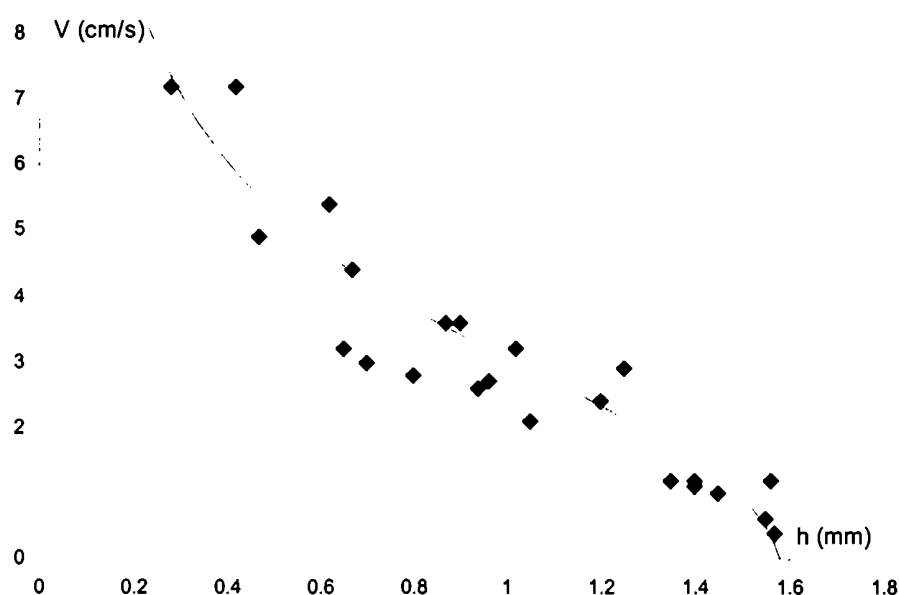


Figura IV 3: Velocidad de demojado en función del espesor de la película. Régimen inercial. Resultados de Andrieu [141] y ajuste con la ecuación IV 5.

El número de Froude que se define como $Fr = V_F / (gh)^{1/2}$, donde V_F es la velocidad de avance del frente y $(gh)^{1/2}$ la velocidad de las ondas capilares en aguas poco profundas, permite distinguir entre los regímenes con y sin ondas capilares. Si $Fr > 1$ el frente del montículo es un choque de aguas poco profundas, exactamente como un salto hidráulico y aparecen ondas capilares en la película, por delante del montículo.

Mediante la técnica de deflexión de una lámina láser, Buguin [145] midió el perfil del montículo y de la película en el transcurso del demojado en régimen inercial. En la figura IV 4 se muestran los resultados para el caso en que aparecen ondas capilares a) ($Fr > 1$) y para el que esto no ocurre b) ($Fr < 1$).

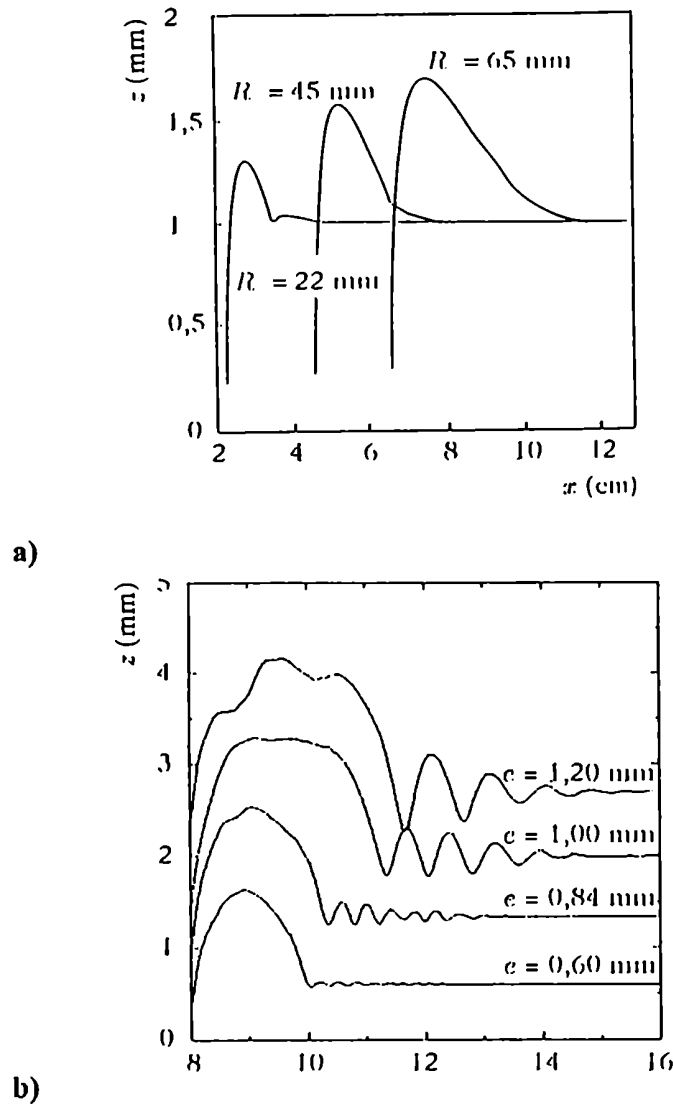


Figura IV 4: Perfil del montículo y de la película determinados por deflección de una lámina laser a) $Fr < 1$, b) $Fr > 1$. Figuras de [145].

Es destacable la efectividad del método para discriminar las experiencias en las que se producen ondas, además es posible medir los parámetros característicos de dichas ondulaciones (longitud de onda, velocidad de fase, frecuencia y amplitud).

Si bien el método no permite medir con precisión el ángulo dinámico, la figura b, que corresponde a $Fr < 1$, es decir cuando no se producen ondulaciones, muestra de manera inequívoca la gran asimetría entre la parte delantera (lindante con la película líquida) y la posterior (que remata en la LTC). La forma del montículo está lejos de ser circular y los

ángulos θ_A y θ_B son claramente distintos. Volveremos sobre este tema en la sección IV 4 2 y en los dos próximos capítulos

En cuanto a cuáles son los parámetros del sistema que definen si el demojado se producirá en régimen viscoso o inercial, Andrieu *et al.* [141] realizaron un análisis de los órdenes de magnitud relativos de los términos de la ecuación IV 1 que le permite establecerlo. Una reformulación de dicho análisis se presenta en la sección IV 4 junto a la discusión de nuestros propios resultados experimentales.

A continuación se describe el dispositivo y la técnica experimental utilizada para estudiar el demojado de películas planas, luego se presentan y analizan los resultados obtenidos.

IV 2 Dispositivo y técnica experimental

El primer paso para analizar el demojado de una película plana es extenderla sobre la superficie sólida, que la película tenga el espesor deseado y evitar que demoje espontáneamente desde los bordes hacia el centro de la superficie.

El método habitual [17,141,154] para lograr estos tres objetivos consiste en depositar una gota de masa conocida en el centro de la superficie y rotar el sólido a gran velocidad hasta que por acción de la fuerza centrífuga, la gota se distribuye uniformemente (*spin coating*). El perímetro de la superficie sólida se trata de manera tal que el líquido lo moje totalmente con lo que la película no se retrae hasta que se la perturbe.

Como en nuestro caso la superficie sólida es de PVC, resulta difícil tratarla para que se transforme en totalmente mojante a las soluciones acuosas. El problema se resolvió entonces, con el diseño del dispositivo experimental. Este ya fue descrito en el capítulo II y se muestra en la figura IV 5: un sistema de 3 piezas roscadas (llamado “vaso”) mantiene estirada una película de PVC atóxico de 200 μm de espesor. Se logra así una superficie plana, circular y de 6 cm de diámetro alrededor de la cual se extiende una fosa de unos 5 mm de profundidad y de 1 cm de ancho.

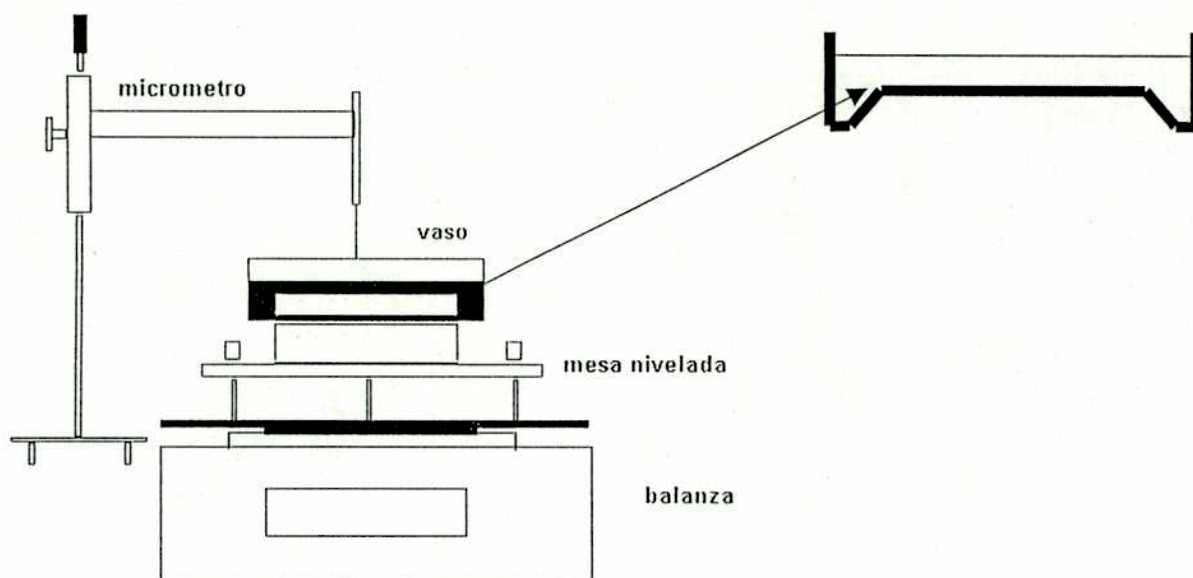


Figura IV 5: Dispositivo experimental.

Precisamente esa fosa será la que permitirá “fijar” la película evitando el demojado perimetral: la idea básica de la técnica es llenar la fosa con el líquido hasta una altura tal que cubra la superficie de PVC con un espesor mayor al deseado y luego sacar lentamente líquido de la fosa hasta que el espesor de la película sea el elegido. La continuidad de la fase líquida evita la aparición de una línea de contacto líquido-sólido-aire pasible de retraerse. A continuación se describen los detalles operativos.

IV 2 1 Nivelado de la superficie sólida

Como es evidente, en nuestro dispositivo es de crucial importancia que la superficie sólida esté nivelada para que el espesor de la película sea uniforme. Sin embargo, el propio diseño ayuda a lograrlo sin mayor inconveniente: se hace descender el nivel del líquido hasta que la película demoje espontáneamente. Si lo hace desde un sector del perímetro, como se muestra en la figura IV 6, significará que esa zona está más elevada. Se corrige la horizontalidad por medio de los tornillos niveladores, repitiéndose la operación hasta lograr que, sistemáticamente el demojado comience en puntos aleatorios del centro de la superficie.

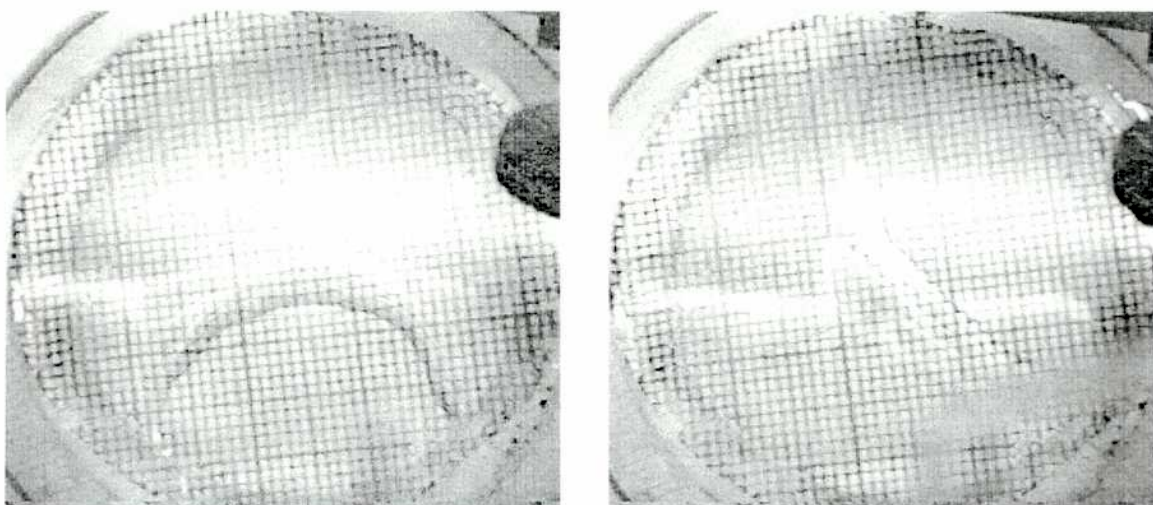


Figura IV 6: Demojado perimetral cuando la superficie sólida no está horizontal. En ambos casos la película es de glicerón puro y el espesor es de alrededor de 300 μm .

La existencia de perturbaciones en las interfases y en el seno del líquido (ondas en la interfase aire – líquido, rugosidad del sólido, micro burbujas) [149,150] hace que los menores espesores que pueden obtenerse con este dispositivo sean de 150 μm .

IV 2 2 Calibración

Uno de nuestros objetivos es investigar la variación de la velocidad de demojado con el espesor de la película. Por lo tanto, es imprescindible determinar éste con la mayor precisión posible. El método desarrollado, que permite medirlo con un error de $\pm 10\mu\text{m}$, se describe a continuación.

Como se dijo en el capítulo II, el vaso está apoyado sobre una balanza de precisión con la que se determina la masa de líquido que hay dentro del vaso con un error de ± 0.1 g.

Cada experiencia se comienza llenando el vaso con una masa de líquido tal que la superficie sólida quede cubierta con una película de alrededor de 2 mm. Se mide esta masa, m_1 , con la balanza y la altura $h_{SL,1}$ de la superficie libre del líquido con un sistema micrométrico que se describe en esta misma sección. Luego se extraen muy lentamente unos 2 g de líquido de la fosa usando un tubo capilar flexible y el método del sifón. Se vuelve a

medir la masa que queda en el vaso, m_2 , y la nueva altura $h_{SL,2}$. Se repite el procedimiento unas diez veces extrayendo cada vez menos masa y en cada paso se miden m_i y $h_{SL,i}$. Finalmente la película demoja espontáneamente, el líquido que la formaba queda sobre la fosa y la superficie sólida queda seca. Se determina entonces la altura de la superficie h_0 . Se grafica el espesor de la película ($h_{SL,i} - h_0$) en función de m_i y se obtiene una variación lineal tal como se muestra en la figura IV 7.

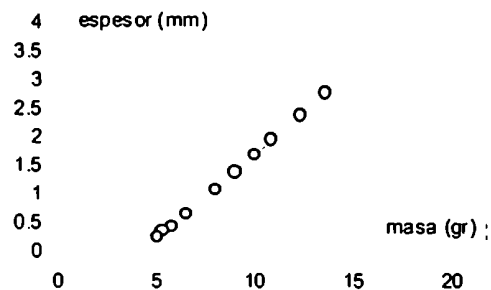


Figura IV 7: Espesor de una película de glicerol puro en función de la masa de líquido adentro del vaso.

La recta de calibración se usa para llenar el vaso con la masa correspondiente al espesor deseado. Cabe destacar que la calibración se repite cada vez que se cambia la superficie sólida.

Para medir las alturas de la superficie libre del líquido ($h_{SL,i}$) y la de la superficie sólida (h_0) se utiliza un sistema que consiste en una aguja adosada a un tornillo micrómetro (de 10 μm de paso). Se gira el micrómetro hasta que la punta de la aguja esté muy cercana a la interfase, luego, muy lentamente, se sigue bajando la aguja hasta que toca la superficie libre y se forma un menisco en la punta. En ese momento se lee el micrómetro. Se repite el procedimiento levantando y bajando la aguja unas 3 ó 4 veces para cada espesor, obteniéndose resultados repetitivos.

Para visualizar el instante en que la aguja toca la superficie, se montó un dispositivo óptico enfocado sobre la punta de la aguja que permite un aumento de hasta 120 veces: una cámara de video CCD, conectada a una lente de 55 mm a través de un fuelle extendido unos 20 cm. La imagen se observa en un monitor.

IV 2 3 Determinación de la velocidad de demojado

Una vez depositada sobre la superficie sólida la película del espesor deseado, comienza la experiencia de demojado. Para ello se rompe la película aplicando un chorro de aire en el centro hasta abrir un agujero seco de unos 2 a 4 mm de radio. Si el espesor de la película es menor que el valor crítico (h_c) el agujero crece radialmente

La experiencia se registra desde arriba con una cámara CCD. Se digitalizan las imágenes con una placa Video Blaster 300 y el software Adobe Premiere (versión 4.2). Este sistema permite la captura a tiempo real (30 cuadros por segundos) de imágenes de 240x160 píxeles. Como el campo a registrar es de aproximadamente 20 cm² la resolución es de 2000 píxeles por cm².

En la figura IV 8 se muestra la superposición de cuatro imágenes obtenidas durante el demojado de una película de solución de glicerol al 88% en agua y de 250 μm de espesor. Sobre la figura se indica el tiempo a que fue tomada cada una de las imágenes. Por debajo de la superficie se puede ver claramente la grilla que sirve de escala, cada cuadrado pequeño tiene 1 mm² de superficie. En cada una de las imágenes se aprecia nítidamente la línea de triple contacto y el montículo que se forma a su alrededor.

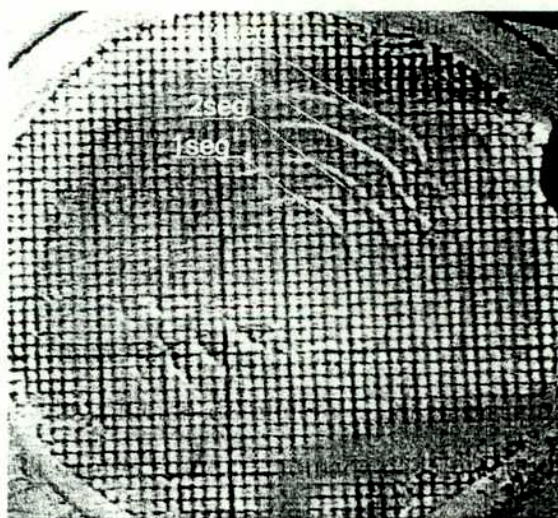


Figura IV 8: Secuencia temporal del proceso de demojado de una película de 250 μm de espesor de la solución al 88%.

La LTC tiene forma aproximadamente circular por lo que midiendo el área, el radio medio de la zona seca se puede calcular como:

$$\langle r(t) \rangle = \frac{\text{área}(t)}{\pi}$$

Para determinar el área de la zona seca se utiliza un macro del programa Optimas que permite medir el área en píxeles de un polígono trazado previamente. Cada imagen se ajusta con 3 polígonos: uno por fuera de la LTC, otro por el centro y el tercero por adentro. Se mide el área de cada polígono, observándose que en todos los casos las diferencias son siempre inferiores al 1%. Se considera entonces como área de la zona seca al promedio de las tres mediciones y como error a la mayor diferencia entre el promedio y cada uno de los valores obtenidos (alrededor del 1%).

Es evidente que si se quiere ajustar la LTC con un polígono, la aproximación mejora con el número de lados del polígono. Se utilizaron polígonos de entre 10 y 23 lados dependiendo del tamaño e irregularidad de la LTC con lo que el error en la determinación del área es del 1%, suficiente para que el de la velocidad de demojado sea menor que la desviación de los datos experimentales.

En la sección que sigue se presentan los resultados experimentales.

IV 3 Resultados experimentales

Con la técnica descrita en la sección anterior se investigó la variación temporal del radio medio de la zona seca para películas de glicerina pura, soluciones al 88% y 76% de glicerol en agua, agua pura y dietilenglicol, con espesores variando entre 0.15 mm y 2 mm.

En la figura IV 9 se muestra, a modo de ejemplo, la variación del radio medio con el tiempo para una película de solución al 88% de glicerol en agua y de 250 μm de espesor.

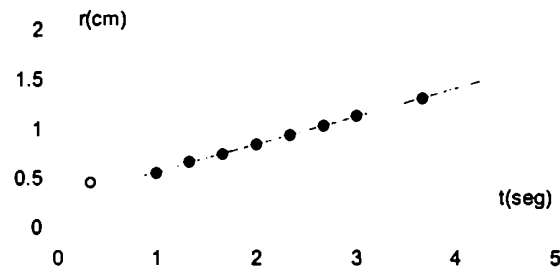
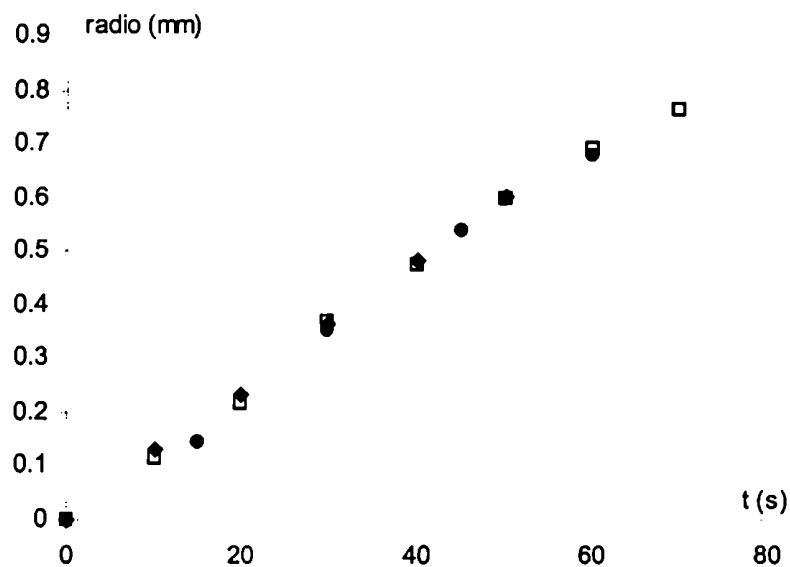


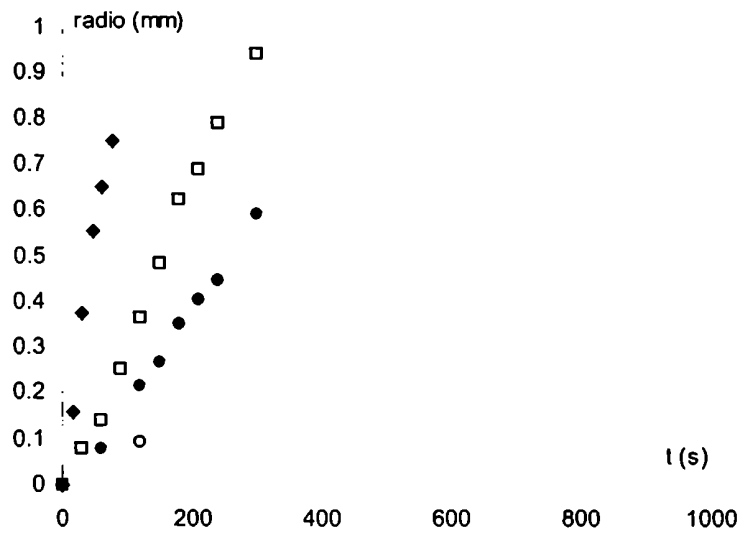
Figura IV 9: Radio medio de la zona seca en función del tiempo. Solución al 88% de glicerol en agua, espesor: $250\mu m$.

Como se ve, salvo por dos breves etapas transitorias de aceleración (al inicio de la experiencia) y de desaceleración (hacia el final), el radio crece linealmente con el tiempo, lo que indica que la velocidad de demojado, V_d , es constante. El mismo resultado se obtuvo en todas las experiencias realizadas. Los datos se ajustaron con rectas por el método de cuadrados mínimos y en todos los casos el coeficiente de regresión resultó mayor a 0.999.

En la figura IV 10 se muestra la variación del radio de la zona seca con el tiempo para películas de distintos espesores y el mismo líquido (solución del glicerol en agua al 76%).



a)



b)

Figura IV 10: Variación del radio de la zona seca con el tiempo para películas planas de solución al 76 % de glicerol en agua y distintos espesores: a) 0.25 mm (●), 0.32 mm (◆), 0.75 mm (□); b) 0.53 mm (◆), 1.25 mm (□), 1.44 mm (●), 1.64mm (○).

En la figura IV 10 a se muestran los resultados para películas de espesores menores que 750 μm . En este caso, la velocidad de demojado no varía apreciablemente con el espesor. En la figura IV 10 b, se muestran películas del mismo líquido pero de espesores mayores que 750 μm . En ella se pone de manifiesto que debido a la gravedad, la velocidad de demojado disminuye con el espesor de la película. En la próxima sección discutiremos en detalle esta variación.

En la figura IV 11 se muestran los resultados correspondientes a películas del mismo espesor ($h = 530 \mu\text{m}$) pero de distintas soluciones de glicerol en agua. Recordemos que la diferencia fundamental entre los líquidos es que presentan muy distinta viscosidad, mientras que la tensión interfasial y el ángulo estático son similares (ver tabla IV 1). Por lo tanto, en la figura IV 11 se ve que la velocidad de demojado disminuye con la viscosidad del líquido que conforma la película.

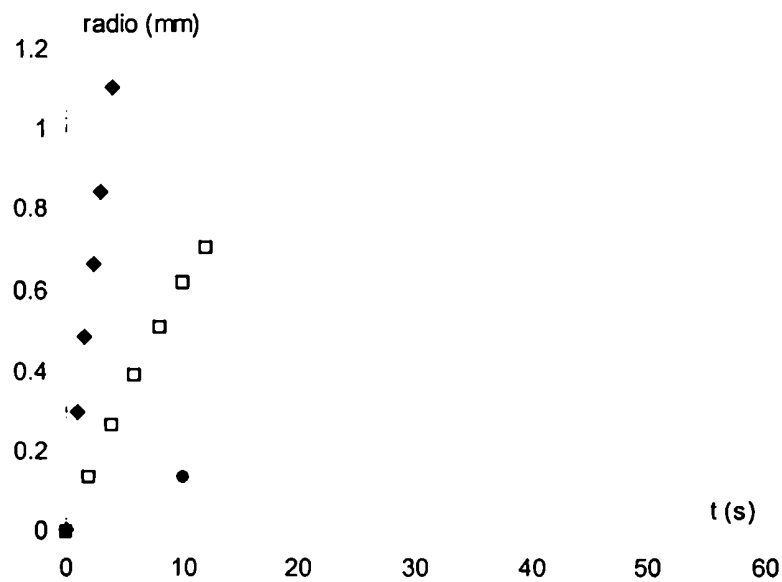


Figura IV 11: Variación del radio de la zona seca con el tiempo para películas planas de igual espesor (530 μm) y distinto líquido: solución al 76% de glicerol en agua (♦), solución al 88% de glicerol en agua (□), glicerol puro (●).

En la tabla IV 1 se recuerdan los parámetros físicos de los líquidos empleados para realizar las experiencias. También se presentan los rangos de valores de los parámetros de flujo: $\text{Re} = \rho_l h V_d / \mu_l$ y $\text{Ca}_d = \mu_l V_d / \gamma$

Es importante remarcar que para todos los sistemas el número capilar es mucho menor que uno indicando que los efectos viscosos son despreciables frente a los capilares. El número de Reynolds, por su parte, cumple con la misma condición excepto para el agua, lo que implica que para este sistema los efectos inerciales juegan un papel importante.

Fluidos	μ cp	γ dyn/cm	ρ gr/cm ³	θ_r grados	$Re = \rho h V_d / \mu$	$Ca_d = \mu V_d / \gamma$
glicerol	1050	64.5	1.26	67	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$
solución al 88% de glicerol en agua	119	67	1.23	69	$1.4 \cdot 10^{-3} - 3.3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$
§ solución al 76% de glicerol en agua	30	69	1.20	69	$3.5 \cdot 10^{-2} - 1.5 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
diétilen-glicol	30	48	1.08	59	$3.7 \cdot 10^{-3} - 1.9 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$
Agua	1	71.5	1	55	3.6 - 20	$2.5 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-4}$
Error	1 %	0.5 %	0.5 %	3°		

Tabla IV 1: Parámetros físicos de los líquidos y del flujo en las experiencias de dem.

En las figura IV 12 se muestra para los 5 sistemas estudiados, la variación con el espesor de la película de la velocidad de demojado adimensionalizada: $Ca_d = \mu_1 V_d / \gamma$. Para todos los sistemas, salvo el agua, se distinguen claramente dos regiones: para espesores pequeños Ca_d es constante y superado cierto valor del espesor, decrece abruptamente debido a efectos gravitatorios, tendiendo a cero para $h = h_{c \text{ exp}}$.

Para el agua, en cambio, Ca_d disminuye monótonamente cuando aumenta el espesor de la película, lo que denota un comportamiento diferente a los demás sistemas. Como se adelantó en el párrafo anterior, este comportamiento diferente se debe a la importancia relativa de los efectos inerciales y los viscosos. En la dinámica del demojado de una película de agua la fuerza impulsora (capilar - gravitatoria) se compensa con los efectos inerciales, mientras que en todos los demás sistemas, dicha fuerza se balancea con la fuerza viscosa.

Este punto se desarrollará con mayor detalle en la siguiente sección en la que se discuten los resultados presentados.

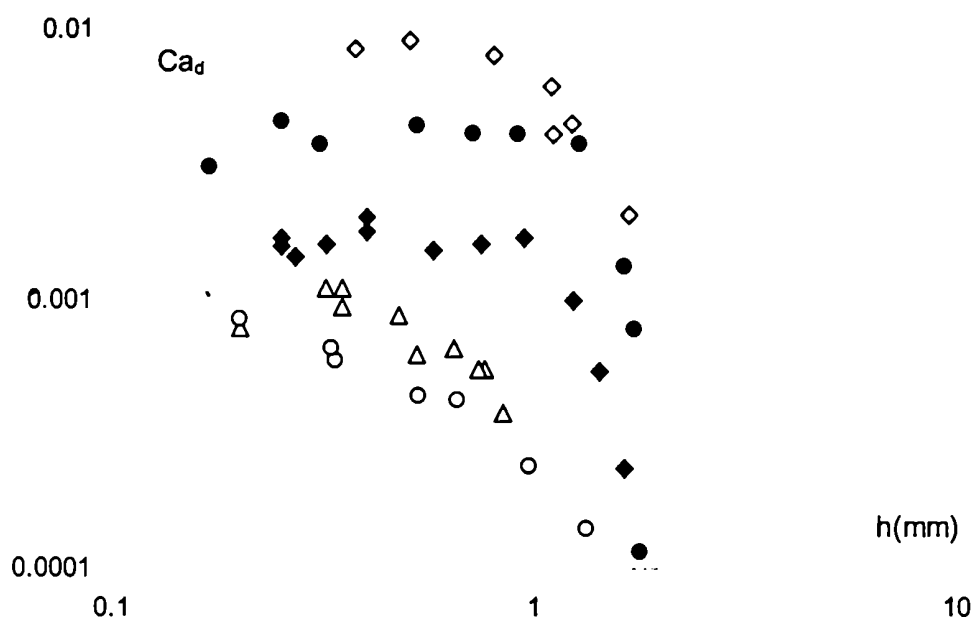


Figura IV 12: Velocidad de demojado adimensionalizada (Ca_d) en función del espesor de la película líquida, para los cinco sistemas estudiados: glicerol puro ($\diamond$); solución al 88% de glicerol en agua ($\bullet$); solución al 76% de glicerol en agua ($\blacklozenge$), agua pura ($\circ$) y dietilenglicol ($\triangle$).

IV 4 Discusión de los resultados

Como se ha dicho, los datos experimentales correspondientes a películas de agua muestran una tendencia distinta que aquellos obtenidos con películas de soluciones acuosas de glicerol o de glicerol puro. Se ha adelantado también que esta diferencia se debe a la influencia relativa de los efectos viscosos e inerciales. A continuación intentaremos probar esta afirmación.

IV 4 1 Regímenes de demojado

Llamaremos Ca_{d0} al valor constante que adopta el número capilar para cada líquido, cuando el espesor es pequeño. Como para el agua Ca_d no alcanza un valor asintótico en el límite de pequeños espesores, el valor de Ca_{d0} se tomará arbitrariamente igual al más alto de los valores obtenidos experimentalmente.

Por su parte, $h_{c \text{ exp}}$, es el valor mínimo del espesor de película para el cual el agujero inicial se cierra, es decir, la película es estable y no demoja. Recordamos que en el capítulo I se mostró que dicho valor puede estimarse teóricamente como:

$$e_c = 2\kappa^{-1} \sin\left(\frac{\theta_c}{2}\right)$$

En la tabla IV 2 se muestran los valores de Ca_{do} y $h_{c \text{ exp}}$ obtenidos experimentalmente para cada sistema y el valor teórico dado por la ecuación anterior.

Líquidos	Ca_{do}	$h_{c \text{ exp}}$ mm	$h_{c \text{ teor}}$ mm
glicerol	0.009 ± 0.001	1.85 ± 0.05	2.5
solución al 88% de glicerol en agua	0.0045 ± 0.0003	1.85 ± 0.05	2.65
solución al 76% de glicerol en agua	0.0018 ± 0.0002	1.78 ± 0.05	2.7
dietilenglicol	0.001 ± 0.0002	1.10 ± 0.03	1.85
agua	0.001	1.9 ± 0.1	3.1

Tabla IV 2: Datos experimentales de Ca_{do} y $h_{c \text{ exp}}$ para los sistemas estudiados. Se muestra también $h_{c \text{ teor}}$.

Se ve que el valor experimental de h_c resulta siempre menor que el teórico lo que no resulta sorprendente ya que en el desarrollo de la ecuación I 15 no se tuvo en cuenta la curvatura de la interfase en el plano de la superficie sólida [150,151].

En la figura IV 13 se representan los mismos datos que se mostraron en la figura IV 12 pero el número capilar Ca_d se normalizó con el valor de Ca_{do} de cada sistema y el espesor de la película h con el $h_{c \text{ exp}}$ correspondiente.

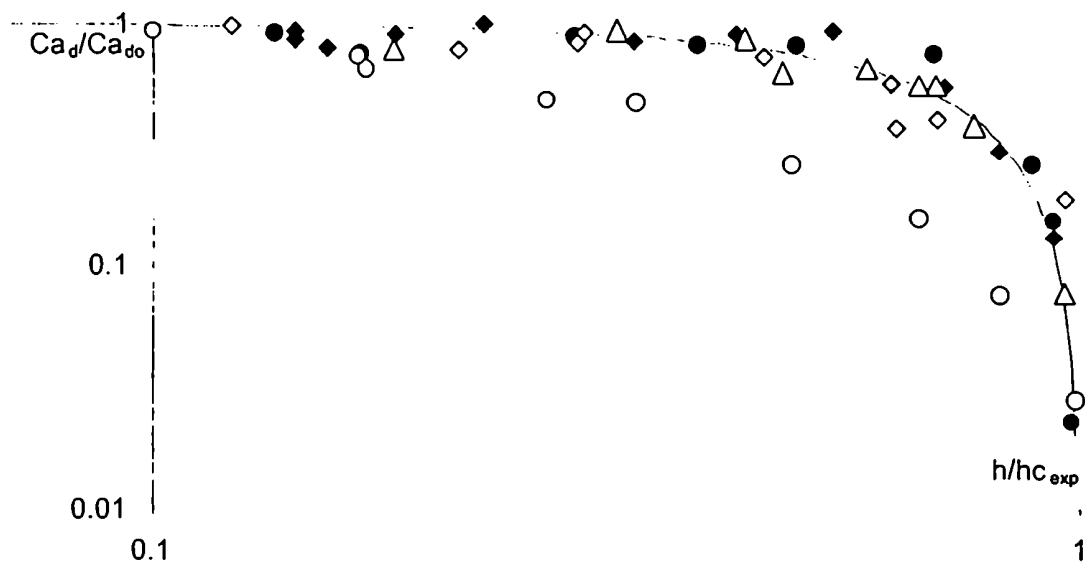


Figura IV 13: Variación del número capilar de demojado normalizado, Ca_d / Ca_{do} , con el espesor normalizado para los mismos 5 sistemas y con los mismos símbolos que en la figura IV 12.

Se ve con claridad que normalizando las variables Ca_d y h con Ca_{do} y $h_{c\ exp}$, los datos correspondientes a todos los líquidos, salvo el agua, caen sobre una misma curva, lo que indica nuevamente que en las experiencias realizadas con películas de agua el régimen es distinto.

Efectivamente, para todos los líquidos “viscosos” el término dP/dt de la ecuación IV 1 es despreciable, es decir que la fuerza motriz, f_M , se balancea con la fuerza viscosa, f_V . Recordamos que f_M es proporcional a la tensión interfasial γ . Por otra parte, se puede suponer que en su forma más general, f_V es proporcional a la viscosidad del líquido y a la velocidad de demojado, por lo que el número capilar normalizado debe cumplir con:

$$\frac{Ca_d}{Ca_{do}} = 1 - \left(\frac{h}{h_c} \right)^2 \quad \text{IV 6}$$

En la figura IV 13 la línea continua representa la variación predicha por esta ecuación, y se ve que presenta un excelente acuerdo con los resultados experimentales.

Otra forma de obtener este resultado es evaluar los órdenes de magnitud relativos de los diferentes términos de la ecuación IV 1. Por un lado dP/dt será:

$$\frac{dP}{dt} \cong \rho h V_d^2 \quad \text{IV 7a}$$

Seguindo a Andrieu [141], si se desprecia la fricción debida a los saltos moleculares y se escribe la fuerza viscosa f_v como la suma de dos términos: f_{vLTC} y f_{vi} , donde f_{vLTC} indica la fuerza disipativa en la LTC y f_{vi} es la fuerza viscoinercial, presente sólo para velocidades de demojado suficientemente grandes y que refleja la disipación en la capa límite entre la superficie sólida y el montículo de líquido, se tiene que:

$$f_{vLTC} \cong \mu V_d \frac{Ln}{\theta} \quad \text{IV 7b}$$

$$f_{vi} \cong (\mu \rho L)^{1/2} V_d^{3/2} \quad \text{IV 7c}$$

donde L es la longitud del montículo y Ln es el término logarítmico explicado en la sección IV 1. El mecanismo dominante se puede determinar, entonces, por el valor de las relaciones:

$$\frac{dP/dt}{f_{vLTC}} \cong \frac{h V_d}{v \frac{Ln}{\theta}} \quad \text{IV 8a}$$

$$\frac{f_{vi}}{f_{vLTC}} \cong \frac{\left(\frac{L V_d}{v} \right)^{1/2}}{\frac{Ln}{\theta}} = \left(\frac{h V_d}{v \frac{Ln}{\theta}} \right)^{1/2} \left(\frac{L}{h \frac{Ln}{\theta}} \right)^{1/2} \quad \text{IV 8b}$$

$$\frac{dP/dt}{f_{vi}} \cong \frac{V_d^{1/2} h}{v^{1/2} L^{1/2}} = \left(\frac{h V_d}{v \frac{Ln}{\theta}} \right)^{1/2} \left(\frac{L}{h \frac{Ln}{\theta}} \right)^{-1/2} \quad \text{IV 8c}$$

donde v es la viscosidad cinemática, $v = \mu/\rho$.

Así, se pueden encontrar dos números adimensionales característicos que determinan el mecanismo dominante. Un número de Reynolds modificado:

y:

$$RE = \frac{h V_d}{\nu \frac{L''}{\theta}}$$

$$RL = \frac{L}{h \frac{L''}{\theta}}$$

De esta manera:

$$\frac{dP}{f_{\nu L''}} \frac{dt}{dt} = RE$$

$$\frac{f_{vi}}{f_{\nu L''}} = RE \cdot RL$$

$$\frac{dP}{f_{vi}} \frac{dt}{dt} = \left(\frac{RE}{RL} \right)^{1/2}$$

Los efectos inerciales serán dominantes si $RE \gg 1$ y $RE/RL \gg 1$. Por el contrario, los efectos viscosos son los que dominan la dinámica del demojado si $RE \ll 1$ y $RE \cdot RL \ll 1$.

La figura IV 14 muestra los puntos experimentales de las figuras IV 12 y IV 13 graficados en el diagrama de fases del plano RE, RL. En el mismo gráfico se representan los límites entre los regímenes: $RE = 1$, $RE = RL$ y $RE = 1/RL$.

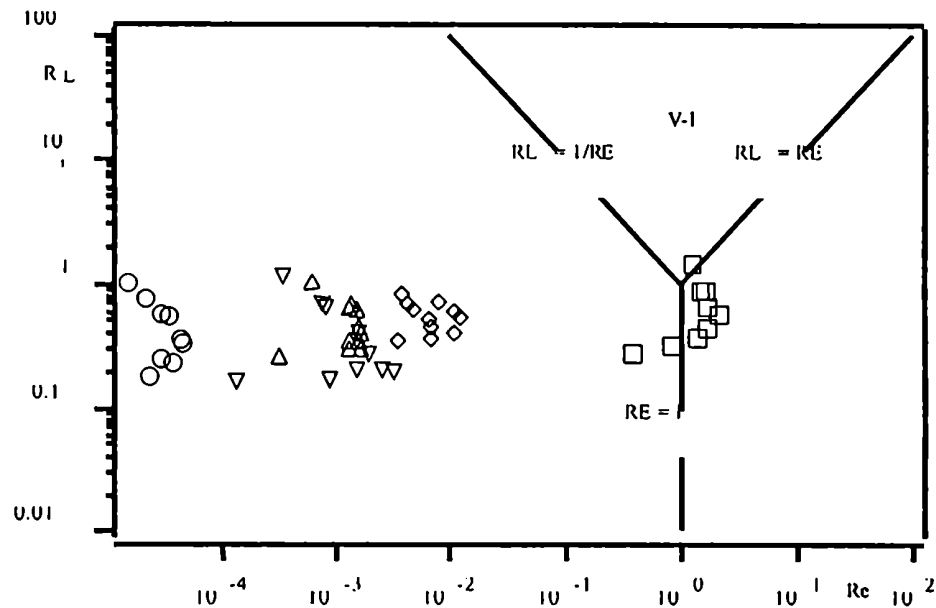


Figura IV 14: Diagrama de fases en el plano RE, RL . Se representan los mismos datos experimentales que en las dos figuras anteriores con los mismos marcadores. Las líneas continuas representan los contornos entre los distintos regímenes: inercial, viscoso y viscoinercial.

El diagrama confirma que todos nuestros datos experimentales corresponden al dominio viscoso, excepto los de agua que en su mayoría caen en el dominio inercial y por lo tanto no cumplen con la ecuación IV 6. Volveremos sobre este régimen en la sección IV 4 3. Previamente analizaremos la dependencia de Ca_{do} con el ángulo de contacto estático del sistema para los líquidos que demojan en régimen viscoso.

IV 4 2 Régimen Viscoso

Hemos llamado Ca_{do} al valor constante que toma el número capilar cuando la película que demoja es fina: $h \ll h_c$; esto es, cuando los efectos gravitatorios son despreciables. Nos proponemos ahora estudiar cómo depende Ca_{do} del ángulo estático del sistema en régimen viscoso.

Recordamos que la dinámica del demojado en régimen viscoso y $h \ll h_c$ fue analizada teóricamente por Brochard y de Gennes [152] y luego por Andrieu [154] y, como hemos visto en la sección IV 1, se predice que Ca_{do} debe variar con el ángulo de contacto estático como: $Ca_{do} \propto \theta_c^3$ donde la constante de proporcionalidad depende de las suposiciones realizadas en el modelo teórico.

En una primera aproximación con fuertes suposiciones simplificatorias [152] se llega a que el prefactor es del orden de 0.03 mientras que un análisis más realista de la fuerza viscosa, arroja un prefactor que depende del espesor de la película, h , y del ángulo de contacto dinámico, θ [154]. Según este análisis, para una película de parafina demojando sobre vidrio silanizado [153] el prefactor resulta del orden de 0.003 mientras que los datos experimentales del mismo autor para ese sistema llevan a un prefactor de 0.012.

A modo de síntesis, en la figura IV 15 se representan los valores experimentales de Ca_{do} reportados en la bibliografía en función de θ_e^3 [17,154]. En el mismo gráfico se han superpuesto, con marcadores vacíos, los datos obtenidos en el presente trabajo para los sistemas cuya dinámica está gobernada por los efectos viscosos.

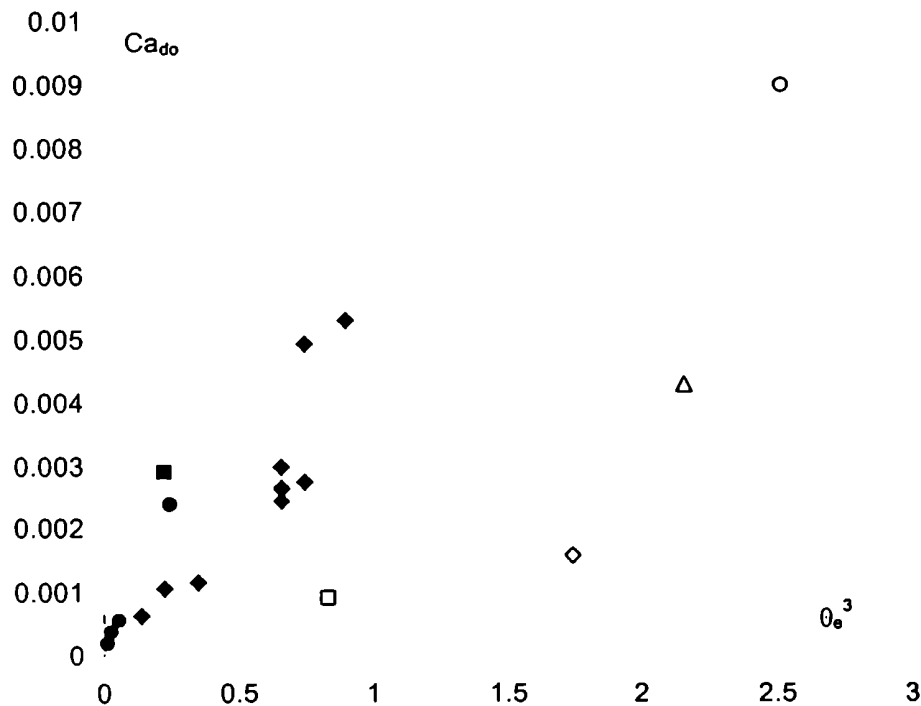


Figura IV 15: Numero capilar de demojado para películas finas en función de θ_e^3 . (◆) PDMS sobre pastillas de silicio silanizadas [17], (●) alcanos sobre pastillas de silicio silanizadas [17], (○) parafina sobre vidrio silanizado [154]. Marcadores vacíos: este trabajo, (◇) solución al 76% de glicerol en agua, (△) solución al 88% de glicerol en agua, (○) glicerol puro, (□) dietilenglicol.

Es claro que los datos experimentales no caen sobre una única recta, ni siquiera los reportados por un mismo autor.

Respecto de nuestros datos, el correspondiente a glicerol puro ($\downarrow$) parece seguir aproximadamente la tendencia de los datos reportados en la bibliografía extendiendo para ángulos de contacto mayores que los explorados previamente, la tendencia de un conjunto de datos anteriores (prefactor 0.004). Por su parte los resultados de otros dos líquidos investigados en este trabajo: solución al 88% de glicerol en agua y dietilglencol ($\int$) y ($\langle$) se alinean en otra recta de menor pendiente (0.002) y el último de los sistemas: solución al 76% de glicerol en agua ($\downarrow$), presenta una pendiente aún menor (0.0007).

Se confirma entonces, que el prefactor de la expresión teórica $Ca_{do} \propto \theta_e^3$ depende del líquido que forma la película de manera aún no establecida teóricamente y que la relación:

$$Ca_{do} = \frac{\theta_e^3}{12\sqrt{2}Ln}$$

obtenida por Brochard y de Gennes [152] bajo fuertes hipótesis simplificadoras no es, en general, válida.

Téngase en cuenta que dicho modelo supone que una película que demoja en geometría plana presenta un perfil como el que se muestra en la figura IV 16. La conexión abrupta entre el montículo y la película residual (punto B de la figura) implica una discontinuidad en la curvatura local y por lo tanto en la presión, que no es físicamente aceptable. De hecho, el perfil circular propuesto significa que la presión en el interior del líquido es constante y mayor que la presión atmosférica desde el punto A hasta el B y de B en adelante es igual a la presión atmosférica. Además, como se mostró en la figura IV 4 a, experimentalmente Buguin mostró que el perfil es asimétrico [145].



Figura IV 16: Perfil de la película que demoja según el modelo teórico de Brochard y de Gennes [152].

En síntesis, no se dispone hasta el momento de un modelo hidrodinámico que describa en forma general el proceso de demojado.

En el capítulo III mencionamos que Blake propuso otro punto de vista para abordar el movimiento de una línea de triple contacto basado en la idea de que la velocidad de la línea está controlada por los procesos de adsorción - desorción que ocurren en su cercanía. Así, llega a la siguiente relación entre la velocidad, el ángulo de contacto estático y el ángulo de contacto dinámico:

$$V(\theta_d) = 2\lambda \left(\frac{k_B T}{\mu V_L} \right) e^{(-\Delta G_s / N k_B T)} \text{SenH} \left(\frac{\gamma (\cos \theta_s - \cos \theta_d) \lambda^2}{2 n k_B T} \right) \quad \text{IV 9}$$

Recordamos que Blake deduce esta ecuación en forma general para el movimiento de una línea de triple contacto. La valida contrastándola con los resultados experimentales correspondientes al caso en que un líquido desplaza aire sobre sólidos planos o en el interior de tubos capilares. En el capítulo III de este trabajo se mostró que también reproduce bien la situación contraria: aire desplazando líquido en el interior de un tubo capilar cuando la interfase aire - líquido mantiene la forma de un casquete esférico.

El propio Blake sugiere que esta expresión también es válida para predecir la velocidad de la LTC durante el proceso de demojado [135] aunque, lógicamente, es necesario conocer el ángulo de contacto dinámico. Propone que en primera aproximación, puede tomarse éste como igual a cero, aunque admite que no es lo que se observa experimentalmente.

Resulta interesante entonces, comparar nuestros resultados con los que surgen de aplicar el modelo de Blake con $\theta_d = 0$, aunque es necesario tener presente que los valores de la velocidad resultarán estimados por exceso ya que, aunque nuestro dispositivo experimental no permite determinar el valor de θ_d , las observaciones cualitativas indican con claridad que es bastante mayor que cero.

En la figura IV 17 se grafican en función de θ_s , los valores experimentales de μV_{do} para los cuatro sistemas que demojan en régimen viscoso. No es posible comparar el resultado para dietilenglicol con lo predicho por la ecuación IV 9, ya que no contamos con los parámetros moleculares λ y ΔG_s , pero sí podemos comparar los valores correspondientes a las soluciones acuosas estudiadas. Se muestra con línea punteada, los valores que surgen de la ecuación IV 9 con $\theta_d = 0^\circ$ y $\gamma = 67$ dyn/cm, promedio de los valores de γ de las soluciones

acuosas. Se utilizaron los parámetros λ y ΔG_s presentados en el capítulo anterior ($\lambda = 8.1 \cdot 10^{-8}$ cm y $\Delta G_s = 20.6$ KJ mol⁻¹) correspondientes a dichas soluciones.

Recordamos que dichos parámetros surgen del ajuste de la variación del ángulo de contacto con la velocidad de avance en el interior de un tubo capilar, de una interfase aire – líquido esférica, para las soluciones acuosas de glicerol y velocidades altas (figura III 21 y tabla III 4). Es decir, estamos suponiendo que los parámetros moleculares son una propiedad del sistema y que no dependen de la geometría.

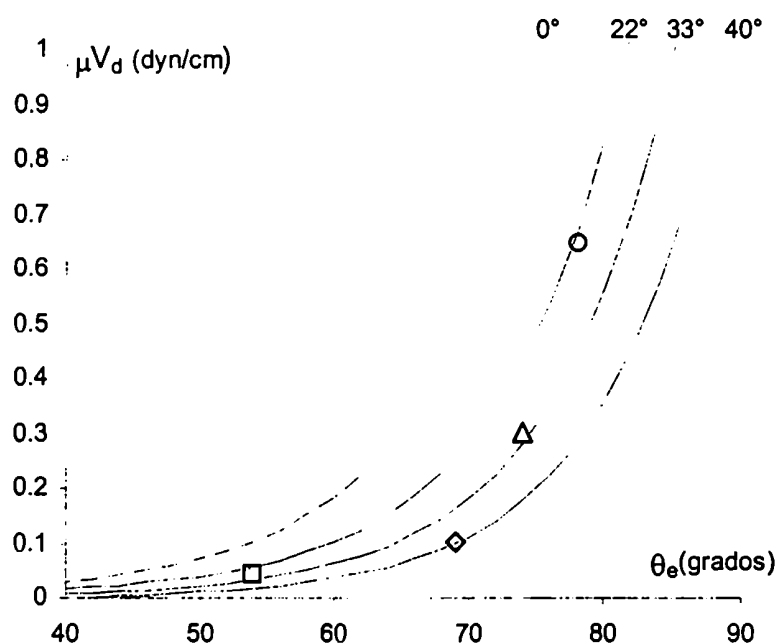


Figura IV 17: Valores experimentales de la viscosidad del líquido multiplicada por la velocidad a la que demoja una película fina (efectos gravitatorios despreciables) en función del ángulo estático del sistema. (◇): solución al 76% de glicerol en agua, (Δ): solución al 88% de glicerol en agua, (○): glicerol puro, (□): dietilenglicol. Línea punteada: Predicción teórica utilizando el modelo molecular con ángulo dinámico cero y tensión interfasial promedio. Líneas llenas: Predicción que surge del mismo modelo con tensiones interfasiales y ángulos dinámicos diferenciados.

Se ve que la tendencia que muestra la predicción teórica es correcta aunque, como anticipamos, los valores de μV_d están sobrestimados ya que se ha tomado un valor de γ promedio y $\theta_d = 0$. Sólo a modo indicativo se muestran las curvas (con líneas llenas) que

surgen de la ecuación IV 9 utilizando el valor de γ de cada solución y ajustando el ángulo dinámico de manera tal que cada curva pase por el punto experimental correspondiente. Se encontró que θ_d debe valer 22° para glicerol puro, 33° para la solución al 88% y 40° para la solución al 76%

Esos valores de θ_d aparecen como razonables ya que, por un lado, la visualización de las más de 50 experiencias realizadas en esta geometría nos permite afirmar que el ángulo que forma el montículo con el sólido no es cercano a 0°. Por otro lado, como se dijo en la sección IV 1, Andrieu [154] demostró experimentalmente que el ángulo dinámico para sus sistemas es menor que $\frac{\theta_c}{\sqrt{2}}$, valor que predice el modelo de Brochard y de Gennes [152]. Utilizando dicha aproximación se obtiene $\theta_d = 55^\circ$ para el glicerol, 52° para la solución al 88% y 49° para la solución al 76%.

Hemos mostrado entonces, que la teoría molecular de Blake describe cualitativamente mejor nuestros resultados para el demojado en geometría plana y régimen viscoso de películas finas, que la teoría hidrodinámica de Brochard y de Gennes. Cabe preguntarse entonces, por qué los resultados de otros autores [17,154] concuerdan aceptablemente bien con dicha teoría.

La explicación es, como sugiere Redon [17], que dependiendo del sistema empleado, predomina la disipación molecular propuesta por Blake o la disipación viscosa sugerida por de Gennes. Para precisar esta afirmación, en la tabla IV 3 se presentan los valores de los parámetros del modelo de Blake ya consignados en la tabla III 4, pero esta vez se indican explícitamente los valores de ΔG_s , y ΔG_v de cada referencia.

	Sistema	ΔG_s (KJ mol ⁻¹)	ΔG_v (KJ mol ⁻¹)
1	PDMS – aire – vidrio $10^{-3} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10$	8.8	30 a 42
2	soluciones de resinas poliester en estireno – aire – vidrio $10^{-2} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^2$	10	27 a 33
3	soluciones de poliestireno		

	en xileno – aire – vidrio $10^{-4} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^2$	13	20 a 31
4	soluciones de glicerol en agua – aire – vidrio $10^{-4} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10$	17	18 a 28
5	soluciones de glicerol en agua – aire – Mylar $10^{-3} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^2$	22	15 a 25
6	soluciones de glicerol en agua – aire – PET $10^{-4} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^{-2}$ $10^{-2} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^2$	30 5.6	14 a 25
7	aire – soluciones de glicerol en agua – PVC $10^{-6} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10^{-2}$ $10^{-2} < (\mu_1 + \mu_2) V < 1$	31.5 20.6	21 a 30
8	PDMS – soluciones de glicerol en agua – PVC $10^{-3} < (\mu_1 + \mu_2) V < 10$	31.8	49 a 58

Tabla IV 3: Valores de ΔG_s , ΔG_v para distintos sistemas, obtenidos en éste trabajo y en trabajos previos.

Como se ve, para el sistema PDMS – vidrio ΔG_v es entre cuatro y cinco veces mayor que ΔG_s . Teniendo en cuenta que en la mayoría de sus experiencias Redon trabaja con PDMS - silicio silanizado, es probable que la diferencia entre ΔG_v y ΔG_s sea aún mayor y que, por lo tanto, los efectos moleculares sean despreciables.

En nuestro caso, en cambio, los efectos moleculares deben ser tenidos en cuenta ya que las energías de activación son del mismo orden: $\Delta G_s \cong \Delta G_v \cong 20 \text{ KJ mol}^{-1}$ para los sistemas con aire y $\Delta G_s \cong 32 \text{ KJ mol}^{-1}$ y $\Delta G_v \cong 50 \text{ KJ mol}^{-1}$ para sistemas líquido - líquido.

Redon también trabaja con sistemas alcanos – silicio silanizado y Andrieu hace lo propio con parafina – vidrio silanizado. Estos casos no son tan claros: si bien las viscosidades son bajas, también lo son las energías de interacción entre las moléculas, lo que hace que las energías de activación sólido-líquido puedan ser muy bajas, por lo que no se puede concluir si la disipación molecular presenta efectos importantes o no.

En la sección que sigue se discuten los resultados experimentales obtenidos con películas de agua demojando en presencia de aire que, como hemos visto, corresponden al régimen inercial.

IV 4 3 Régimen Inercial

A continuación analizaremos los resultados de las experiencias de demojado de películas de agua. En la sección IV 4 1 hemos mostrado que en dichas experiencias, los parámetros RE y RL toman valores cercanos a uno, por lo que en el balance de fuerzas (ecuación IV 1) no puede despreciarse el término dP/dt . Suponiendo que el término viscoso sí puede despreciarse, hemos visto (ecuación IV 5) que la velocidad de demojado debe cumplir

$$\frac{V_d}{(gh_c)^{1/2}} = \left(\frac{1 - (h/h_c)^2}{2h/h_c} \right)^{1/2} \quad \text{IV 10}$$

En la figura IV 18 se grafican los datos obtenidos por Andrieu para agua demojando sobre hojas de transparencia y los obtenidos en el presente trabajo (agua demojando sobre PVC). Las líneas continuas superpuestas a los datos experimentales corresponden al ajuste realizado con la ecuación IV 10 con un prefactor de 0.06 para nuestros datos y de 0.11 para los de Andrieu.

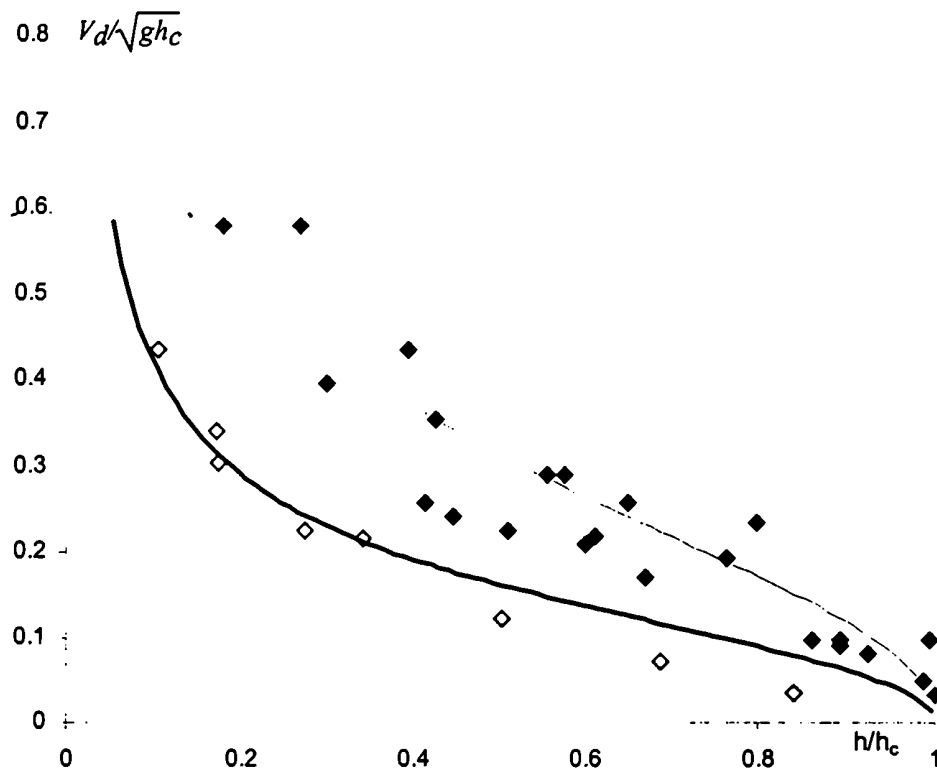


Figura IV 18: Variación de la velocidad de demojado adimensionalizada $V_d/\sqrt{gh_c}$ con el espesor normalizado h/h_c , para las experiencias de demojado sobre PVC ($\diamond$ - este trabajo) y sobre transparencias ($\blacklozenge$ - [141]). Las líneas continuas son los ajustes con la ecuación IV 10 y distintos prefactores.

Como se mencionó en el apartado IV 1 una de las posibles causas de que el prefactor no sea 1 es la pérdida de energía a través de la producción de ondas capilares. A pesar de esta diferencia, el buen acuerdo entre la dependencia de V_d con el espesor de la película y la predicción teórica confirma la gran influencia de los efectos inerciales en la dinámica del demojado de películas de agua.

El régimen inercial predice que, cuando el espesor de la película tiende a cero, la velocidad tiende a infinito, sin embargo, como el número de Reynolds disminuye con h , para h pequeños comienzan a pesar los efectos viscosos y la ecuación IV 10 ya no es válida, por lo que en todos los casos se obtiene un valor máximo en la velocidad de demojado para espesores pequeños.

Para estimar dicha velocidad máxima se puede suponer que los efectos inerciales dejan de tener importancia para $RE = \frac{h V_d}{\nu L_0} = 0.1$. Tomando para V_d la velocidad dada por la ecuación IV 10 con un prefactor igual a 0.2, $Ln = 12$, y suponiendo $\theta \cong 20^\circ$, se obtiene $h \cong 10\mu\text{m}$ y $V_d \cong 40\text{ cm/s}$. Esto quiere decir que para espesores menores a los $10\mu\text{m}$, la velocidad de demojado no aumentará más al disminuir el espesor sino que permanecerá constante y con un valor cercano a los 40 cm/s .

IV 5 Conclusiones

En este capítulo se presentó un dispositivo experimental original que permite realizar experiencias de demojado sobre superficies sólidas blandas (planchas de PVC flexible) y diseñado para visualizar el demojado de películas líquidas planas en presencia de aire o de otro líquido inmiscible.

Con dicho dispositivo se estudió experimentalmente la variación con el espesor de la velocidad de demojado de películas de dietilenglicol y de distintas soluciones acuosas de glicerol, en presencia de aire. Los sistemas fueron elegidos con el fin de explorar parámetros fisicoquímicos no investigados previamente: valores grandes de ángulo de contacto estático y fuerte interacción sólido – líquido ($\Delta G_s > \Delta G_v$).

Los principales resultados son los siguientes:

- Los números adimensionales definidos: RE y RL permiten precisar si en el proceso de demojado predominan los efectos viscosos o los inerciales. Se mostró que la dinámica del demojado de películas de dietilenglicol y distintas soluciones acuosas de glicerol es gobernada por los efectos viscosos mientras que la de películas de agua lo es por los efectos inerciales.
- Para el régimen viscoso; Ca_{d0} –número capilar para espesores finos, y $h_{c\text{ exp}}$ –espesor máximo para que la película demojc– resultan parámetros adecuados para obtener una

curva universal de la variación de Ca_d con el espesor de la película. Dicha variación experimental responde adecuadamente a la predicción teórica.

- El modelo molecular de Blake describe cualitativamente bien la variación de Ca_{do} con el ángulo de contacto estático para los sistemas estudiados en este trabajo mientras que el modelo hidrodinámico de Brochard y de Gennes hace lo propio con resultados previos. Esta aparente contradicción se explica a partir de la diferente influencia relativa de la disipación molecular y la viscosa en las cercanías de la línea de triple contacto.
- Para el régimen inercial, tanto los resultados presentados en este trabajo como en un trabajo previo, son cualitativamente bien descritos por la ley que surge de despreciar el término viscoso en la ecuación de balance de fuerzas.

En el próximo capítulo se describe el dispositivo y la técnica experimental diseñados y se presentan y analizan los resultados acerca de la variación de la velocidad de demojado con el espesor de la película, pero en el caso en que las películas tienen geometría cilíndrica.

Capítulo V

Demojado en geometría cilíndrica

Introducción

En el capítulo anterior se estudió el proceso de demojado de películas líquidas de distintas soluciones de glicerol en agua y de dietilenglicol sobre planchas planas de PVC. En este capítulo se estudiará el demojado de películas líquidas anulares, es decir, películas formadas en el interior de un tubo capilar.

En la sección 1 se resumirán los antecedentes teóricos y experimentales en el estudio de la formación, la estabilidad y la variación del espesor de películas anulares. En todos los casos se trata de sistemas en los cuales el líquido moja totalmente al sólido por lo que la película no tiende a retraerse dejando al sólido descubierto. Aún así, y como se verá en esa sección, debido a la geometría cilíndrica las películas líquidas son inestables.

El dispositivo empleado en nuestras experiencias es muy similar al descrito en el capítulo III, en la sección 2 de este capítulo se describirán las diferencias y se detallarán los procedimientos experimentales seguidos para primero, obtener películas líquidas de espesor controlado y luego determinar la velocidad con que demojan.

En la sección 3 se presentan los resultados obtenidos de la velocidad de demojado en función del espesor de la película para los distintos sistemas y en la 4 se discuten dichos resultados.

V 1 Antecedentes teóricos y experimentales

Como ya se explicó en el capítulo III, cuando un fluido desplaza a un líquido inmisible en el interior de un tubo capilar por debajo de una velocidad crítica, la interfase tiene forma de casquete esférico con ángulo de contacto variando con la velocidad de la línea de triple contacto (LTC).

Cuando la velocidad media de desplazamiento sobrepasa dicho valor, la interfase se deforma: la LTC se mueve con una velocidad inferior a la velocidad media del flujo, y se

retrasa con respecto al centro de la interfase. Como consecuencia queda por detrás del menisco y sobre las paredes del tubo una cierta cantidad de líquido residual que se distribuye alrededor del tubo formando una película anular de espesor medio h que depende de la velocidad de desplazamiento. Este es, precisamente el método que se utilizó en este trabajo para formar la película anular en el interior del tubo capilar y, posteriormente, estudiar la velocidad con que se retrae. Por este motivo haremos a continuación una reseña de los resultados de los trabajos más destacados en los que se estudia experimental y/o analíticamente la variación del espesor medio de la película líquida residual con la diferencia entre la velocidad media de desplazamiento del líquido y la del sólido que se recubre.

Variación del espesor de la película residual con la velocidad de la interfase

En 1935, Fairbrother y Stubbs [155] estudiaron el desplazamiento de una burbuja de aire por el interior de un tubo capilar lleno de líquido, aplicando una diferencia de presión constante sobre los extremos del tubo. Entre la burbuja y la pared interior del capilar se forma una película líquida anular cuyo espesor medio depende de la velocidad de la burbuja. El rango de número capilar explorado fue: $7.5 \cdot 10^{-5} < Ca < 1.4 \cdot 10^{-2}$. Hallaron que en todos los casos el espesor medio, h , varía de acuerdo con la ley:

$$\frac{h}{a} = \frac{1}{2} Ca^{0.5} \quad \text{V I}$$

donde a es el radio del tubo capilar.

En 1961 Taylor [156], empleando un dispositivo experimental similar al de Fairbrother y Stubb pero en el que una columna de aire, en lugar de una burbuja, desplaza líquido, encontró que sus datos experimentales se ajustaban muy bien a la ley dada por la ecuación V I, extendiendo de esta manera los resultados experimentales de Fairbrother y Stubb hasta $Ca = 0.1$. También encuentra que para $Ca > 0.1$ el espesor de la película tiende a un valor asintótico tal que $h/a \cong 0.35$.

El problema del recubrimiento dinámico fue estudiado teóricamente por primera vez por Landau y Levich en 1942 [157] y por Derjaguin en 1943 [158] quienes estudiaron el caso en que una placa plana se extrae a velocidad constante V de un baño líquido. También en esta

geometría si la velocidad de extracción es mayor que un valor umbral, ambas caras de la placa quedan recubiertas por una película de espesor constante. De hecho, éste es el principio del pintado por inmersión. Los primeros autores se interesaron por el caso en que la placa se encuentra vertical, mientras que el segundo amplió los resultados estudiando el caso de una placa inclinada. Supusieron que las principales fuerzas involucradas son la viscosa y la capilar, despreciando los términos inercial y gravitatorio y aplicando la aproximación de lubricación predicen una variación del tipo:

$$\frac{h}{\kappa^{-1}} = 0.94 Ca^{\frac{1}{2}} \quad V 2$$

donde $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}$ es la longitud capilar definida en el capítulo I.

Bretherton [159] hace las mismas suposiciones para el caso de una burbuja de viscosidad despreciable desplazándose por el interior de un tubo capilar lleno de líquido y obtiene la misma ley de potencias que Landau-Levich y Derjaguin, pero con un prefactor diferente:

$$\frac{h}{a} = 1.337 Ca^{\frac{1}{2}} \quad V 3$$

Desplazando una columna de líquido con otra de aire a velocidad constante en el interior de un tubo capilar y midiendo el espesor de la película líquida dejada tras la columna en función del caudal, Bretherton obtiene datos experimentales que muestran un muy buen acuerdo con la ecuación V 3 para el rango: $10^{-3} < Ca < 10^{-2}$, pero que se desvían sistemáticamente para valores menores que 10^{-3} y hasta 10^{-6} . Su modelo sobrestima los valores experimentales, mientras que la ley de Taylor (ecuación V 1) los subestima.

Por su parte, Chen [160], en 1986, empleando el dispositivo de la burbuja (tipo Fairbrother), muestra que sus resultados experimentales acuerdan muy bien con el modelo de Bretherton para $3 \cdot 10^{-5} < Ca < 3 \cdot 10^{-4}$, cuando la burbuja es de aire, y que el espesor resulta menor (aunque la ley de potencias parece tener una pendiente similar) cuando la burbuja es de Soltrol.

En todos estos modelos se supone que la viscosidad del fluido desplazante es despreciable frente a la del desplazado. Teletzke *et al.* [161] extendieron los resultados para el caso de dos líquidos viscosos que se mueven dentro de un tubo capilar horizontal o entre superficies planas, obteniendo la misma ley de potencias para $Ca < 10^{-2}$, donde el número capilar se calcula utilizando la viscosidad del líquido que forma la película.

Por su parte, Park y Homsy [162], en 1984, formularon una teoría empleando expansiones asintóticas ajustadas en $Ca^{1/3}$ que clarifica y extiende los resultados del trabajo de Bretherton para números capilares mayores a 10^{-2} .

En 1985 Reinelt y Saffman [163] resolvieron numéricamente mediante el uso de una malla compuesta, el problema de la penetración de un dedo de un fluido no viscoso en el seno de un líquido en el interior de un tubo capilar. Obtuvieron nuevamente los valores de Park y Homsy y además hallaron, por primera vez teóricamente, un valor asintótico para $h_{\max}/a$ de 0.35 para números capilares grandes, valor obtenido experimentalmente por Taylor en 1961.

En los últimos años han sido numerosos [164-169] los trabajos en los que se retoma el estudio de la deposición de una película al extraer una placa o una fibra de un baño líquido, incorporando los efectos inerciales y gravitatorios al problema planteado inicialmente por Landau, Levich y Derjaguin, sólo se los nombra por completitud y con el fin de que el interesado en el tema pueda abordarlo, ya que en esta parte de la tesis no se considerarán números de Reynolds mayores a 10^1 .

Finalmente, en 1995 Cachile *et al.* [170] estudiaron experimentalmente la variación con el número capilar del espesor de la película residual dejada por una columna líquida marcada con un trazador radiactivo al ser empujada por aire o por otro líquido en el interior de un tubo capilar. Midieron el espesor de la película en función de la distancia al menisco y encontraron que para $Ca < 10^{-2}$ el espesor de la película no varía con la posición cuando la viscosidad del fluido desplazante no es mucho mayor que la del líquido que forma la película. También en este caso el número capilar se calcula con la viscosidad del líquido desplazado. Encuentran que cuando la viscosidad del fluido desplazante es menor o igual a la del desplazado, el espesor medio de la película en función del número capilar de avance del menisco cumple:

$$\frac{h}{a} = 1.06 Ca^{0.6} \quad \text{para } Ca < 0.1 \quad \text{V 4}$$

Además, determinan el valor asintótico $h/a \cong 0.3$, coincidente con el encontrado por Taylor ($h_{\text{máx}}/a = 0.35$) y con el resultado teórico de Reinelt y Saffman [163] ya mencionado.

En síntesis, todos los resultados publicados tanto teóricos como experimentales, coinciden en que el espesor de la película que deja tras de sí un líquido que es desplazado sobre un sólido por otro fluido, aumenta con el número capilar (cuando $Ca < 0.1$) con una ley de potencias con el exponente entre 0.5 y 0.66 y un prefactor que oscila entre 0.5 y 1.34, dependiendo de la geometría y de los líquidos estudiados.

En la sección V 2 3 mostraremos que en la geometría y con los líquidos utilizados en este trabajo, el espesor medio de la película residual cumple en muy buena aproximación, con la ecuación V 4.

A continuación se resumen las principales ideas y resultados acerca de la inestabilidad de interfases con geometría cilíndrica.

Inestabilidad de Rayleigh

Se conoce con el nombre de inestabilidad de Rayleigh a la que aparece en las interfases cilíndricas deformables [171,172]. Quizás la evidencia más cotidiana de esta inestabilidad es cuando una columna líquida de pequeño radio, se rompe en gotas esféricas. De hecho, este fenómeno fue usado en la antigüedad para fabricar balas de plomo: se dejaba caer desde lo alto de los fuertes un chorro continuo de plomo, éste se cortaba en esferas líquidas que caían en el foso de agua y solidificaban. Otro ejemplo se puede observar luego de la lluvia: las ramas finas de las plantas no quedan cubiertas de una película continua de agua sino que aparecen perladas de gotas.

Efectivamente, si se esparce una película líquida de espesor constante alrededor de una fibra, la superficie de la interfase líquido-aire es mayor que si el mismo volumen de líquido se encuentra contenido en una película de espesor variable de forma sinusoidal con una longitud

de onda mayor al radio de la fibra. Esta configuración es, por lo tanto, más favorable desde el punto de vista energético que la primera y la película formará finalmente gotas equiespaciadas en una distancia mayor al radio de la fibra. Si el líquido moja parcialmente al sólido las gotas quedan aisladas entre sí y si lo moja totalmente, quedarán unidas por una película líquida muy delgada [12].

Plateau [171] fue el primero en estudiar experimentalmente este fenómeno y Rayleigh en desarrollar la teoría. Un desarrollo lineal de la inestabilidad lleva a que la perturbación que crece más rápidamente es aquella con una longitud de onda $\lambda = 2\pi \cdot 2$

Esta inestabilidad se desarrolla no sólo en fibras o columnas, sino también en películas anulares en el interior de tubos capilares y en cualquiera de los casos puede interpretarse analizando las presiones a ambos lados de la interfase.

En una película anular perturbada sinusoidalmente como la de la figura V 1a, los radios de curvatura principales son el que está sobre el plano de la figura y el del plano perpendicular al eje de simetría.

La presión en el líquido en el punto A (cresta) será:

$$p_A = p_0 + \frac{\gamma}{R_{1A}} - \frac{\gamma}{a - h_A}$$

donde p_0 es la presión en el fluido interior, $R_{1A} > 0$ es el radio de curvatura del punto A en el plano del papel, a el radio del tubo y h_A la altura de la cresta.

Análogamente, la presión del punto B (valle) será:

$$p_B = p_0 - \frac{\gamma}{R_{1B}} - \frac{\gamma}{a - h_B}$$

con $R_{1B} > 0$, radio de curvatura del punto B en el plano del papel y h_B altura del valle.

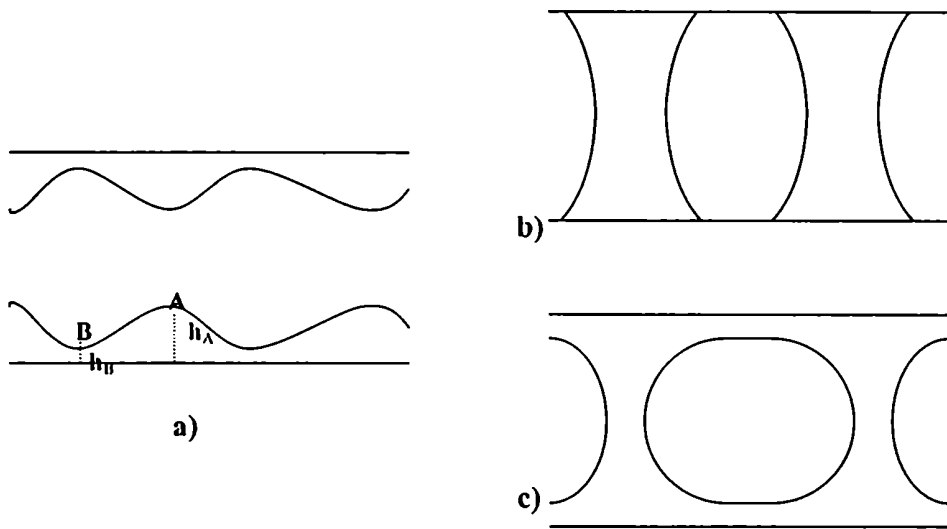


Figura V 1: Inestabilidad de Rayleigh en una película anular en el interior de un tubo capilar: a) perturbación inicial, b) estructura final, líquido totalmente mojante, c) estructura final, líquido parcialmente mojante.

Considerando que $R_{IA} = R_{IB} = R$ y que la perturbación es sinusoidal y de pequeña amplitud, resulta $p_B > p_A$ para $\lambda > 2\pi a$. En este caso, el líquido del valle fluirá hacia la cresta y la perturbación crecerá hasta que, si el espesor inicial de la película es suficientemente grande [173], las crestas colapsan formando gotas. Si el líquido es totalmente mojante la estructura final será como la esquematizada en la figura V 1b y en el caso contrario, como la de la figura V 2c.

La inestabilidad de Rayleigh en líquidos mojantes fue muy estudiada. Sólo como referencia para el lector interesado citamos los trabajos más importantes: Goren (1962) [174], Goldsmith y Mason (1963) [175], Hammond (1983) [176], Gaulitz y Radke (1987) [177] y Aul y Olbrich (1990) [173].

Líquidos parcialmente mojantes

Cuando el líquido con el que se forma la película es parcialmente mojante al sólido, la inestabilidad de Rayleigh compite con el demojado. En determinadas condiciones, por ejemplo, cuando la película anular se “ancla” en ambos extremos impidiéndole demojar, se produce primero la inestabilidad de Rayleigh, las crestas colapsan formando gotas unidas

entre sí por una película que se afina paulatinamente y que finalmente se rompe y demoja para dar lugar a la estructura que se muestra en la figura V 1c.

Por el contrario, cuando un extremo de la película anular se deja mover libremente, ésta puede retraerse antes de dar tiempo a la inestabilidad de Rayleigh a desarrollarse. En la bibliografía no hemos encontrado trabajos sobre la retracción de películas anulares, exceptuando la Tesis de Licenciatura de C. Wessel [71], realizada también en el Grupo de Medios Porosos, en el que se comenzó a estudiar el tema y dio origen al presente trabajo.

En la sección V 3 volveremos sobre este punto. A continuación describimos el dispositivo y la técnica experimental.

V 2 Dispositivo y procedimientos experimentales

V 2 1 Descripción del dispositivo

El dispositivo experimental es similar al utilizado para estudiar la variación del ángulo de contacto dinámico con la velocidad de la LTC en geometría cilíndrica. Ya fue descrito en el capítulo III por lo que en esta sección se lo recuerda brevemente, en la figura V 2 se puede ver un esquema, y se detallan las diferencias con aquél.

Como ya se explicó en la sección V 1, para fabricar la película líquida que luego va a demojar, se debe imponer una velocidad de inyección mayor que la crítica (ver sección III 3), de esta forma la gota deja una película líquida tras de sí. La experiencia se registra con una CCD conectada a una videograbadora.

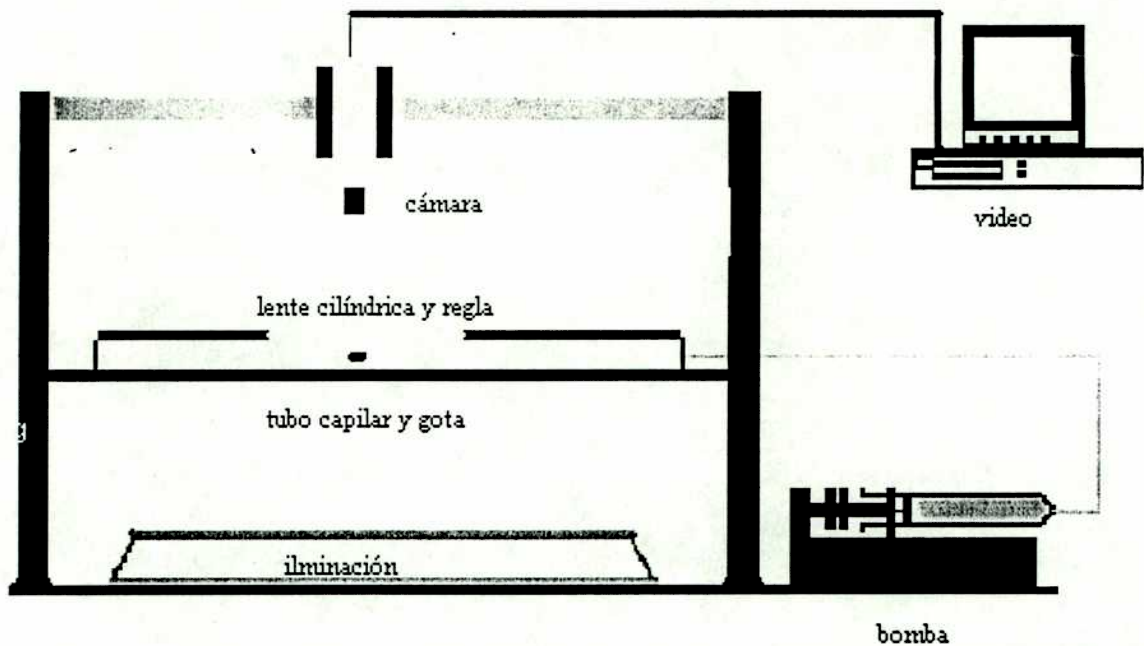


Figura V 2: Dispositivo experimental utilizado para realizar las experiencias de demojado en geometría cilíndrica.

Dependiendo del caudal al que se realiza la experiencia, es necesario visualizar una longitud de capilar que varía entre 2 cm y 6 cm. Esto impone tres diferencias con el dispositivo experimental descrito en el capítulo III.

- 1) La CCD no tiene montado el fuelle sino que lleva directamente acoplada una lente de 55 mm en su extremo.
- 2) Para poder observar simultáneamente la película que demoja se coloca una lente cilíndrica (figura V 2) entre el tubo y la CCD con lo que se obtiene un aumento en la dirección transversal al desplazamiento de la columna líquida de hasta 6/1.
- 3) Como la imagen queda distorsionada por efecto de la lente cilíndrica, no es necesario introducir el tubo capilar en un baño de glicerol

La bomba de caudal constante, Cole Parmer 74900, no sólo permite seleccionar el caudal sino también el volumen total que se inyectará, lo que posibilita realizar una detención automática del flujo. Como se verá enseguida, esta característica resulta imprescindible para explorar velocidades altas (de hasta 13 cm/s). La bomba consta de un motor paso a paso que empuja el émbolo de una jeringa intercambiable, a una misma velocidad del motor se pueden conseguir diferentes caudales de inyección poniendo en la bomba jeringas de distinto volumen: jeringas más grandes aumentarán el caudal, lo contrario sucederá si el volumen de la jeringa es menor. La jeringa de la bomba, el tubo conector y parte del tubo capilar, permanecen siempre llenos de agua, independientemente de los fluidos que intervendrán en la experiencia. En las experiencias en las que el fluido desplazante es aire, esto sirve para disminuir el impacto de su compresión y descompresión y así, minimizar la duración de los transitorios.

Sistema	Fluido desplazante	Líquido desplazado	M	γ (dyn/cm)	θ_r (°)
0-1	aire	agua	0	71.5	55
0-30	aire	solución 76%	0	69	70
0-120	aire	solución 88%	0	67	74
0-1000	aire	glicerol	0	64.5	78
0-30diet	aire	di etilen glicol	0	48	54
50-1	PDMS 50	agua	50	40	120
400-1	PDMS 400	agua	400	40	121
1000-1	PDMS 1000	agua	1000	40	120
400-10	PDMS 400	solución 50%	40	38	120
400-200	PDMS 400	solución 92%	2	30	110
400-400	PDMS 400	solución 95%	1	27	110
50-200	PDMS 50	solución 92%	0.25	30	110

Tabla V I: Sistemas estudiados en geometría cilíndrica y sus propiedades fisicoquímicas.

En la tabla V I se indican los sistemas estudiados. En la primera columna se identifica el sistema con el nombre que se le asignará de ahora en más (formado por el valor de la viscosidad del fluido desplazante y la del desplazado, en ese orden, expresadas en centipoise).

En la segunda columna se consigna el líquido desplazante, en la tercera el desplazado (recordamos que es el que formará la película). En la cuarta el cociente de viscosidades $M = \mu_2 / \mu_1$ y en las dos siguientes, las propiedades fisicoquímicas del sistema.

V 2 2 Formación y retracción de la película

En la figura V 3 se esquematiza el desarrollo de una experiencia típica. Cuando comienza la experiencia la gota del líquido que formará la película se ubica a la izquierda del campo de visión de la cámara y se mide su longitud inicial. Se enciende la bomba y se registra el paso de la gota de izquierda a derecha. Se detiene el flujo justo antes que la parte delantera de la gota salga del campo de visión. De esta manera queda en cámara la gota, más pequeña que al inicio, y la película que se retrae. Posteriormente se medirá la longitud final de la gota sobre la imagen grabada

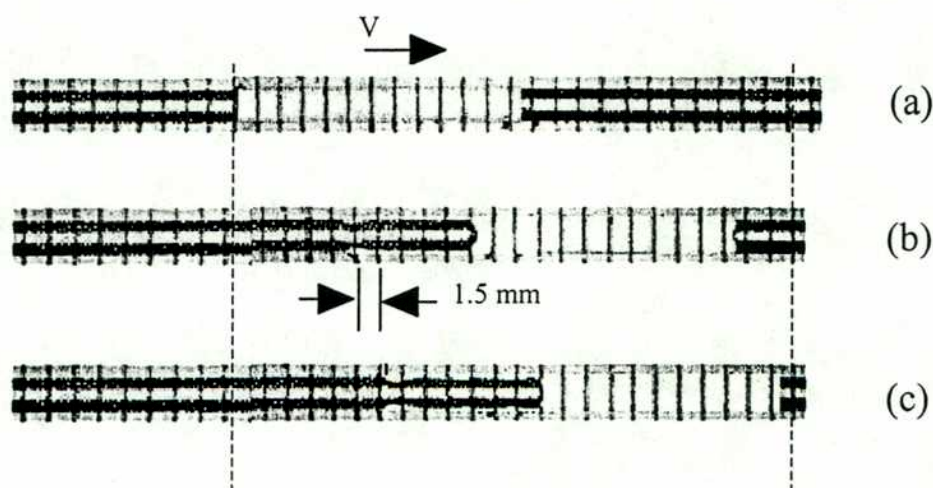


Figura V 3: Pasos de una experiencia de demojado en geometría cilíndrica: a) comienzo de la experiencia, b) formación de la película, c) momento en que se detiene el flujo y comienza el demojado. Las líneas punteadas indican el campo de visión de la cámara.

En la figura V 4 se muestra una secuencia temporal de las distintas etapas de la formación (a, b y c) y retracción (d, e y f) de la película líquida para una experiencia con el sistema 0-120. Como ya se dijo, las imágenes no están en la misma escala longitudinal y transversal: la distancia entre las rayas de la escala es de 1.5 mm y el diámetro interno del tubo capilar es de 2.05 mm. A continuación se explica cada una de las imágenes.

a: Situación inicial. La gota está quieta. Se mide su longitud.

b: La gota está en movimiento, su tamaño ha disminuido debido a la formación de la película. El espesor de la película está directamente relacionado con la velocidad de avance de la gota como se vio en la sección V 1.

c: La película aumenta su tamaño a expensas de la disminución del volumen de la gota. Durante esta etapa la línea de triple contacto se desplaza hacia la derecha. Es decir, la LTC no permanece nunca en reposo. Sólo viaja a menor velocidad que el frente de la gota. Cuando la bomba finaliza la inyección del volumen previamente establecido, la gota se detiene comenzando la etapa del demojado.

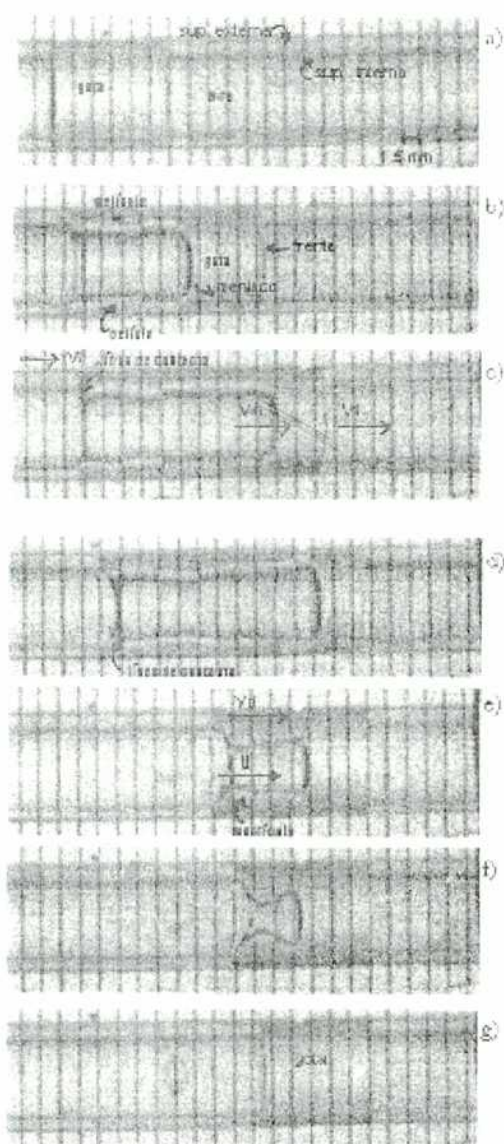


Figura V 4: Formación (a, b, c y d) y retracción (e, f y g) de una película del sistema 0-120.

e y f: El frente de la gota está en la misma posición que en la imagen anterior, la línea de contacto continúa moviéndose hacia la derecha no por acción del flujo, sino puramente por acción de las fuerzas capilares. Llamamos **velocidad de demojado**, V_d , a la que tiene la línea en esa situación.

g: La película se retrajo totalmente, la gota recupera su tamaño inicial.

En la figura V 5 mostramos un esquema de las dos situaciones distintas que se registran durante una experiencia: con flujo (figura V 5a) y sin flujo (figura V 5b) y definimos las magnitudes que determinamos experimentalmente.

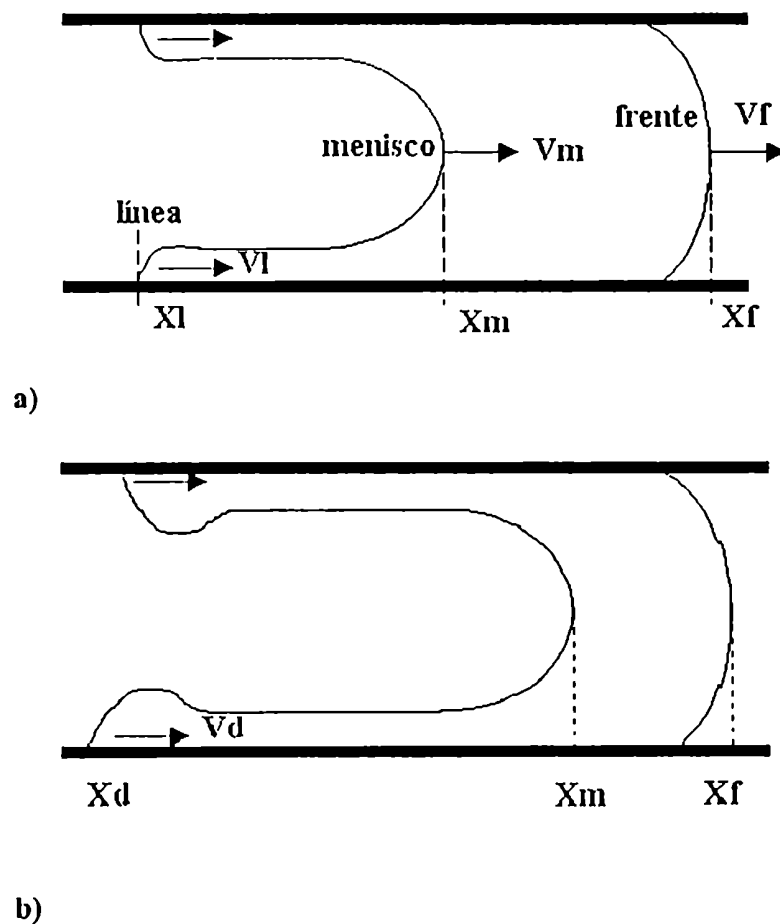


Figura V 5: Esquema de la situación experimental. a) Con flujo, la línea, el menisco y el frente avanzan a velocidades tales que $V_m > V_l > V_f$. b) Sin flujo, la línea de contacto avanza a V_d , el frente y el menisco permanecen en reposo.

Denominaremos frente a la interfase delantera de la gota y menisco a la trasera. Al extremo libre de la película lo llamaremos simplemente línea. A su velocidad mientras hay flujo la llamamos velocidad de línea, V_l .

En la figura se pone de manifiesto que dado el arreglo experimental utilizado, son fácilmente medibles las posiciones instantáneas del frente (X_f), del menisco (X_m), de la línea mientras hay flujo (X_l) y de la línea durante el demojado (X_d).

El análisis de las imágenes obtenidas en cada experiencia permite determinar las posiciones X_f , X_m , X_l y X_d en función del tiempo. En la figura V 6 se muestra, a modo de ejemplo, dicha variación para una experiencia en la que una gota de la solución al 76% de glicerol en agua es desplazada por aire (sistema 0 - 30).

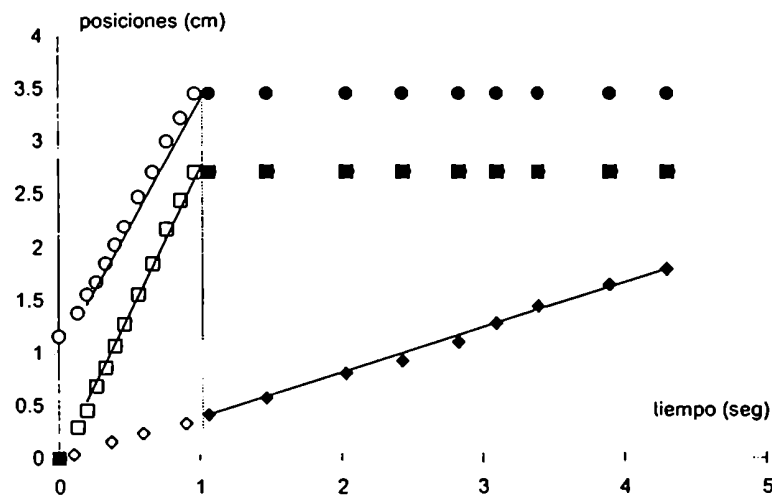


Figura V 6: Posición instantánea del frente (●,○), del menisco (■,□) y de la línea (◆,◇). Aire desplazando una gota de solución al 76% de glicerol en agua, sistema 0-30, $h/a = 0.067$.

La línea vertical indica el momento en que se interrumpe el flujo externo. Los círculos corresponden a la posición del frente de la gota, $X_f(t)$; los cuadrados a la del menisco, $X_m(t)$ y los rombos a la de la línea de triple contacto, $X_l(t)$ y $X_d(t)$. Se han usado marcadores vacíos para los valores de cada magnitud mientras hay flujo externo (y se forma la película) y llenos para cuando no hay flujo (y la película demoja).

La secuencia de imágenes mostrada en la figura V 4 y el gráfico de la figura V 6 permiten resaltar y completar las observaciones experimentales que ya hemos comentado y que se repiten en todas las experiencias, salvo en aquellas que describiremos oportunamente.

1) La velocidad del frente de la gota, V_f , (pendiente de los círculos en el gráfico) se mantiene constante mientras hay flujo y es igual a cero cuando éste se interrumpe.

2) Lo mismo sucede con V_m , velocidad del límite trasero de la gota, que hemos llamado menisco.

3) Que la posición del menisco X_m , (cuadrados llenos en el gráfico) no varíe una vez que se interrumpe el flujo y hasta el final del proceso de demojado, indica que no existe flujo en la película que se retrae. Si lo hubiera, el menisco debería correrse hacia la izquierda de la imagen como producto del líquido que le entregaría la película.

4) El líquido de la película que demoja se acumula, igual que en geometría plana, en un montículo anular que se ve con claridad en las imágenes e y f de la figura V 4.

5) La longitud de la gota decrece mientras hay flujo, lo que significa que la película está creciendo. En el gráfico se ve que $V_m > V_f$. De hecho, $(X_f - X_m)$ es, en cada instante, la longitud de la gota.

6) La longitud de la gota se mantiene constante mientras no hay flujo lo que, reiteramos, significa que durante el demojado no existe intercambio de líquido entre la gota y la película.

7) El extremo libre de la película avanza hacia la derecha mientras hay flujo lo que se ve en las imágenes b), c) y d) y en los primeros cuatro puntos de la curva correspondiente del gráfico (rombos vacíos). Además estos puntos se alinean sobre una recta indicando que la velocidad que hemos llamado V_l , es aproximadamente constante.

8) Una vez interrumpido el flujo, la línea de contacto continúa moviéndose hacia la derecha (rombos llenos) con velocidad constante V_d , prácticamente igual a V_l , velocidad con que se movía mientras había flujo externo. Esto indica que durante la formación de la

película, la influencia del flujo del fluido que ocupa el centro del tubo sobre el movimiento de la LTC, es despreciable frente a los efectos capilares.

9) El proceso de demojado puede concluir de dos formas según sea la longitud inicial y el espesor de la película: a) formando una gota como la inicial, b) formando dos o más gotas cuyo volumen total sea igual al volumen de la gota inicial.

a) Si la película es fina y no demasiado larga, como es el caso de las imágenes que se muestran en la figura V 4, cuando el montículo llega a alrededor de 1 mm de la gota (imagen f), ésta lo absorbe súbitamente con lo que recupera su longitud inicial (imagen g).

b) Si la película es suficientemente larga, el montículo anular alcanza una altura igual al radio del tubo y colapsa formando una gota que queda unida a la gota original por el sector de película que aún no había demojado. En la figura V 7 se esquematiza esa situación.

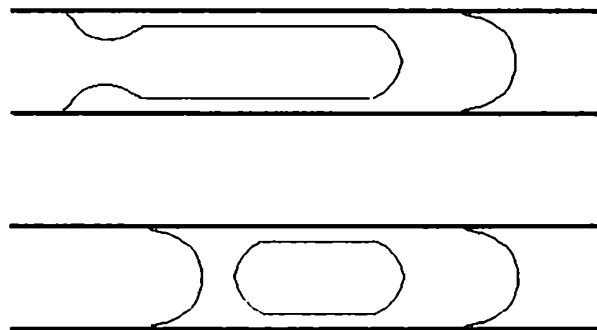


Figura V 7: Esquema del colapso del montículo para formar una gota, cuando la película es suficientemente larga.

Esta película residual que queda entre ambas gotas es inestable por su geometría cilíndrica, además, la presión en el seno de las gotas puede ser menor que en la película en cuyo caso el líquido fluirá hacia las gotas afinándola. Por otro lado es metaestable porque su espesor es menor al crítico. Por uno o ambos motivos, finalmente se rompe en algún punto intermedio entre las gotas y cada sector demoja hacia la gota más cercana formando cada película un nuevo montículo anular, los que, a la postre, son adsorbidos por las gotas.

Como se dijo en la sección V 1, si la película es suficientemente gruesa ($h/a > 0.15$) el proceso de demojado compite con la aparición de la inestabilidad de Rayleigh. En este caso, al mismo tiempo que la película demoja se producen flujos en su interior que la ondulan. Puede ocurrir que las crestas propias de la inestabilidad colapsen antes que el montículo propio del demojado alcance el final de su recorrido, con lo que se pueden formar una o varias gotas intermedias, iguales a las descritas más arriba. En la figura V 8 se muestra una secuencia temporal de una película demojando en estas circunstancias.

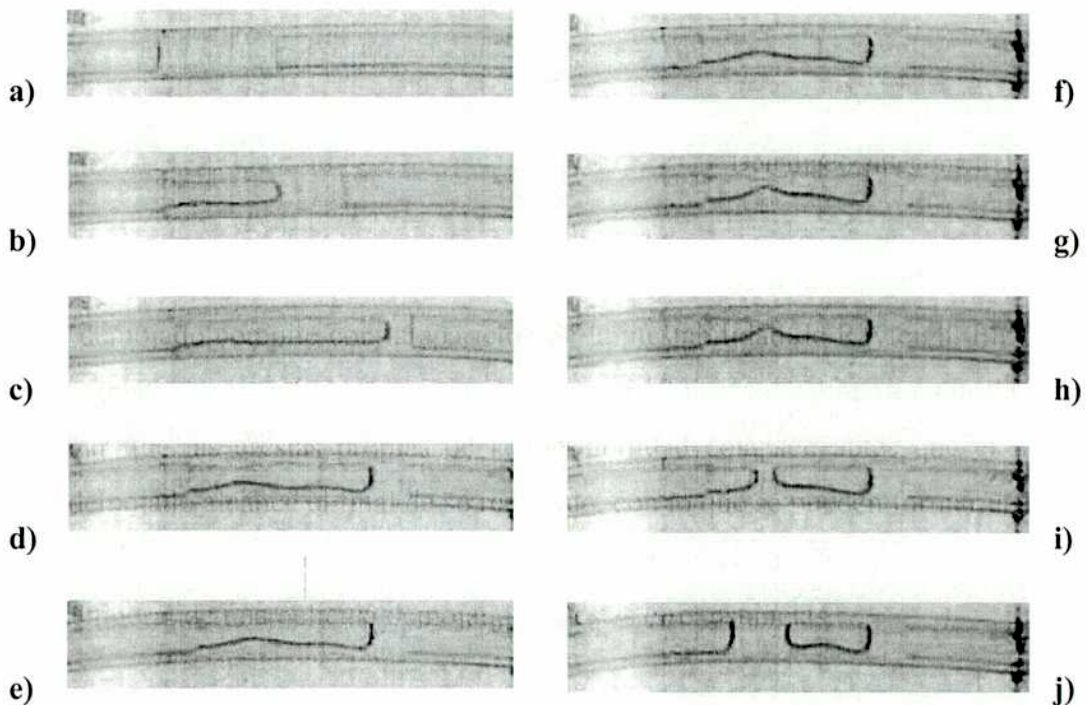


Figura V 8: Secuencia de imágenes del sistema 0-1000 en la que se ve el desarrollo de la inestabilidad de Rayleigh y del demojado de la película al mismo tiempo. Las ondulaciones producidas por la inestabilidad colapsan hasta formar una gota ($h/a = 0.24$). Los tiempos (en segundos) de cada imagen son: a) 0, b) 0.3, c) 0.6, d) 1.6, e) 1.9, f) 2.27, g) 2.6, h) 2.63, i) 2.67, j) 4.6.

Posteriormente, el montículo es adsorbido por la gota más cercana y las películas que unen las gotas se rompen y demojan tal como se describió más arriba.

En la sección V 5 presentaremos un análisis cualitativo que permite estimar los tiempos característicos del proceso de demojado y de la inestabilidad de Rayleigh. A continuación describimos la forma en que se determina el espesor de la película que demoja.

V 2 3 Determinación del espesor de la película

Uno de nuestros objetivos es investigar cómo varía la velocidad de demojado con el espesor medio de la película por lo que resulta imprescindible determinar éste con la mayor precisión posible. El dispositivo experimental permite hacerlo midiendo, en las imágenes de cada experiencia, L_i : longitud inicial de la gota, L_f : longitud de la gota al tiempo t_i (momento en el que se interrumpe el flujo) y l_p : distancia que recorrió el menisco entre $t = 0$ y $t = t_i$; a través de la relación:

$$\frac{h}{a} = 1 - \frac{L_i - L_f}{l_p} \quad \text{V 5}$$

obtenida por conservación de la masa. En el esquema de la figura V 9 se identifican L_i , L_f y l_p .

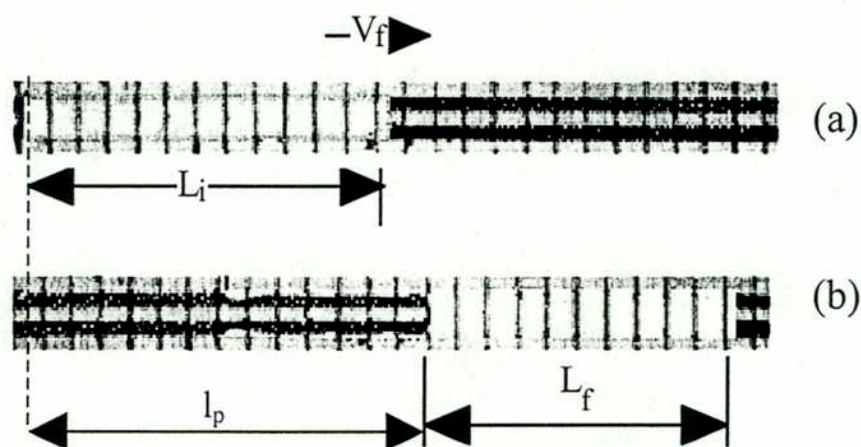


Figura V 9: Definición de L_i , L_f y l_p para determinar h/a según la ecuación V 5: a) situación inicial, b) momento en que se interrumpe el flujo.

Con la expresión V 5 determinamos h/a para las películas más gruesas en las que el error porcentual es menor al 4%. En la figura V 10 se grafican los valores hallados en función del número capilar correspondiente al frente de la gota: $Ca_f = \mu_l V_f / \gamma$, donde μ_l es la viscosidad del líquido que compone la gota. Como se mostró en la sección V 1, trabajos previos demuestran que estas dos magnitudes siguen una ley de potencias (hasta $Ca = 0.1$) con el exponente variando entre 0.5 y 0.66 y el prefactor entre 0.5 y 1.34, según sea la geometría empleada.

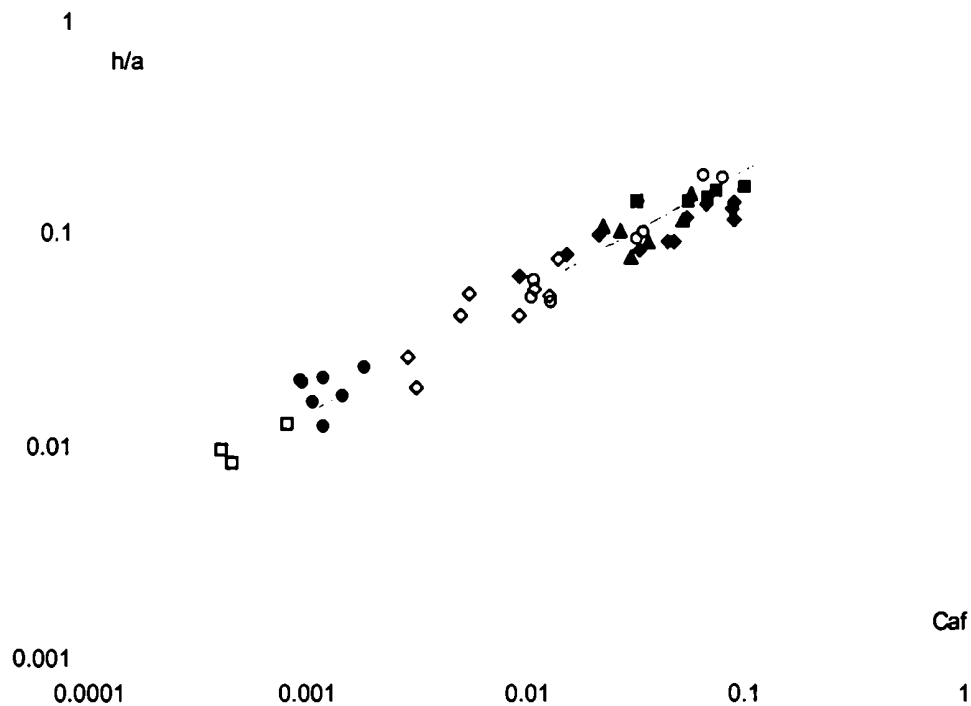


Figura V 10: Espesor de la película adimensionalizado con el radio del tubo en función del número capilar correspondiente al frente de la gota: $Ca_f = \mu_l V_f / \gamma$. La línea llena corresponde a la relación $h/a = 1.06 Ca_f^{0.6}$ [170]. Sistemas: 400-200 (◆), 50-200 (■), 400-10 (◇), 50-1 (●), 0-1000 (▲), 1000-1 (□), 0-120 (○).

La línea llena de la figura V 10 corresponde a la relación V 4 encontrada por Cachile *et al.* para $Ca_f < 0.1$ y en la misma configuración que se emplea en este trabajo. Se ve que el acuerdo es muy bueno.

En vistas de este acuerdo y teniendo en cuenta que el error al utilizar la ecuación V 4 para determinar h/a en películas finas es demasiado grande debido a la pequeña diferencia entre L_i y L_f , se determinó h/a mediante la ley de potencias, midiendo en cada experiencia V_f .

En cuanto a los valores de h/a explorados, recordamos que el rango posible está acotado inferior y superiormente. El límite inferior está determinado por la existencia de una velocidad de frente mínima por debajo de la cual el menisco trasero de la gota que se desplaza, se mantiene esférico y, en consecuencia, no deja película tras de sí. El valor de V_{fc} , que da lugar al mínimo valor de h/a , depende del sistema utilizado por lo que fue determinado

experimentalmente. En la tabla V 2 se enumeran los sistemas y el valor de V_{fc} y h_{min}/a para cada uno de ellos.

sistema	V_{fc} (cm/s)	Ca_{fc}	h_{min}/a	h_{max}/a
0-1000	0.2	0.03	0.13	0.27
0-120	0.33	0.004	0.04	0.24
0-30	0.4	0.0017	0.025	0.14
0-1	11	0.0015	0.024	0.024
0-30diet	0.9	0.005	0.05	0.1
50-1	3	$9 \cdot 10^{-4}$	0.016	0.024
400-1	1.5	$4 \cdot 10^{-4}$	0.01	0.033
1000-1	1.5	$4 \cdot 10^{-4}$	0.01	0.015
50-200	1	0.056	0.19	0.3
400-10	1	0.003	0.032	0.082
400-200	0.35	0.019	0.1	0.27
400-400	0.4	0.047	0.17	0.3

Tabla V 2: Valores experimentales de la velocidad crítica, el número capilar crítico y los espesores mínimo y máximo para los distintos sistemas empleados

En cuanto a la cota superior del rango de valores posibles de h/a , se ha visto en la sección V 1 que todos los trabajos previos coinciden en que dentro de un tubo capilar de radio a , el espesor de la película tiende a un valor asintótico $h/a \cong 0.35$ cuando la velocidad del frente de la gota es tal que $Ca_r > 0.1$. Sin embargo, para algunos sistemas esto supone velocidades muy altas (muy superiores a 13 cm/s que es la máxima velocidad posible de medir con el sistema experimental). En definitiva, sólo con dos de los sistemas estudiados (0-120 y 0-30) es posible abarcar un amplio rango de valores de h/a : $0.02 < h/a < 0.3$ mientras que con los demás sistemas los rangos son menores.

En las dos secciones siguientes presentaremos los resultados experimentales. En la sección V 3 se presentarán los correspondientes a sistemas aire-líquido, esto es, cuando la gota de líquido es empujada por una columna de aire y por lo tanto la película líquida demoja

en presencia de aire. En la sección V 4 se mostrarán los resultados obtenidos con sistemas líquido-líquido, es decir que la película demoja en contacto con un líquido viscoso.

V 3 Resultados experimentales: sistemas aire - líquido

Recordamos que en las experiencias de demojado con sistemas aire-líquido se varió la viscosidad del líquido en el rango $1\text{cp} \leq \mu_1 \leq 1000\text{cp}$ y que, para cada valor de μ_1 , se varió el espesor de la película en el rango que se indicó en la tabla V 2.

Estamos interesados en evaluar sólo la velocidad con que retrae la película cuando el fluido con la que está en contacto permanece en reposo. A esa velocidad la hemos llamado velocidad de demojado. En consecuencia, sólo se presentarán los resultados correspondientes a dicha etapa.

V 3 1 Aire - glicerol puro

En la figura V 11 se muestra la posición de la línea de contacto, X_d , en función del tiempo para películas de distintos espesores.

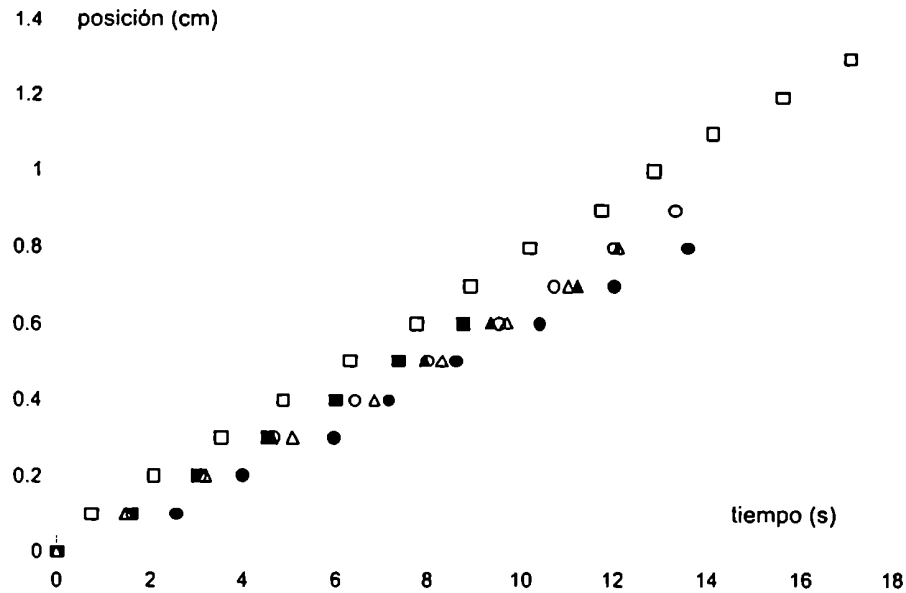


Figura V 11: Posición de la línea de contacto en función del tiempo, para películas de 5 espesores distintos. Sistema 0-1000. (■,●): $h/a = 0.24$, (▲): $h/a = 0.2$, (○): $h/a = 0.13$ y (□): $h/a = 0.08$.

Se observa que en todos los casos los datos se ajustan bien con rectas indicando que la velocidad de demojado es constante en el tiempo y, se ve además, que las pendientes de las rectas son muy similares.

Este hecho se confirma en la figura V 12 en la que se muestra la variación del número capilar de demojado, $Ca_d = \mu_l V_d / \gamma$ con el espesor de la película.

En éste y en todos los sistemas, se midió la velocidad de demojado al menos tres veces para cada espesor, repitiendo las experiencias en idénticas condiciones. Se encontraron resultados razonablemente repetitivos con una dispersión del orden del 10 %. En la figura V 12 se grafica entonces, el número capilar de demojado $Ca_d = \mu_l V_d / \gamma$ calculado con el promedio de los valores de V_d determinados experimentalmente para cada espesor.

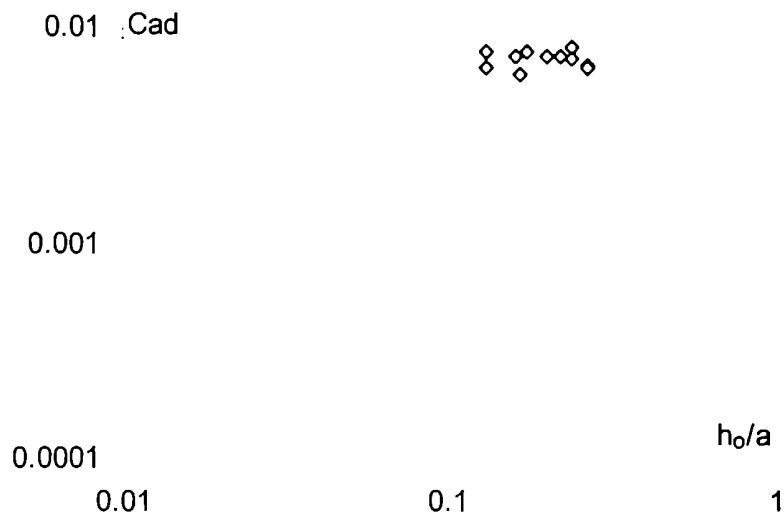


Figura V 12: Número capilar de demojado en función del espesor de la película. Sistema 0-1000.

Se observa que la velocidad de demojado resulta prácticamente independiente del espesor de la película para el rango de espesores accesible ($0.13 < h/a < 0.27$). Debe tenerse en cuenta que tal como se dijo en la sección V 3, en la totalidad de este rango de espesores el proceso de demojado se superpone a la inestabilidad de Rayleigh.

V 3 2 Aire - soluciones acuosas de glicerol

Se estudiaron dos soluciones de glicerol en agua: una al 88 % (sistema 0-120) y otra al 76 % (sistema 0-30). Como ya se indicó en la sección anterior, en estos sistemas se puede explorar un rango de espesores mayor que en el sistema aire-glicerol (0-1000) ya que el número capilar crítico es inferior. Esto hace que h/a pueda variar entre 0.02 y 0.25.

En la figura V 13 se muestra, a modo de ejemplo, la posición de la línea de contacto en función del tiempo para experiencias con el sistema 0-30 y películas de distintos espesores.

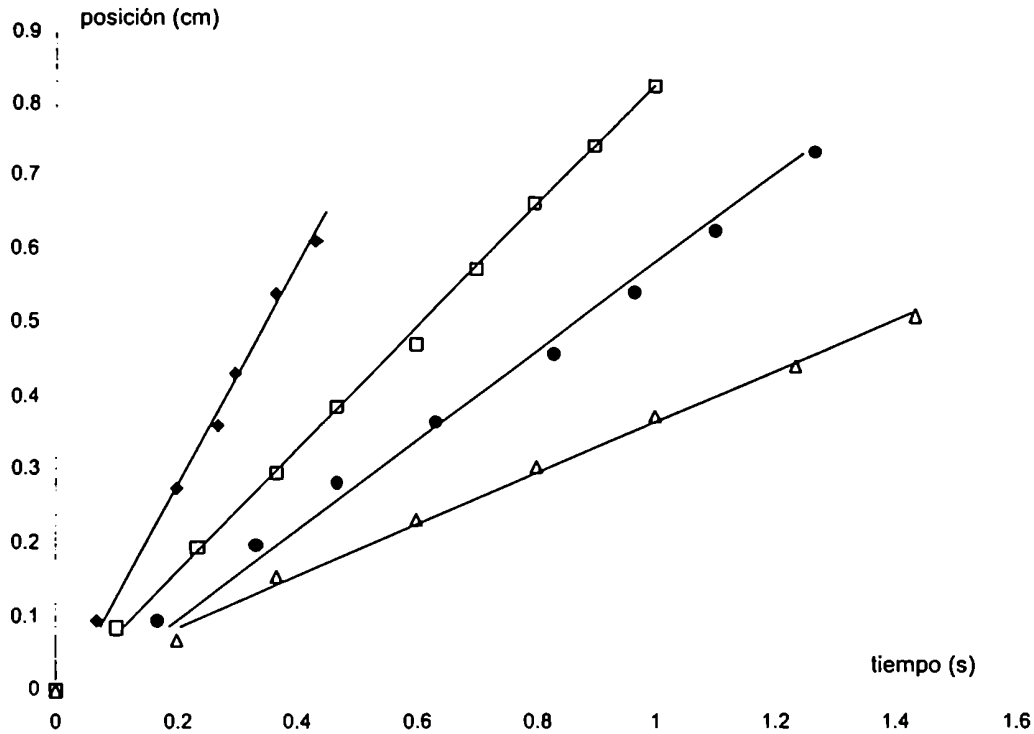


Figura V 13: Posición de la línea de contacto en función del tiempo para experiencias de distintos espesores de película. Sistema 0-30. ($\blacktriangle$) $h/a = 0.084$, ($\square$) $h/a = 0.072$, ($\bullet$) $h/a = 0.06$ y (Δ) $h/a = 0.025$.

Se ve que también en este sistema los puntos siguen una dependencia lineal con el tiempo, cualquiera sea el espesor de la película. Sin embargo, la pendiente de las rectas, esto es, la velocidad de demojado, depende del espesor de la película. De hecho, la mayor pendiente la muestran los datos correspondientes a $h/a = 0.084$ (rombos llenos) y la menor los de $h/a = 0.025$ (triángulos vacíos).

Para estudiar esta dependencia, en la figura V 14 se grafica el número capilar de demojado, Ca_d , en función del espesor de la película.

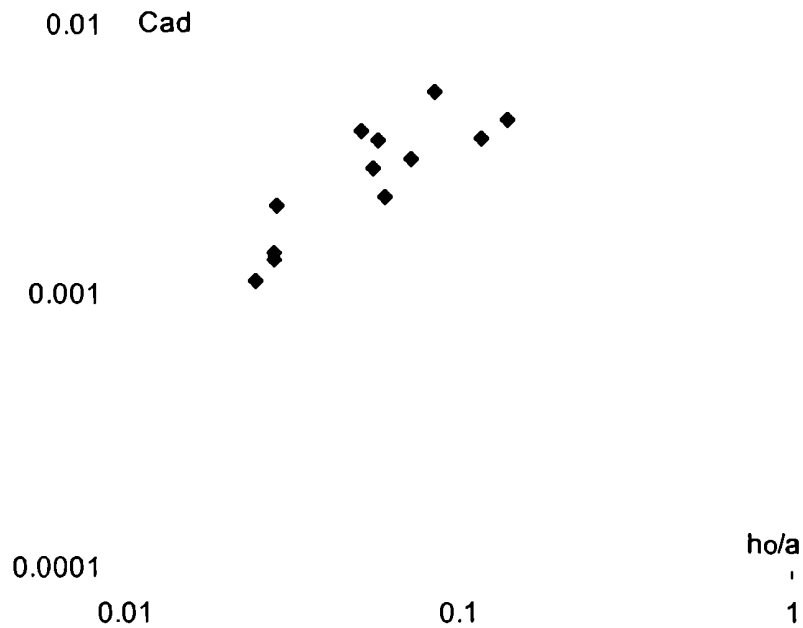


Figura V 14: Número capilar de demojado en función del espesor de la película. Sistema 0-30

Se observa que Ca_d crece con el espesor. Resultados muy similares se obtuvieron para el sistema 0-120. En la figura V 15 se superponen los datos experimentales de Ca_d para los dos sistemas en función de h/a y se ve que la tendencia es la misma: el número capilar crece con el espesor. Además nótese que los datos experimentales correspondientes a ambos sistemas caen aproximadamente sobre una misma curva.

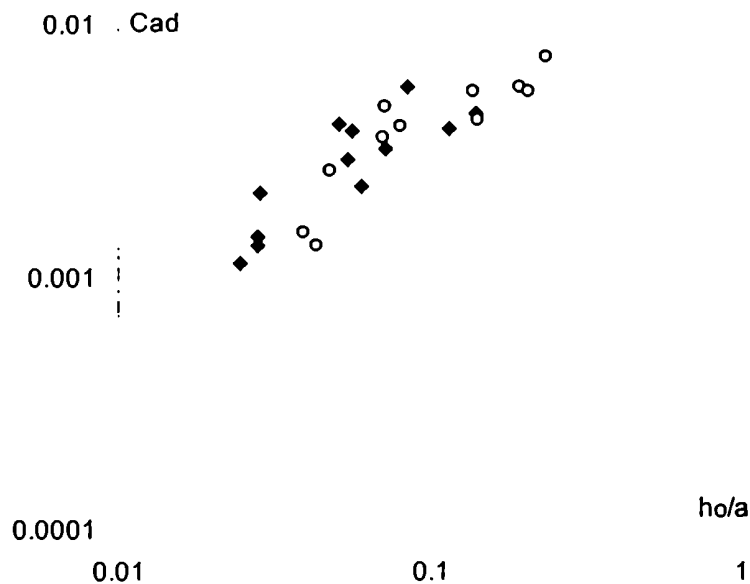


Figura V 15: Número capilar de demojado en función del espesor de la película. Sistemas 0-120 (○), 0-30 (◆) y 0-1 (●).

En la figura V 15 también se muestra el dato experimental obtenido para el sistema aire - agua pura que se discutirá a continuación.

V 3 3 Aire - agua pura

El número capilar crítico de este sistema es $1.5 \cdot 10^{-3}$. Es decir que para formar la película es necesario desplazar la gota de agua a velocidades iguales o mayores a 10 cm/s ($\mu_1 = 1$ cp, $\gamma = 71.5$ dyn/cm). Este hecho limita fuertemente el rango de espesores posibles de ser analizados experimentalmente debido a las limitaciones que imponen la velocidad de adquisición de la cámara más la necesidad de contar con un mayor campo visual. En consecuencia, sólo se pudo estudiar el mínimo espesor: $h/a = 0.024$. La velocidad de demojado también resultó constante en el tiempo en todas las experiencias realizadas con películas de dicho espesor.

El valor de Ca_d correspondiente se ha superpuesto al gráfico de la figura V 15 con un círculo lleno. A pesar de que se trata de un sólo valor es remarcable que caiga sobre la misma curva que los datos correspondientes a los sistemas 0 - 30 y 0 - 120.

V 3 4 Aire - dietilenglicol

Para este sistema encontramos que el número capilar crítico al que debe avanzar la gota de dietilenglicol para formar la película es $Ca = 6 \cdot 10^{-3}$. Teniendo en cuenta que en este caso es $\mu_1 = 30$ cp y $\gamma = 48$ dyn/cm, la velocidad crítica es 1 cm/s, valor que, en principio, nos permite explorar un rango amplio de espesores: $0.05 < h/a < 0.35$. Sin embargo, se observó que las películas de espesor mayor que 100 μm no se retraen de la forma habitual sino que se rompen en las cercanías del menisco y demojan en sentido inverso, es decir, hacia el montículo en formación. En la figura V 16 se muestra una secuencia de imágenes que ilustran este fenómeno. En estas imágenes, el movimiento inicial de la gota es hacia la izquierda.

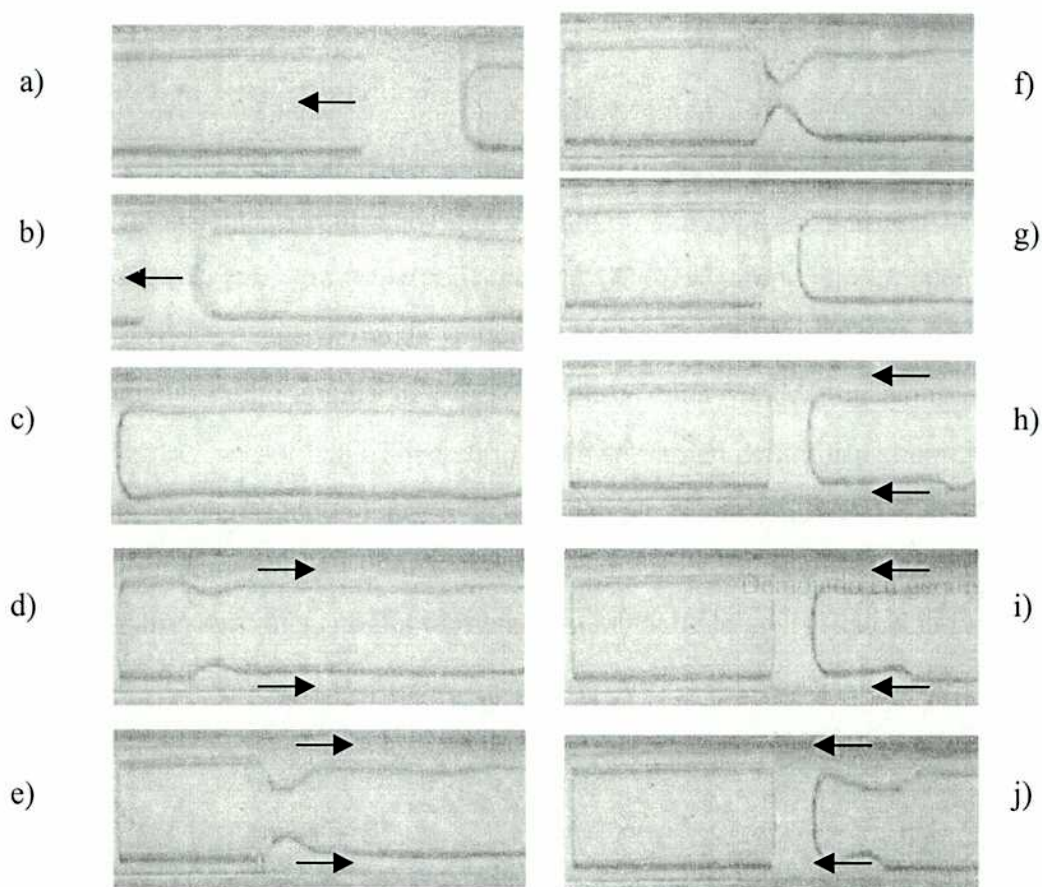


Figura V 16: Secuencia de imágenes del demojado de una película de dietilenglicol en la que se ve el rompimiento de la película en las cercanías del menisco y su posterior demojado en sentido inverso. El movimiento inicial de la gota es hacia la izquierda. Sistema, aire – dietilenglicol(0-30 diet); $h/a = 0.12$. Los tiempos (en segundos) son :a) 0.77, b) 1.2, c) 2.07, d) 3, e) 3.33, f) 3.53, g) 3.57, h) 3.87, i) 4.13, j) 4.33.

El análisis de las imágenes permite medir también la velocidad de este demojado inverso. En la figura V 17 se presenta con círculos vacíos, la variación con el tiempo de la línea de contacto que se mueve hacia la derecha de la imagen en la figura V 16. Se ve que a $t \cong 3.5$ s (figura V 16g) aparece una nueva línea de contacto que se mueve hacia la izquierda de la imagen. En la figura V 17 se representa la posición de esta nueva línea de contacto con círculos llenos.

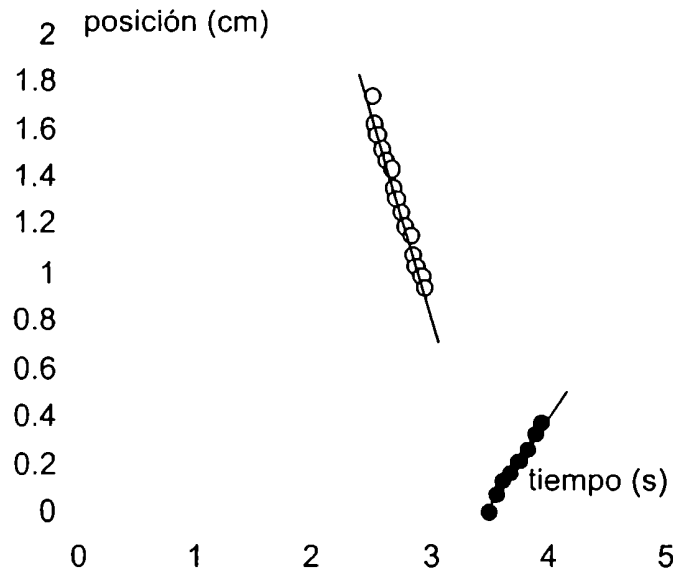


Figura V 17: Posición de la línea de contacto que se genera al romperse la película (○) y de la original (●). Sistema 0-30 diet. Datos correspondientes a la experiencia cuyas imágenes se muestran en la figura V 16.

Se observa que ambos conjuntos de datos se alinean sobre rectas, indicando que ambas velocidades, la de demojado (pendiente de los círculos negros) y la de demojado inverso (pendiente de los círculos vacíos), son constantes. Sin embargo, se ve que el demojado inverso se produce a mayor velocidad que el directo ($V_{d\text{ inv}} = 1.68\text{ cm/s}$, $V_{d\text{ dir}} = 0.78\text{ cm/s}$). Un análisis en profundidad de este fenómeno escapa al alcance de este trabajo. Para la comparación con los otros sistemas descartaremos, entonces, las experiencias en las que se produce la ruptura de la película y el demojado inverso, lo que impone un límite superior de $h/a = 0.1$ al rango de espesores que se puede estudiar con películas de dietilenglicol.

A pesar de esta limitación, en la figura V 18, donde se presentan los resultados obtenidos con todos los sistemas estudiados en geometría cilíndrica cuando el fluido central es aire, se ve que los valores de Ca_d correspondientes al sistema 0-30 diet (triángulos vacíos), también caen sobre la curva única en la que se superponen los datos correspondientes a los demás sistemas.

En particular, los datos correspondientes a glicerol empalman con los de los demás líquidos a espesores grandes ($h/a > 0.1$).

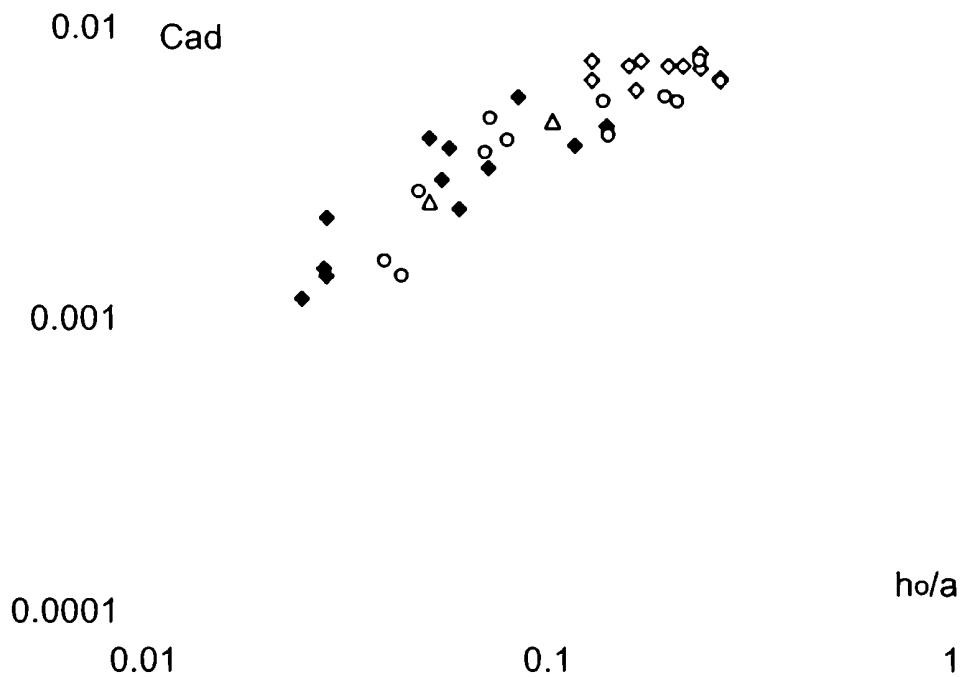


Figura V 18: Número capilar de demojado en función del espesor de películas de distintos líquidos demojando en el interior de un tubo capilar en contacto con aire. Sistemas: 0-1000 ($\diamond$), 0-120 ($\circ$), 0-30 ($\blacklozenge$), 0-30 diet ($\triangle$) y 0-1 ($\bullet$).

En síntesis, todos los datos experimentales muestran que Ca_d aumenta con el espesor de la película cuando éste varía entre 0.02 mm y 0.1 mm y luego se mantiene constante en el valor límite $Ca_d \cong 0.009$.

El cambio de comportamiento en $h/a \cong 0.1$ evidencia un cambio en el fenómeno que controla la dinámica de la retracción de la película. En la sección V 6 se discutirá este punto, en la que sigue, se compararán los datos experimentales obtenidos con los mismos sistemas aire – líquido en las dos geometrías estudiadas: plana y cilíndrica.

V 3 5 Comparación de los resultados en distinta geometría

En esta sección se comparan los resultados experimentales del demojado de películas líquidas planas (presentados en el capítulo anterior) y anulares (mostradas en este capítulo) cuando la película demoja en contacto con aire.

En la figura V 19 se representa la variación del número capilar de demojado con el espesor de la película para los sistemas aire – líquido estudiados en ambas geometrías y que corresponden al régimen viscoso: 0-1000, 0-120, 0-30 y 0-30 diet. Los símbolos azules corresponden a geometría plana y los rojos a cilíndrica.

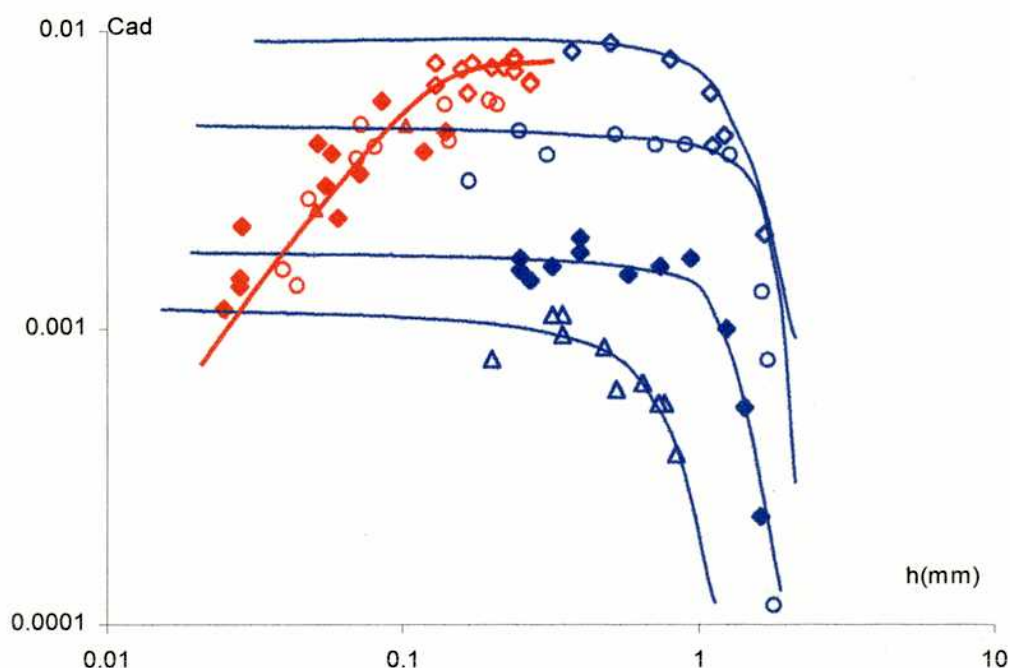


Figura V 19: Número capilar de demojado en función del espesor de la película para los sistemas aire-líquido en ambas geometrías. Los símbolos azules corresponden a geometría plana y los rojos a cilíndrica. 0-1000 ($\diamond, \diamond$), 0-120 ($\circ, \circ$), 0-30 ($\blacklozenge, \blacklozenge$) y 0-30 diet ($\triangle, \triangle$). Las líneas sólo son una guía visual.

Como se ve el comportamiento en ambas geometrías es completamente diferente. Limitaremos el análisis comparativo al caso de películas finas, esto es, al rango de espesores en que los efectos gravitatorios son despreciables ($h < 0.7$ mm) ya que en el capítulo IV hemos descrito adecuadamente su influencia en películas planas.

La primera observación es que mientras en geometría cilíndrica los datos experimentales correspondientes a todos los líquidos se agrupan en una misma curva, en geometría plana el número capilar toma valores distintos según sea el líquido que forma la película.

La segunda importante diferencia entre las dos configuraciones es que en geometría plana el número capilar no varía con el espesor de la película mientras en geometría cilíndrica aumenta hasta $h = 0.1$ mm y luego permanece aproximadamente constante.

Estas dos diferencias llevan a que las curvas correspondientes a geometría plana corten en distintos puntos a la curva única de geometría cilíndrica. Para el sistema 0-120 (círculos vacíos) el cruce se produce en $h \cong 0.09$ mm lo que indica que una película con espesor menor que ese valor demoja más lentamente si es anular que si es plana y si el espesor es mayor que 0.09 mm, el demojado es más rápido en geometría cilíndrica que en plana. En el sistema 0-30 (rombos llenos) los datos correspondientes a ambas geometrías se cruzan en $h \cong 0.04$ mm, en el sistema 0-30 diet (triángulos vacíos) en $h \cong 0.025$ mm y en el 0-1000 (rombos vacíos) ambas curvas coinciden, dentro del error experimental, a partir de $h \cong 0.1$ mm.

Lo expuesto indica que la geometría juega un rol determinante en la dinámica del demojado. Este rol debe estar vinculado a las distintas curvaturas que presenta la interfase en ambas geometrías, nótese que en geometría cilíndrica el tubo le impone una curvatura adicional que no está presente en geometría plana. Se podría pensar que cuando h tiende a cero esta curvatura adicional se hace despreciable comparada con la curvatura del montículo y que por lo tanto, los valores de la velocidad en ambas geometrías deberían coincidir. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que esto no es así.

Esta conclusión es totalmente original y como mostraremos en la sección V 5, ni el modelo molecular desarrollado por Blake [33] ni el hidrodinámico de Brochard - de Gennes [10,152] son capaces de describir adecuadamente el diferente comportamiento encontrado.

El capítulo VI se dedica enteramente a desarrollar un modelo numérico que tiene en cuenta no sólo las distintas curvaturas de la interfase sino la disipación en el seno del

montículo y se demuestra que es indispensable tener en cuenta ambas cosas para aproximarse a una descripción correcta del fenómeno.

En la próxima sección se presentarán los resultados experimentales obtenidos en geometría cilíndrica con sistemas líquido-líquido.

V 4 Resultados experimentales: sistemas líquido-líquido

Como se dijo en la sección V 2, también se investigó en geometría cilíndrica el comportamiento de la velocidad de demojado cuando la película líquida se retrae en contacto con otro líquido inmiscible. El objetivo de estas experiencias es estudiar la influencia en el proceso de demojado de la viscosidad del líquido que ocupa el centro del tubo. Para ello se utilizaron pares de líquidos, uno que conforma la película, de viscosidad μ_1 , y el otro, de viscosidad μ_2 , que constituye el núcleo central. El cociente de viscosidades, $M = \mu_2/\mu_1$ se varía entre $2.5 \cdot 10^{-1} < M < 10^3$. Los pares de líquidos, sus características fisicoquímicas y los parámetros de flujo se consignaron en la tabla V 2.

Al igual que en los sistemas aire líquido, en todos los casos se encontró que la velocidad de demojado permanece constante durante el proceso y que su valor aumenta con el espesor de la película siempre y cuando éste sea menor que 0.1 mm.

En cuanto a la influencia de μ_2 , en la figura V 20 se presenta, a modo de ejemplo, un resultado típico que muestra que la velocidad de demojado disminuye cuando, manteniendo constante la viscosidad de la película, se aumenta la viscosidad del líquido central. Los cuadrados negros corresponden al sistema 50-200 y los círculos vacíos al sistema 400-200. Es decir, mientras la viscosidad del líquido desplazante (PDMS) aumenta 8 veces la velocidad de demojado disminuye sólo en un factor 1.5.

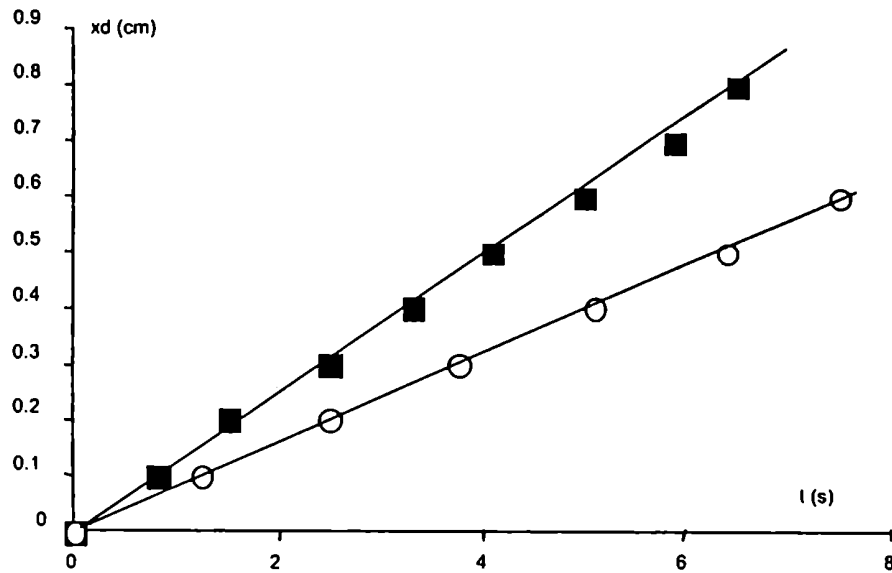


Figura V 20: Posición de la línea de contacto en función del tiempo. Sistemas 50-200 (■) con $h/a = 0.215$ y 400-200 (○) con $h/a = 0.21$.

Este resultado: influencia relativamente pequeña de la viscosidad del líquido central, se repite en todos los sistemas analizados tal como se ve en la figura V 21 en la que se muestra la variación del número capilar de demojado con el espesor de la película, para todos los sistemas líquido-líquido estudiados.

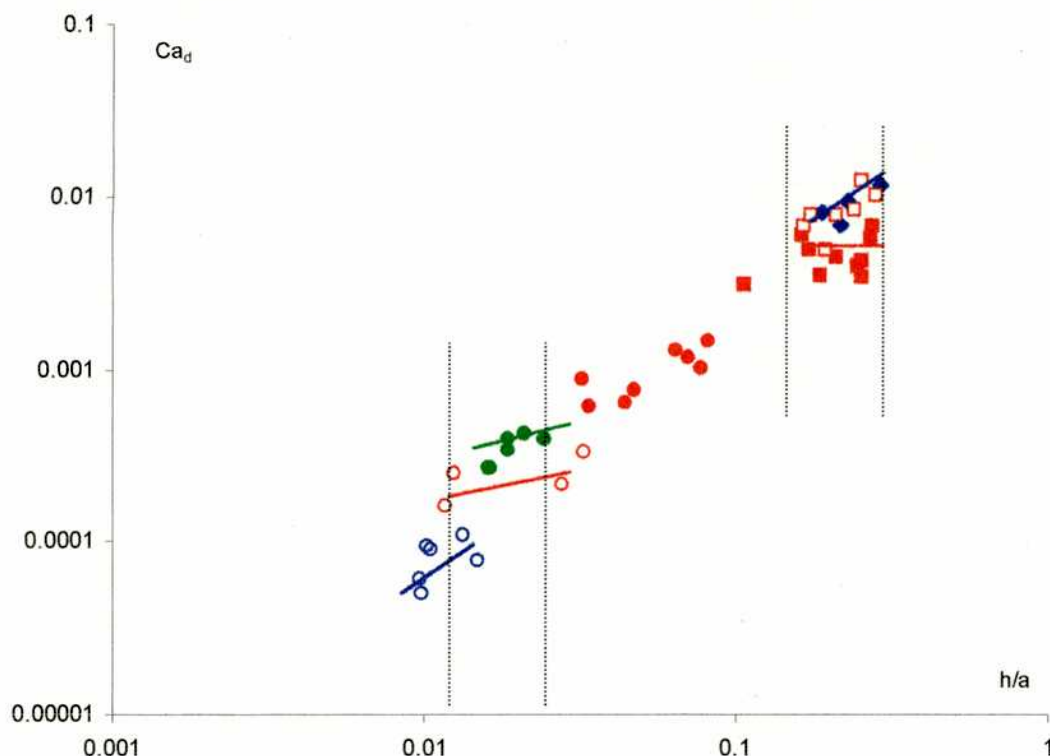


Figura V 21: Número capilar de demojado en función del espesor de la películas. Sistemas líquido-líquido: 50-200 (◆), 400-200 (■), 400-400 (□), 400-1 (○), 50-1 (●), 400-10 (●), 1000-1 (○). Las líneas de colores sirven sólo una guía para comparar los resultados.

Se observa que la tendencia general de los datos en sistemas líquido-líquido es similar a la que presentan los sistemas aire-líquido (figura V 18): el número capilar aumenta con el espesor de la película. Téngase en cuenta entonces, que para analizar la influencia de la viscosidad del líquido central se deben comparar los resultados correspondientes a películas de espesores similares. Dado que en sistemas líquido-líquido el rango de espesores posible de ser estudiados experimentalmente con cada par de líquidos, también está limitado por los motivos que ya se explicaron, la comparación sólo es posible en las dos zonas marcadas con líneas punteadas en la figura V 21.

La primera zona corresponde a las series de experiencias en las que una película de agua demoja en presencia de PDMS de distinta viscosidad y el espesor varía entre 0.015 y 0.025 mm. Se ve que el número capilar de demojado del sistema 50-1 (●) ($M_1 = 50$) es mayor que el de 400-1 (○) ($M_2 = 400$) y éste, a su vez es superior al del sistema 1000-1 (○) ($M_3 = 1000$). Las rectas de distintos colores de la figura V 21 sólo sirven de guía visual para esta comparación.

Cuantitativamente, se encuentra que las relaciones entre Ca_{d1} (sistema 50-1), Ca_{d2} (sistema 400-1), Ca_{d3} (sistema 1000-1) son las siguientes:

$$\frac{Ca_{d1}}{Ca_{d2}} \approx 1.5, \quad \frac{Ca_{d1}}{Ca_{d3}} \approx 3, \quad \frac{Ca_{d2}}{Ca_{d3}} \approx 2$$

Mientras que

$$\frac{M_2}{M_1} \approx 8, \quad \frac{M_3}{M_1} \approx 20, \quad \frac{M_3}{M_2} \approx 2.5$$

En todos los casos se ve que el aumento del número capilar es menor que la disminución de la viscosidad del líquido central.

A similar conclusión se llega si se analiza la segunda zona marcada con líneas de puntos en la figura V 21, correspondiente a películas de solución acuosa de glicerol ($\mu_1 = 200$ cp) con espesores comprendidos entre 0.2 y 0.3 mm, en las que el líquido central es PDMS con $\mu_2 = 50$ cp ($M_1 = 0.25$) o ($\mu_2 = 400$ cp) ($M_2 = 2$). En este caso resulta:

$$\frac{Ca_{d1}}{Ca_{d2}} \approx 1.8$$

Mientras que

$$\frac{M_2}{M_1} \approx 8$$

En la figura V 22, finalmente, se superponen los resultados correspondientes a todos los sistemas estudiados (aire-líquido y líquido-líquido).

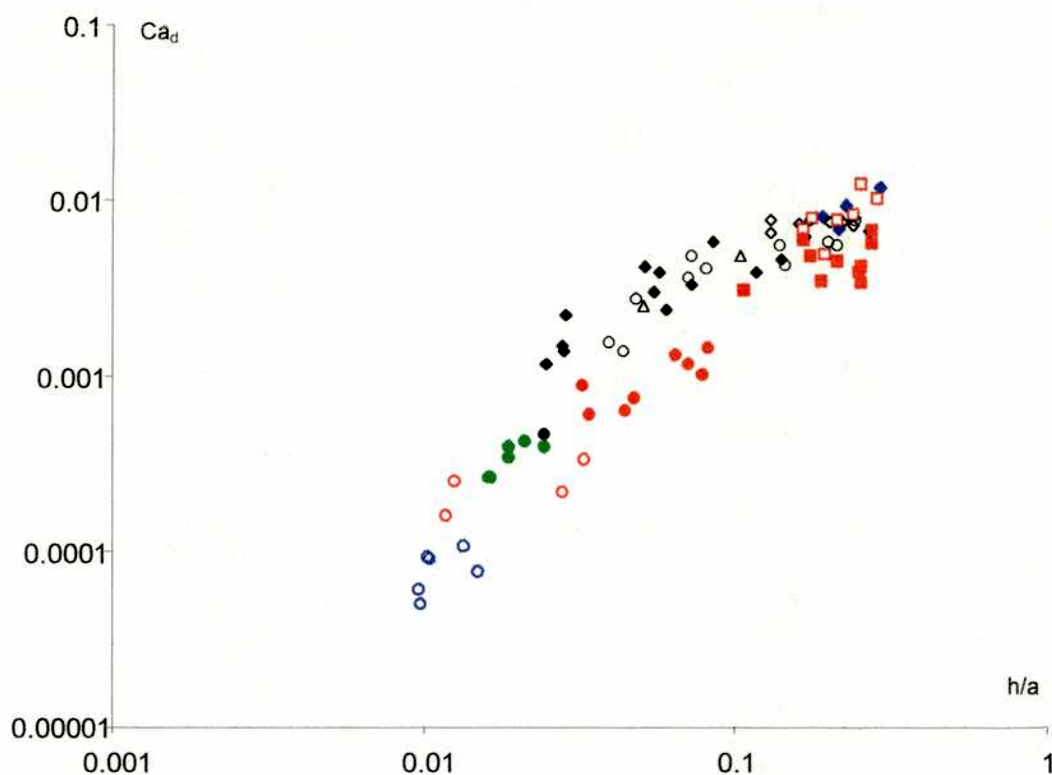


Figura V 22: Número capilar de demojado en función del espesor de la películas. Todos los sistemas: 0-1000 ($\diamond$), 0-120 ($\circ$), 0-30 ($\blacklozenge$), 0-30diet ($\triangle$) y 0-1 ($\bullet$), 50-200 ($\blacklozenge$), 400-200 ($\blacksquare$), 400-400 ($\square$), 400-1 ($\circ$), 50-1 ($\bullet$), 400-10 ($\bullet$), 1000-1 ($\circ$).

La primera observación es que la tendencia general de todos los sistemas es similar y la segunda, y continuando con la idea puesta en evidencia en los párrafos anteriores, es que los valores correspondientes a los sistemas líquido-líquido son algo menores que los de aire-líquido.

Resulta particularmente significativo comparar los valores de Ca_d correspondientes a soluciones acuosas de glicerol de viscosidades similares en contacto con aire y con aceite de siliconas de alta viscosidad. Este es el caso de los datos pertenecientes a los sistemas 0-30, 0-120 y 400-10. A pesar de la gran variación en μ_2 (de 10^{-4} a 400 cp.), Ca_d se reduce en un factor menor que 3, poniendo nuevamente de manifiesto que la influencia de μ_2 no es muy importante.

La reducción del número capilar es también pequeña para el caso de películas finas de agua, sistemas 0-1, 50-1, 400-1 y 1000-1. Nótese que en estos casos M aumenta de 10^{-6} a 10^3 mientras que Ca_d disminuye solo de $4 \cdot 10^{-4}$ a $4 \cdot 10^{-5}$.

Resumiendo, los resultados obtenidos en geometría cilíndrica para la variación del número capilar de demojado de películas líquidas con el espesor de las mismas, son básicamente tres:

1) La geometría modifica sustancialmente la dinámica del proceso de demojado de películas finas. Mientras que en películas planas Ca_d es insensible al espesor de éstas; en películas anulares aumenta en un orden de magnitud, cuando el espesor adimensionalizado con el radio del tubo aumenta de 0.02 a 0.1.

2) Cuando el espesor de la película anular es grueso, el número capilar de demojado se mantiene aproximadamente constante, lo que evidencia un cambio en el fenómeno que controla la dinámica de la retracción.

3) Para películas de igual espesor el número capilar definido con la viscosidad del líquido que forma la película (μ_1), disminuye levemente con el cociente de viscosidades $M = \mu_2/\mu_1$.

Las tres próximas secciones tienen por fin discutir estos tres importantes resultados.

El primero de los resultados experimentales: crecimiento de Ca_d con h/a fue corroborado en un número muy importante de experiencias y con una gran variedad de líquidos y constituye a nuestro entender el aporte original más importante de este trabajo. Por lo tanto, la sección V 5 y el capítulo VI están dedicados a intentar explicarlo.

En la sección V 5 se analiza la posibilidad de que en los modelos teóricos existentes que ya se han presentado en capítulos anteriores, den cuenta de la variación de Ca_d con h encontrada experimentalmente. Se muestra que ni la aproximación molecular ni la hidrodinámica lo logran. El capítulo VI, entonces, está enteramente abocado al desarrollo de un modelo teórico que tiene en cuenta la geometría de la película que demoja.

En cuanto al segundo resultado: cambio en la variación de la velocidad de demojado con el espesor de la película para $h/a > 0.1$, en la sección V 6 se mostrará que precisamente a partir de ese valor se acentúan los efectos debidos a la inestabilidad de Rayleigh.

Respecto del tercer resultado: disminución del número capilar de demojado con la viscosidad del fluido externo para un espesor de película constante, en la sección V 7 se discuten y analizan nuestros datos experimentales en el marco de los trabajos teóricos y experimentales previos en los que se estudiaron problemas similares.

V 5 Variación del número capilar con el espesor de la película

En esta sección se analizarán los modelos teóricos que describen el movimiento de una línea de triple contacto y se estudiará la posibilidad de que expliquen el resultado central obtenido en este trabajo: el crecimiento del número capilar de demojado de películas anulares con espesor tal que $h/a < 0.1$.

Como se ha desarrollado extensamente en capítulos anteriores, las aproximaciones teóricas disponibles parten de dos puntos de vista distintos. En una se hace uso de las ecuaciones hidrodinámicas simplificadas (Brochard- de Gennes) y la otra centra la atención en los fenómenos moleculares que ocurren en las cercanías de la LTC (Blake).

En el capítulo IV hemos mostrado que el modelo molecular reproduce aceptablemente bien nuestros resultados experimentales en películas finas de geometría plana mientras que la aproximación hidrodinámica hace lo propio con resultados de otros autores en similar condición experimental. Analizaremos entonces esos dos modelos y la posibilidad de adaptarlos a geometría cilíndrica.

V 5 1 Aproximación molecular

Hemos visto (III 10) que el modelo molecular desarrollado por Blake lleva a que la velocidad con que avanza una línea de triple contacto está relacionada con los parámetros

moleculares del sistema λ y ΔG_s y con los ángulos de contacto estático y dinámico a través de la relación:

$$V(\theta_d) = 2\lambda \left(\frac{k_B T}{\mu V_L} \right) e^{(-\Delta G_s / N k_B T)} \text{SenH} \left(\gamma \frac{(\cos \theta_s - \cos \theta) \lambda^2}{2 n k_B T} \right)$$

Se vió también que es posible determinar los parámetros λ y ΔG_s y el ángulo estático a través de experiencias independientes. Sin embargo, la velocidad depende del ángulo de contacto dinámico que presenta la interfase en movimiento y nuestro sistema experimental no nos permite medirlo ni en geometría plana ni en cilíndrica. De hecho, en el capítulo IV vimos que en geometría plana, si se conoce la velocidad de demojado y el ángulo estático, la relación anterior permite estimar el ángulo dinámico que debe presentar la interfase y que los resultados que arroja aparecen como razonables.

La mayor limitación del modelo de Blake, es entonces, que no existe un desarrollo teórico que permita obtener una relación independiente entre el ángulo de contacto dinámico que presenta la interfase y las condiciones del flujo en la zona más alejada de la LTC. A esta tarea están abocados algunos investigadores entre los que se encuentra el propio Blake [82].

En consecuencia, por el momento quedan dos soluciones para analizar la capacidad predictiva del modelo de Blake. Una es determinar experimentalmente el ángulo dinámico para cada configuración geométrica y la otra es, como se dijo, aplicarlo para, conocida la velocidad y el resto de los parámetros, estimar el ángulo dinámico.

Como hemos visto, en geometría cilíndrica, la velocidad de demojado de la interfase aumenta con el espesor de la película. Por lo tanto, si se aplica el modelo de Blake para ajustar los datos experimentales, sólo se concluirá que el ángulo dinámico debe disminuir con el espesor, pero no se habrá explicado el por qué de esta variación con lo que realizar dicho ajuste, carece de sentido.

A continuación se presenta una modificación del modelo hidrodinámico de demojado de Brochard y de Gennes, originalmente concebido para películas planas, con el fin de adecuarlo al problema de las películas anulares. Esta generalización del modelo original fue realizada en el marco de este trabajo en colaboración con F. Brochard [180].

V 5 2 Aproximación hidrodinámica

El análisis que se presenta a continuación se basa en las ideas propuestas por Brochard *et al.* [12,152] para estudiar el demojado en geometría plana y el mojado de fibras [178,179].

El interés se centra en describir el proceso de demojado de películas que demojan en presencia de aire y de espesor tal que puedan despreciarse los efectos gravitatorios ($h < 1 \mu\text{m}$) y los efectos moleculares ($h > 1 \mu\text{m}$). En ese caso y como se dijo en el capítulo I, la energía libre de un sólido plano de área A_T con una zona de área A recubierta por una película líquida de espesor uniforme h , se escribe (ecuación I 11):

$$F(h) = (\gamma_{SL} + \gamma) A + (A_T - A) \gamma_{so}$$

En el mismo rango de espesores, la energía libre de un tubo capilar de radio a y longitud L_T , con una zona de longitud L cubierta por una película líquida de espesor variable $h(x)$ (ver figura V 23) se escribe:

$$F = F_{SM} + F_{SS}$$

donde F_{SM} es la energía libre del sector de sólido cubierto por líquido:

$$F_{SM} = 2\pi a L \gamma_{sl} + 2\pi \gamma \int_0^L (a - h(x)) \sqrt{1 + (dh/dx)^2} dx \quad V 6$$

y F_{SS} es la del sector seco:

$$F_{SS} = 2\pi a (L_T - L) \gamma_{so} \quad V 7$$

En la ecuación V 6, $\sqrt{1 + (dh/dx)^2}$ es la inversa del coseno del ángulo que forma la interfase con la horizontal en el punto de coordenada x .

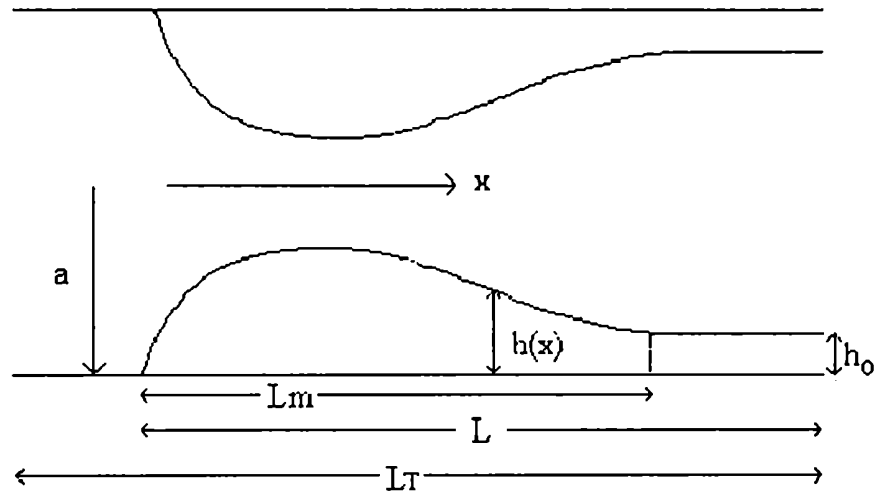


Figura V 23: Configuración de una película anular durante el demojado.

La fuerza que se ejerce sobre la película en la dirección x será [144]:

$$f_M^+ = \frac{dF^+}{dL} \Big|_{\Omega}$$

donde Ω es el volumen total de la película. Y en dirección $-x$:

$$f_M^- = 2\pi a \gamma_{so}$$

Si definimos:

$$\tilde{\gamma}_{so} = \frac{1}{2\pi a} \frac{dF_{SM}}{dL} \Big|_{\Omega} \quad \text{V 8}$$

La fuerza motriz total será:

$$f_M = f_M^+ - f_M^- = 2\pi a (\tilde{\gamma}_{so} - \gamma_{so}) \quad \text{V 9}$$

donde queda claro el sentido físico de $\tilde{\gamma}_{so}$: el sólido seco ejerce una fuerza hacia la izquierda igual a $2\pi a \gamma_{so}$ y el sector cubierto de película ejerce una fuerza hacia la derecha igual a $2\pi a \tilde{\gamma}_{so}$.

Nuestro objetivo es dilucidar si en esta configuración geométrica la fuerza motriz depende del espesor inicial de la película h_0 y del radio del tubo.

De la ecuación V 9 se ve que f_M sólo puede variar con h_0 a través de $\tilde{\gamma}_{so}$. Para hacer explícita esta dependencia se debe escribir F_{SM} en función de L y de Ω . Si en la ecuación V 6 escribimos:

$$a - h(x) = (a - h_0) + (h_0 - h(x))$$

y aproximamos

$$\sqrt{1 + (dh/dx)^2} \cong 1 + (dh/dx)^2/2$$

y queda:

$$F_{SM} = 2\pi a L \gamma_{SL} + 2\pi \gamma L (a - h_0) + 2\pi \gamma \int_0^L (h_0 - h(x)) dx + \pi \gamma a \int_0^L \left(\frac{dh}{dx}\right)^2 dx$$

Llamando:

$$A(L) = \int_0^L (h(x) - h_0) dx \quad \text{V 10}$$

F_{SM} se escribe:

$$F_{SM} = 2\pi L_T [\gamma_{SL} a + \gamma (a - h_0)] - 2\pi \gamma A(L) + \pi \gamma a \int_0^L \left(\frac{dh}{dx} \right)^2 dx$$

V 11

Para derivar esta ecuación respecto de L a volumen constante y así encontrar la expresión de $\tilde{\gamma}_{so}$ (ecuación V 8) y la de f_M (ecuación V 9) debemos escribir el volumen de la película, Ω , en función de L :

$$\Omega(L) = 2\pi \int_0^L \left(a h(x) - \frac{h(x)^2}{2} \right) dx$$

donde $h(x) = h_0$ para $L_m < x < L$.

que se puede reescribir como:

$$\Omega(L) = 2\pi L \left(a h_0 - \frac{h_0^2}{2} \right) + 2\pi \int_0^L \left(a (h(x) - h_0) - \frac{h^2(x) - h_0^2(x)}{2} \right) dx$$

Reagrupando se obtiene:

$$\Omega(L) = 2\pi L \left(a h_0 - \frac{h_0^2}{2} \right) + 2\pi \int_0^L (h(x) - h_0) \left(a - \frac{h(x) + h_0(x)}{2} \right) dx$$

Si $h(x) \cong h_0$ y teniendo en cuenta la ecuación V 10, a primer orden $\Omega(L)$ se puede escribir como:

$$\Omega(L) = 2\pi L \left(a h_0 - \frac{h_0^2}{2} \right) + 2\pi (a - h_0) A(L)$$

Diferenciando esta expresión se obtiene:

$$0 = d\Omega = 2\pi \left(a h_0 - \frac{h_0^2}{2} \right) dL_T + 2\pi (a - h_0) dA(L)$$

Con lo que:

$$\left. \frac{dA(L)}{dL} \right|_{\Omega} = - \frac{a h_o - h_o^2}{a - h_o} \approx - h_o \left(1 + \frac{h_o}{2a} \right)$$

donde la aproximación es válida a primer orden si $a \gg h_o$.

Derivando la ecuación V 11 respecto de L y despreciando los términos en $\left(\frac{dh}{dx} \right)^2$ se obtiene:

$$\left. \frac{dF_{SM}}{dL} \right|_{\Omega} = 2\pi [\gamma_{SL} a + \gamma (a - h_o)] + 2\pi \gamma h_o \left(1 + \frac{h_o}{2a} \right)$$

O lo que es lo mismo:

$$\left. \frac{dF_{SM}}{dL} \right|_{\Omega} = 2\pi a (\gamma_{SL} + \gamma) + 2\pi \gamma \frac{h_o^2}{2a}$$

Con lo que, según las ecuaciones V 8 y V 9, la fuerza motriz total es:

$$f_M = 2\pi a (\gamma_{SL} + \gamma - \gamma_{so}) + \pi \gamma \frac{h_o^2}{a}$$

o bien [180]:

$$f_M = 2\pi a \gamma (1 - \cos\theta_c) + \pi \gamma \frac{h_o^2}{a} \quad \text{V 12}$$

En esta expresión se ve, en forma explícita, que la fuerza motriz total aumenta con h_o . Como el proceso de demojado se realiza a velocidad constante, la fuerza motriz debe ser igual a la fuerza viscosa:

$$f_M = f_V$$

Para obtener la variación de V_d con h_0 , debemos contar con una expresión de f_v , para lo cual es necesario conocer al menos aproximadamente el perfil del montículo. Como éste no es el caso ya que nuestro dispositivo experimental no lo permite, utilizaremos la aproximación teórica desarrollada por de Gennes *et al.* [10,17,152,154] discutida en el capítulo IV. Allí se vió que, con fuertes suposiciones, f_v puede escribirse como:

$$f_v \propto \mu V_d / \theta \quad \text{V 13}$$

el prefactor, como ya se ha explicado, toma distintos valores según se estime el término logarítmico.

Igualando las ecuaciones V 12 y V 13 y despejando el número capilar de demojado, se tiene:

$$Ca_d \propto 1 - \cos\theta_c + \frac{1}{2} \left(\frac{h_0}{a} \right)^2 \quad \text{V 14}$$

Lógicamente, en esta expresión la única variación con h_0 proviene de la fuerza motriz, ya que hemos supuesto que f_v no depende de h_0 .

En la figura V 24 se muestran los datos experimentales obtenidos en este trabajo y la función dada por la ecuación V 14 con un prefactor igual a 0.005.

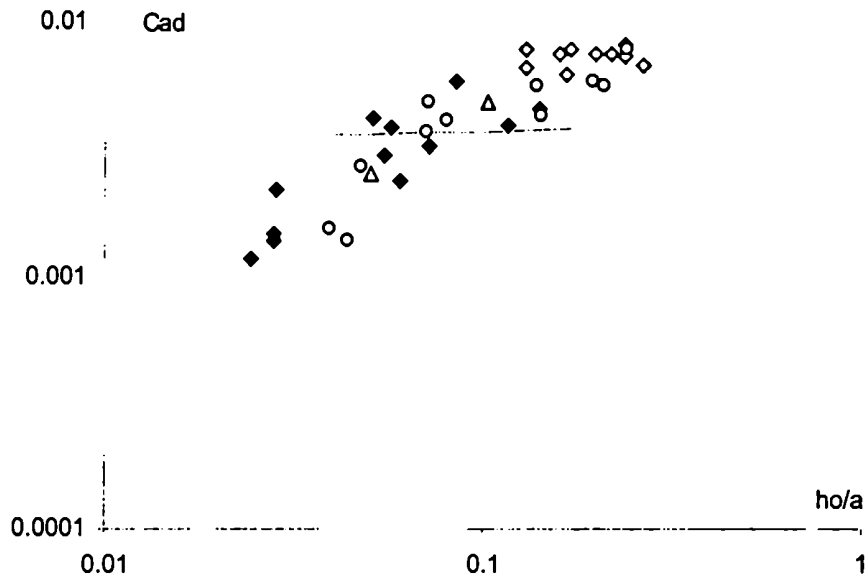


Figura V 24: Variación de Ca_d con h_0/a . Datos experimentales en geometría cilíndrica. La línea corresponde a la ecuación V 14 con un prefactor igual a 0.005. Sistemas: 0-1000 (◇), 0-120 (○), 0-30 (◆), 0-30 diet (△) y 0-1 (●)

Se observa que el aumento con h_0 predicho por la ecuación V 14 no alcanza para explicar el aumento en Ca_d que presentan los datos experimentales. De hecho, el modelo no predice un aumento en la zona de h_0/a pequeño (menor que 0.1), mientras el aumento experimental más importante del número capilar de demojado lo obtenemos para espesores de entre 0.02 y 0.1 veces el radio del tubo.

Debemos concluir entonces que en geometría cilíndrica la fuerza viscosa sí depende de h_0 y que la ecuación simplificada V 14 no es válida en general. De hecho, para llegar a esa expresión de la fuerza viscosa se la supuso localizada en las cercanías de la LTC lo que implica un perfil circular del montículo (ya que no habría variaciones de presión en su interior).

Aunque, como se dijo, nuestro dispositivo experimental no nos permite determinar en forma precisa dicho perfil, sí podemos asegurar que el montículo no es circular sino asimétrico y se empalma suavemente con la película. La figura V 25 muestra una secuencia de imágenes en las que las escalas horizontales y verticales son iguales. Allí se observa la

asimetría a la que nos referimos. Es posible que esta deformación se deba a los esfuerzos viscosos, que de esta manera, mostrarían ser importantes en el interior del montículo.

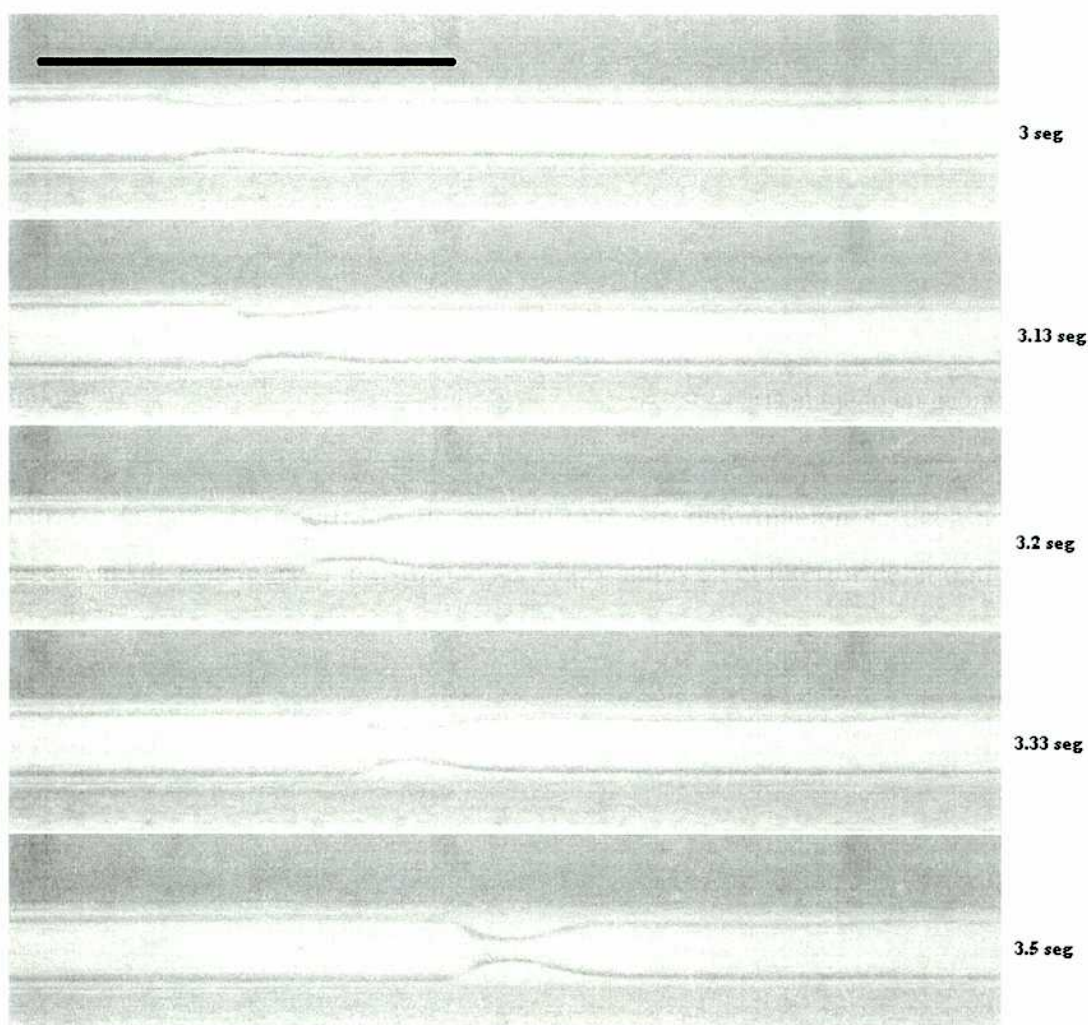


Figura V 25: Secuencia del demojado de una película de solución acuosa al 76% de glicerol en aire (sistema 0-30). Las escalas horizontal y vertical son iguales para mostrar la forma del montículo. La línea negra equivale a 1 cm.

En el capítulo siguiente se expondrá un modelo numérico que contempla esta posibilidad y se mostrará que efectivamente, la disipación viscosa depende de h_0 , dando lugar a un aumento de Ca_d con h_0 mayor que el obtenido con la fuerza viscosa simplificada.

A continuación presentamos un análisis teórico [180] que justifica la afirmación que realizamos en la sección V 3 5 acerca de que en películas de espesor mayor a 0.1 mm la inestabilidad de Rayleigh comienza a competir con el proceso de demojado.

V 6 Dinámica del demojado para espesores gruesos

En la figura V 17 en la que se presentan los resultados experimentales correspondientes a todos los sistemas aire – líquido estudiados en geometría cilíndrica se ve que a partir de $h_0/a \cong 0.1$ el número capilar de demojado cambia su dependencia con h_0/a tomando un valor aproximadamente constante. En esta sección mostraremos que, justamente para dicho espesor, la inestabilidad de Rayleigh comienza a tener mayor importancia que los fenómenos superficiales que promueven el demojado de la película líquida. Como dicha inestabilidad genera flujo en toda la extensión de la película, ambos efectos se acoplan. La resolución de la dinámica en esa situación es un problema complejo y queda fuera del propósito de esta tesis. Sin embargo, es claro que la dinámica del demojado puede verse alterada hasta tal punto, que el resultado sea el cambio de comportamiento que ocurre para esos espesores de película líquida.

En la sección V 2 se hizo la observación de que este cambio se debía a que, a partir de $h_0/a \cong 0.1$, la dinámica de retracción de la película dejaba de ser controlada exclusivamente por la fuerza motriz y la disipación viscosa en el montículo.

En la aproximación de lubricación el flujo $Q(x)$ producido en una película sometida a un gradiente de presiones $\frac{dp}{dx}$ es [6]:

$$Q(x) = \frac{2\pi a}{3} \frac{h_a^3}{\mu} \left(-\frac{dp}{dx} \right)$$

y la conservación de volumen impone:

$$\frac{dQ(x)}{dx} = 2\pi a \left(-\frac{dh}{dt} \right)$$

Suponiendo una modulación del espesor de la película de la forma $h = h_0 + \delta h(x)$ con $\delta h \ll h$, la presión generada por esta fluctuación será:

$$P = -\frac{\gamma}{a-h} - \gamma \frac{d^2 h}{dx^2}$$

Si se toma $\delta h = \delta h_0 e^{iqx} e^{-t/\tau_q}$, se desprecian los términos de segundo orden en dh/dx y se supone $h \ll a$, el tiempo de relajación de la modulación toma la forma:

$$-\frac{1}{\tau_q} = \gamma \frac{h_0^3}{3\mu a^2} q^2 (1 - (aq)^2)$$

El modo que se inestabiliza más rápidamente será aquel que maximiza $\frac{1}{\tau_q}$:

$$q_M = \frac{1}{\sqrt{2}a}$$

Por lo que el tiempo característico en que se desarrolla la inestabilidad de Rayleigh está dado por:

$$\tau_M = \frac{12\mu a^4}{\gamma h_0^3} \quad \text{V 15}$$

Por otra parte, el tiempo característico en que se desarrolla el proceso de demojado es:

$$\tau_d = \frac{l}{V_d} \quad \text{V 16}$$

donde l es la longitud típica de la película. Igualando las ecuaciones V 15 y V 16 se obtiene:

$$Ca_d = \frac{l}{12a} \left(\frac{h_0}{a} \right)^3 \quad \text{V 17}$$

Las longitudes características de las películas en las experiencias de demojado son del orden de 2 cm, por lo que el prefactor de la ecuación V 17 es $\cong 5/3$. En la figura V 26 se superpone la curva dada por la ecuación V 17 a los datos experimentales.

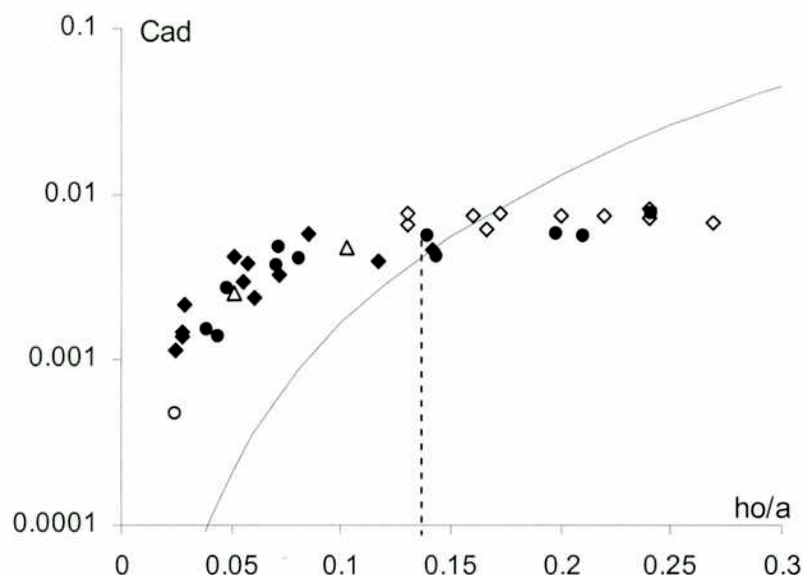


Figura V 26: Datos experimentales mostrados en la figura V 24 con los mismos marcadores: 0-1000 ($\diamond$), 0-120 ($\circ$), 0-30 ($\bullet$), 0-30 diet ($\triangle$) y 0-1 ($\bullet$). La línea corresponde a la ecuación V 17. La línea punteada vertical indica aproximadamente el cambio de régimen.

Se ve que a partir $h_0 \cong 0.13$ los datos experimentales caen por debajo de la curva por lo que resulta $\tau_M < \tau_d$, lo que indica que por encima de ese espesor, predomina la inestabilidad de Rayleigh. En consecuencia, se produce flujo a lo largo de toda la película lo que sin duda modifica la dinámica del proceso. No es sencillo describir cuantitativamente esa modificación ya que se trata del acoplamiento de dos efectos: el demojado impulsado por fuerzas capilares y el flujo en el interior de la película que, como se explicó en la sección V 1, es hacia las crestas de la ondulación.

Sin embargo, en el capítulo VI se verá que el modelo desarrollado permite concluir que la forma del montículo y la disipación de energía en su interior son los dos factores que, en geometría cilíndrica, explican el crecimiento del número capilar de demojado con el espesor de la película. Teniendo en cuenta estas conclusiones, es natural suponer que si al flujo provocado por las fuerzas capilares se le superpone el producido por la inestabilidad de Rayleigh, la variación de estos dos factores con el espesor de la película se modifique provocando el cambio en la dependencia observada de Ca_d con h_0 .

V 7 Influencia del fluido externo

Finalmente queda por analizar la influencia de la viscosidad del fluido externo en la dinámica del demojado de una película anular líquida. Vamos a encarar este problema desde dos puntos de vista distintos: una aproximación teórica propuesta por Huh y Scriven [98] y una aproximación empírica, con la que Buguin *et al* [146] ajustan sus datos experimentales.

Huh y Scriven estudiaron teóricamente la disipación en el fluido (de viscosidad μ_2) exterior a una cuña líquida de ángulo θ y viscosidad μ_1 , que se mueve con velocidad V . Suponiendo $\theta \ll 1$ llegan a que la fuerza viscosa puede escribirse como:

$$f_v = \mu_2 \frac{2V L n}{\pi} \frac{3\pi + \frac{\mu_2}{\mu_1} \theta^3}{2\pi + \frac{\mu_2}{\mu_1} \theta} \quad \text{V 18}$$

y si el contraste de viscosidades es muy grande: $(\mu_2/\mu_1) \theta^3 \gg 1$, llegan a:

$$f_v \propto \mu_2 V \theta^2 \quad \text{V 19}$$

Los trabajos experimentales de demojado de películas líquidas sobre superficies sólidas y en contacto con un líquido de similar o mayor viscosidad previos al presente, fueron realizados en geometría plana [143 a 145]. Se encontró que la velocidad de demojado es independiente del espesor de la película (en el rango $50 \mu\text{m} < h < 600 \mu\text{m}$) y que verifica:

$$V_d \cong 0.024 \frac{|S|}{\mu_2^\alpha \mu_1^{1-\alpha}} \quad \text{V 20}$$

con $\alpha = 0.62 \pm 0.03$.

Esta relación proviene de la siguiente estimación de la fuerza viscosa [144]:

$$f_v \cong \mu_1 \frac{V_d}{\theta} + \mu_2 \theta^{0.7} V_d \quad \text{V 21}$$

a la que se llega suponiendo que θ toma el valor que minimiza la disipación. El término $\theta^{0.7}$ de la ecuación V 21 refleja el hecho de que, cuando θ decrece, los gradientes de velocidad, y en consecuencia la disipación viscosa en el fluido exterior cerca de la línea de contacto, también disminuyen. Estas consideraciones llevan a $\theta = \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^{0.6}$ (relación no válida para $\mu_1 \gg \mu_2$) y a la ecuación V 10. Nótese que el exponente 0.7 no concuerda con el desarrollo teórico de Huh y Scriven que predice un exponente 2 para θ (ecuación V 19) y que la ecuación V 10 no es válida si $\mu_1 = 0$. De cualquier manera los autores [144] afirman que sólo es aplicable cuando $\frac{\mu_1}{\mu_2} > 1.5$ y $\theta < 45^\circ$.

Con estas limitaciones mostraremos que la ecuación V 21 acuerda razonablemente bien con nuestros resultados experimentales cuando $M > 1$. En este caso los dos términos de la ecuación V 21 son del mismo orden de magnitud.

Reemplazando $|S|$ por $\gamma (\cos\theta - \cos\theta_c)$ en la ecuación V 20 y suponiendo que ambos ángulos son pequeños, se llega a:

$$V_d \cong \frac{\theta_c^2 - \theta^2}{\mu_2^\alpha \mu_1^{1-\alpha}}$$

y

$$Ca_d \cong \theta_c^2 \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)^\alpha = \theta_c^2 M^{-\alpha} \quad \text{V 22}$$

con $\alpha = 0.62 \pm 0.03$ y $\theta \ll \theta_c$.

La ecuación V 22 se puede aplicar a las experiencias en las que μ_1 0.01 cp y M varía de 50 a 1000, suponiendo que θ_c permanece aproximadamente constante. Por ejemplo, para $M_1 = 400$ y $M_2 = 50$ se tiene:

$$\frac{Ca_d(M_2 = 50)}{Ca_d(M_1 = 400)} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{0.6} \cong 3.2$$

mientras que la relación experimental para este caso y $h \cong 20 \mu\text{m}$ es del orden de 2.

En forma similar, debe ser:

$$\frac{Ca_d (M_2 = 400)}{Ca_d (M_1 = 1000)} \cong 1.7$$

mientras que la relación experimental para este caso y $h \cong 10 \mu\text{m}$ es del orden de 2

La disminución de Ca_d que hemos encontrado experimentalmente cuando aumenta la viscosidad del líquido que ocupa el centro del tubo es, entonces, similar a la obtenida en trabajos previos realizados por otros autores y en otra geometría.

V 8 Conclusiones

En este capítulo se ha presentado la técnica experimental desarrollada para estudiar el proceso de demojado de películas anulares en el interior de un tubo capilar y los resultados obtenidos para sistemas aire - líquido y líquido - líquido. La técnica demostró ser al mismo tiempo simple, eficiente y versátil y nos permitió realizar experiencias originales cuyos resultados centrales muestran que:

La velocidad con que demoja una película anular, cualquiera sea su espesor, su viscosidad y la del fluido con la que está en contacto, es constante en el tiempo.

A medida que la película se retrae, el líquido se va acumulando en un montículo mientras que en el resto de la película no hay flujo, si el espesor es menor que 0.1 veces el radio del tubo. Si el espesor es mayor, el líquido se acumula en un montículo y simultáneamente aparecen ondulaciones en el resto de la película como producto de la inestabilidad de Rayleigh.

Los valores de la velocidad de demojado correspondientes a películas anulares líquidas demojando en presencia de aire caen sobre una curva única cuando se representa el número capilar en función del espesor de la película, indicando que Ca_d es un parámetro adecuado para describir las características del sistema.

El espesor de la película que demoja juega un rol importante en la dinámica del proceso. A diferencia de lo que ocurre en películas planas en las que, mientras no influye la gravedad, el número capilar de demojado es insensible al espesor; en películas anulares, ésta crece a medida que el espesor aumenta. Esto ocurre para espesores de películas de hasta 0.1 veces el radio del tubo. Si el espesor es mayor, el número capilar de demojado permanece constante.

Se ha demostrado teóricamente que para películas de espesor mayor que 0.1 mm, comienza a predominar la inestabilidad de Rayleigh, propia de la simetría cilíndrica, sobre los fenómenos superficiales responsables del proceso de demojado. Se ha sugerido que esta coincidencia en el valor del espesor para el cual predomina la inestabilidad de Rayleigh y para el que se modifica la tendencia creciente de Ca_d con h_0 permite inferir que el primer fenómeno es el causante del segundo.

Cuando una película demoja en contacto con un líquido de viscosidad no despreciable el número capilar se reduce levemente respecto del valor que toma cuando el demojado se realiza en contacto con aire, debido a la disipación adicional que produce el líquido externo. El factor de reducción encontrado concuerda con lo previsto por un modelo semiempírico previo.

Asimismo se presentó una aproximación teórica en la que se demuestra que la fuerza capilar que impulsa la retracción de una película anular fina, crece con el cuadrado del espesor de ésta. Sin embargo esta dependencia no alcanza a reproducir el crecimiento del número capilar con el espesor de la película observado experimentalmente, lo que puede implicar que la aproximación de perfil circular para el montículo y las suposiciones realizadas para calcular la energía disipada en las cercanías de la línea de contacto no sean válidas.

En consecuencia, en el próximo capítulo se intenta estimar la disipación de energía en el seno de un montículo con un perfil más cercano al observado experimentalmente. Como se verá, no es posible realizar el cálculo analíticamente por lo que el modelo se resuelve numéricamente.

Capítulo VI

Modelo numérico

Introducción

En el capítulo IV se presentaron los resultados experimentales sobre la variación de la velocidad de demojado de una película plana con su espesor y en el capítulo V se hizo lo propio con películas anulares. En ambos casos focalizamos el estudio en el caso en que los efectos viscosos son predominantes (números de Reynolds pequeños).

En el capítulo IV se mostró la influencia de la gravedad en la dinámica del demojado y se compararon los resultados con un modelo teórico desarrollado por de Gennes [10] y mejorado por Brochard, Redon y Andrieu [17,141,152]. Se mostró que si bien los datos experimentales siguen fielmente la variación en el espesor predicha, los valores asintóticos a los que llega el número capilar para valores suficientemente pequeños de espesor, no se corresponden con los previstos por el modelo. En ese mismo capítulo se argumentó que, a diferencia de los sistemas experimentales empleados por otros autores (Redon y Andrieu) cuyos resultados verifican la predicción teórica, en nuestro caso la disipación molecular en la LTC es al menos comparable (cuando no mayor) a la viscosa, la única tomada en cuenta por el modelo citado. Esta hipótesis se confirmó al contrastar nuestros resultados con los valores predichos por el modelo molecular propuesto por Blake [33].

En el capítulo V se mostró experimentalmente que la velocidad de demojado aumenta notablemente con el espesor de una película anular que demoja en el interior de un tubo capilar, cuando $h/a < 0.1$ y que luego se mantiene aproximadamente constante. Se desarrolló un modelo teórico que muestra que en geometría cilíndrica la fuerza motriz aumenta con el cuadrado del espesor pero, al no contar con una expresión analítica para la fuerza viscosa, no fue posible predecir la variación de Ca_d con h_0 obtenida experimentalmente.

En este capítulo se desarrolla un modelo que, por primera vez, tiene en cuenta la dinámica en el volumen del montículo excluyendo la zona vecina a la LTC y cuyas ideas principales son las siguientes.

a) La energía no se disipa sólo en la línea de triple contacto y en la zona en que el montículo se une a la película líquida: la energía disipada en el seno del montículo es importante.

b) El perfil del montículo no es circular, su forma es más compleja debido a la distorsión causada por los gradientes de presión viscosa.

c) Como este perfil no se puede calcular analíticamente se aproxima por una función polinómica cuyos coeficientes se ajustan de forma tal que el flujo resultante cumpla con las condiciones de borde y las ecuaciones de conservación. La aproximación es válida ya que no es necesario reproducir la forma del montículo en las cercanías de la LTC. Al mismo tiempo las soluciones no son exactas ni únicas pero permiten comparar las características del flujo en las dos geometrías estudiadas: plana y cilíndrica.

En la sección 1 se plantea el modelo, se presentan las hipótesis que conducen a las ecuaciones generales y se desarrollan las ecuaciones para ambas geometrías.

En la sección 2 se explica el método numérico empleado para hallar perfiles de altura que cumplan con las condiciones de borde y las ecuaciones de conservación y se analizan los inconvenientes teóricos que surgen de su aplicación, discutiéndose la forma en que han sido resueltos a los fines prácticos. En la sección 3 se explica en detalle el desarrollo operativo del programa. En la sección 4 se muestran los resultados numéricos y se comparan con los experimentales. Finalmente, en la sección 5 se discuten las limitaciones del modelo, se exponen las posibles mejoras, se analizan los resultados y se extraen las conclusiones.

VI 1 Balance de fuerzas y de energía

El objetivo del modelo es obtener la velocidad de retracción de una película líquida plana o anular extendida sobre una superficie sólida y que demoja en contacto con aire, en función de los parámetros relevantes del problema, sobre todo del espesor original de la película. Para ello se varía el perfil del montículo que antecede a la LTC y el parámetro de ajuste surge de un balance energético de tipo global, es decir, sobre un volumen de control.

El volumen de control elegido es el volumen del montículo comprendido entre los segmentos AB y CD de la figura VI 1. Dicho volumen se encuentra limitado por la interfase fluido-líquido (BC), la superficie sólida (DA) y dos superficies imaginarias que son: la tapa

delantera (CD), que lo separa de la película líquida en reposo y la trasera (AB) que limita con la zona muy cercana a la línea de triple contacto (LTC).

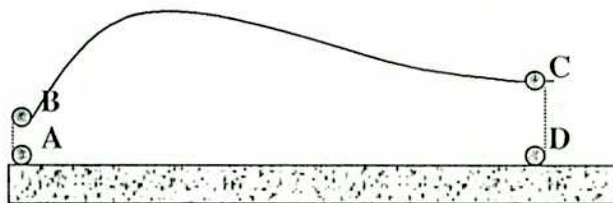


Figura VI 1: Esquema del volumen de control.

En la sección VI 2 se discutirá en detalle el motivo por el cual es necesario no incluir en el volumen de control la fracción de montículo que antecede al segmento AB y sus implicancias. En la sección VI 5 1 se mostrará que la distancia entre la LTC y el segmento AB no puede ser cualquiera: si AB está muy cerca de la LTC, la aproximación del perfil mediante un polinomio (como el que aquí se propone) no es buena, si AB está demasiado lejos de la LTC, la disipación viscosa en el volumen de control no será comparable a la producida en las cercanías de la LTC y el método propuesto no conservará relevancia.

A continuación se estudia la interfase BC, es decir, la interfase líquido-fluido externo.

VI 1 1 Balance de fuerzas y de energía en la interfase líquido - aire

En la Figura VI 2 se muestra un esquema del sector de la interfase aire - líquido (línea llena) que estamos considerando y las fuerzas que actúan sobre el mismo. Estas fuerzas son: las que ejercen el resto de la interfase (F_1 y F_2) y la de presión que ejerce el volumen del líquido ($F_{p,l}$). Llamaremos dirección x a la dirección horizontal y la tomaremos positiva hacia la derecha (en el sentido del movimiento).

En el detalle de la Figura VI 2 se esquematiza una ampliación de la zona cercana a la LTC. También se muestran las fuerzas por unidad de línea que actúan en dicha zona, éstas son las tres tensiones interfasiales. Destaquemos aquí que γ es la reacción a F_2 .

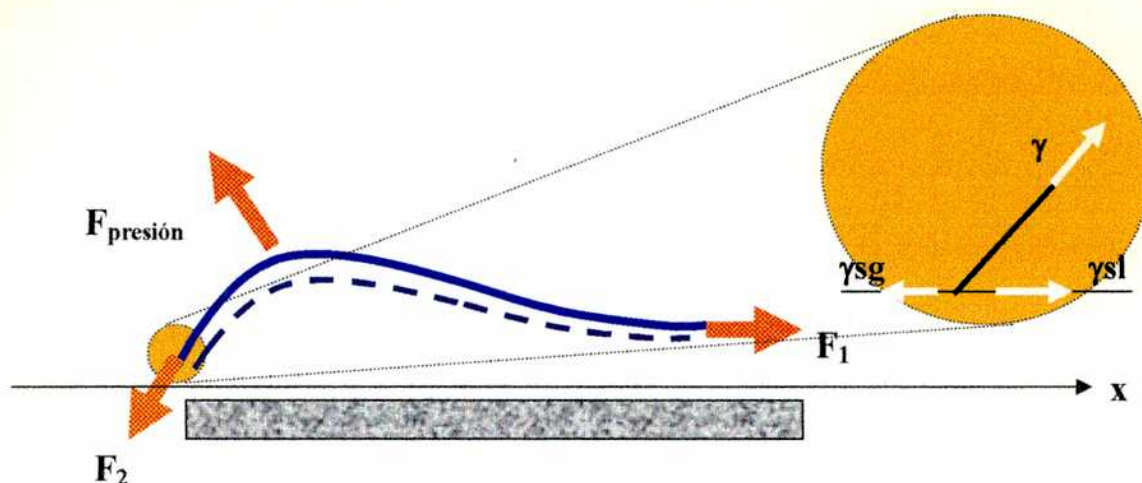


Figura VI 2: Esquema de las fuerzas que actúan sobre la interfase líquido - aire.

La interfase puede considerarse de masa nula y por lo tanto el sector analizado debe estar en equilibrio mecánico. El balance de fuerzas sobre el eje horizontal se escribe entonces:

$$F_1 + F_{2x} + F_{p_{v-i}x} = 0 \quad \text{VI 1}$$

F_1 es positiva y mayor, en módulo, que F_{2x} (que es negativa), por lo que $F_{p_{v-i}x}$ debe ser negativa, tal como lo muestra el sentido elegido en la figura VI 2.

Por otra parte, la energía cinética y la disipación de energía de la interfase también deben ser nulas durante el proceso de demojado por lo que el trabajo, W , de las fuerzas F_1 , F_{2x} y $F_{p_{v-i}x}$ debe ser compensado por la variación de la energía interfasial. Teniendo en cuenta que de acuerdo a las observaciones experimentales la película que demoja está en reposo (por lo tanto, el punto de aplicación de F_1 tiene velocidad nula), concluimos que:

$$dW(F_{2x})/dt + dW(F_{p_{v-i}x})/dt = \gamma dA/dt \quad \text{VI 2}$$

donde $A(t)$ es el área de la interfase. Si llamamos V_{AB} a la velocidad con que se mueve la sección AB la ecuación VI 2 queda:

$$dW(F_{p_{v-i}x})/dt = \gamma dA/dt - F_{2x} V_{AB} \quad \text{VI 3}$$

Nótese que V_{AB} será tan cercano a la velocidad de demojado V_d , como la sección AB se aproxime a la línea de triple contacto.

VI 1 2 Balance energético en el volumen de control

En la Figura VI 3 se muestran las fuerzas que actúan sobre el volumen de control.

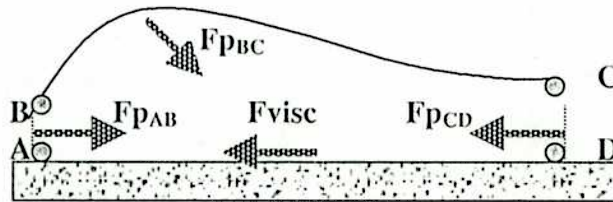


Figura VI 3: Esquema de las fuerzas que actúan sobre el volumen de control.

F_{visc} es la fuerza viscosa ejercida por la superficie sólida, F_{pBC} , F_{pAB} y F_{pCD} son las fuerzas de presión ejercidas por la interfase y por el fluido externo, respectivamente.

Para realizar el balance de energía por unidad de tiempo es necesario considerar: el trabajo que hacen las fuerzas que actúan sobre el volumen del líquido (dW/dt), el cambio de energía cinética (dK/dt) del sistema y la energía disipada (PV), todos por unidad de tiempo. Debe cumplirse, entonces:

$$dW/dt = PV + dK/dt \quad \text{VI 4}$$

Teniendo en cuenta que la velocidad es nula en el área CD (ya que la película está en reposo), y sobre la superficie sólida (condición de no deslizamiento), el trabajo que realizan las fuerzas F_{visc} y F_{pCD} será nulo por lo que sólo resta el trabajo de F_{pAB} y el de F_{pBC} . Este último es igual al trabajo de $-F_{p_{v-i}}$ con lo que, de acuerdo a la ecuación VI 3, la ecuación VI 4 puede escribirse como:

$$F_{pAB} V_{AB} - \gamma dA/dt + F_{2x} V_{AB} = PV + dK/dt \quad \text{VI 5}$$

Para analizar el término $\gamma dA/dt$ de la ecuación VI 5 resulta útil definir el área del montículo, A_m , y considerar el área del sistema en los dos instantes de tiempo esquematizados en la Figura VI 4. Se ve que el cambio de área es:

$$\Delta A = A_m(t+\Delta t) - [A_m(t) + A_d] \quad \text{VI 6}$$

donde A_d es el área ocupada por la longitud d de película esquematizada en la figura VI 4, con lo que:

$$\Delta A / \Delta t = \Delta A_m / \Delta t - A_d / \Delta t \quad \text{VI 7}$$

La Figura VI 4 también muestra que:

$$d = L(t+\Delta t) + V_{AB} \Delta t - L(t) \quad \text{VI 8}$$

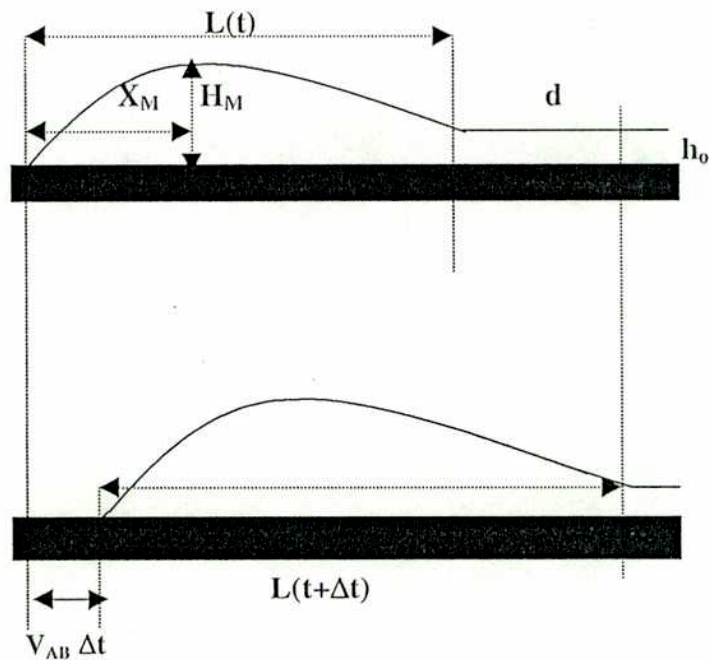


Figura VI 4: Esquema del sistema en dos instantes de tiempo.

Lo dicho hasta aquí no depende de la geometría de la película. Para avanzar debemos definirla. Vamos a estudiar, entonces, las dos configuraciones que se utilizaron experimentalmente: plana y cilíndrica. Para ser más precisos, llamaremos plana circular a la geometría que hasta ahora hemos denominado plana ya que en nuestra configuración experimental, la LTC es un círculo.

VI 1 3 Balance de energía aplicado a geometría plana circular

En la figura VI 5 se muestra un esquema en el que se definen las coordenadas y parámetros que se emplearán en geometría plana circular.

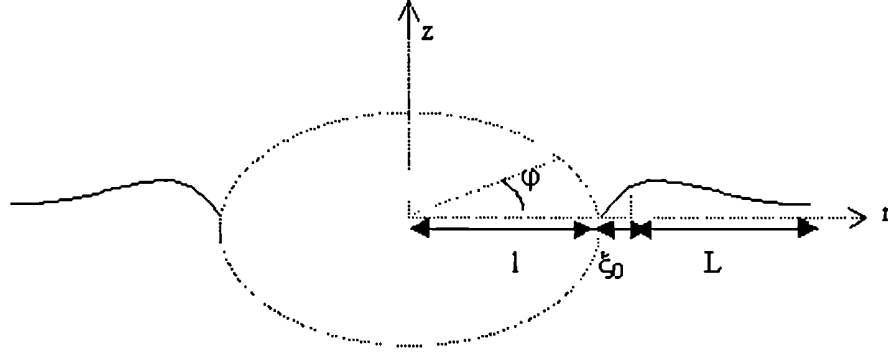


Figura VI 5: Definición de las coordenadas y parámetros en geometría plana circular.

La dirección que en la sección anterior se llamaba x, es ahora r. Las componentes de las fuerzas en la dirección r pueden escribirse como:

$$F_1 = 2 \pi (l + L + \xi_0) \gamma \quad \text{VI 9 a}$$

$$Fp_{AB} = \int_0^{2\pi} \int_0^{h_B} p_{AB} (l + \xi_0) d\varphi dz r \quad \text{VI 9 b}$$

$$F_2 = -2 \pi (l + \xi_0) \gamma \cos\theta \quad \text{VI 9 c}$$

$$Fp_{CD} = \int_0^{2\pi} \int_0^{h_0} p_{CD} (l + \xi_0 + L) d\varphi dz r \quad \text{VI 9 d}$$

donde p_{AB} (p_{CD}) es la presión en el interior del líquido en la sección AB (CD); l es la longitud de película que al tiempo t ha pasado a integrar el montículo o, lo que es lo mismo, l es el radio de la zona seca; $(L + \xi_0)$ es la longitud del montículo, h_B es su altura en el punto B ($h_B = h(\xi_0)$) y θ_B es el ángulo que forma la interfase líquido-aire con la horizontal en ese punto.

Suponiendo que la presión está dada sólo por el término de Laplace y que la interfase es axisimétrica (es decir, que no depende de φ), se tiene que:

$$p(r) = \gamma C(r) \quad \text{VI 10}$$

$C(r) = C_1(r) + C_2(r)$ es la curvatura de la interfase en el punto de coordenadas $(r, h(r), \varphi)$ con:

$$C_1(r) = \frac{-h'}{r(1+h'^2)^{3/2}} \quad \text{VI 11 a}$$

$$C_2(r) = \frac{-h''}{(1+h'^2)^{3/2}} \quad \text{VI 11 b}$$

donde $h' = dh/dr$ y $h'' = dh'/dr$ y $l \leq r \leq l + \xi_0 + L$.

Finalmente:

$$F_{pAB} = \gamma C_{(l+\xi_0)} 2\pi (l + \xi_0) h_B \quad \text{VI 12}$$

$$F_{pCB} = 0$$

ya que h' y h'' son 0 en el punto de coordenada $r = l + \xi_0 + L$.

Por otra parte, en esta configuración A_d puede aproximarse con: $A_d = 2\pi (l + \xi_0 + L) d$ con lo que ecuación VI 7 se obtiene:

$$\Delta A/\Delta t = \Delta A_m/\Delta t - 2\pi (l + \xi_0 + L) (\Delta L/\Delta t + V_{AB}) \quad \text{VI 13}$$

Reemplazando las ecuaciones VI 9, VI 12 y VI 13 en la ecuación VI 5 y haciendo tender a cero el intervalo Δt , queda:

$$\begin{aligned} & \gamma [-dA_m/dt + 2\pi (l + \xi_0 + L) (dL/dt + V_{AB}) + 2\pi (l + \xi_0) V_{AB} (C_{(l+\xi_0)} h_B - \cos \theta)] = \\ & = PV + dK/dt \end{aligned} \quad \text{VI 14}$$

A su vez, la potencia disipada en el volumen de control, PV, se puede calcular bajo la aproximación de lubricación como:

$$PV = 2\pi \mu \int_{l+\xi_0}^{l+l+\xi_0} \int_0^h r \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 dz dr \quad \text{VI 15}$$

donde μ es la viscosidad del líquido, v la velocidad local (que en el marco de dicha aproximación es radial: $v = v_r$) y h es la posición de la interfase líquido-aire.

Para resolver la ecuación VI 15, es necesario obtener la velocidad en todo punto (v_r). Si se desprecia el término inercial frente al viscoso ($Re \ll 1$), la ecuación de Navier Stokes se reduce a:

$$\frac{dp}{dr} = \mu \frac{d^2 v_r}{dz^2}$$

Integrando dicha ecuación con las condiciones habituales: $v(r=0) = 0$, condición de no deslizamiento y $\left. \frac{dv}{dr} \right|_{r=h(z)} = 0$, condición de esfuerzos tangenciales nulos debido a la ausencia de viscosidad en el fluido exterior, se encuentra que:

$$v_r(r, z) = -\frac{\gamma}{\mu} \frac{dC}{dr} z \left(h(r) - \frac{z}{2} \right) \quad \text{VI 16}$$

La velocidad media $V(r)$ es:

$$V(r) = -\frac{\gamma}{3\mu} \frac{dC(r)}{dr} h(r)^2 \quad \text{VI 17}$$

Introduciendo la ecuación VI 16 en la VI 15, la potencia viscosa disipada resulta:

$$PV = 2\pi \frac{\gamma^2}{3\mu} \int_{l+\xi_0}^{l+\xi_0+L} r \left(\frac{dC}{dr} \right)^2 h^3 dr \quad \text{VI 18}$$

Por su parte, dK/dt es:

$$\frac{dK}{dt} = \frac{1}{2} \rho \frac{d}{dt} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{l+\xi_0}^{l+\xi_0+L} \int_0^h v^2 r dr dz \quad \text{VI 19}$$

donde ρ es la densidad del líquido.

Si se reemplazan las ecuaciones VI 18 y VI 19 en la VI 14 y se define el parámetro α como:

$$\alpha = \frac{\frac{\gamma}{3\mu} \int_{l+\xi_0}^{l+\xi_0+L} r \left(\frac{dC}{dr} \right)^2 h^3 dr + \frac{1}{2} \frac{\rho}{\gamma} \frac{d}{dt} \int_{l+\xi_0}^{l+\xi_0+L} \int_0^h v^2 r dr dz}{-\frac{1}{2\pi} \frac{dA_m}{dt} + (l + \xi_0 + L) \left(V_{AB} + \frac{dL}{dt} \right) + V_{AB} (l + \xi_0) (C_{(l+\xi_0)} h_B - \cos \theta)}$$

el balance energético se alcanza para $\alpha = 1$.

Realizando la sustitución $u = r - l - \xi_0$ en las integrales, que es lo mismo que cambiar el origen de la coordenada r al eje AB , resulta:

$$\alpha = \frac{\frac{\gamma}{3\mu} \int_0^L (l + \xi_0 + u) \left(\frac{dC}{du} \right)^2 h^3 du + \frac{1}{2} \frac{\rho}{\gamma} \frac{d}{dt} \int_0^L \int_0^h v^2 (l + \xi_0 + u) du dz}{-\frac{1}{2\pi} \frac{dA_m}{dt} + (l + \xi_0 + L) \left(V_{AB} + \frac{dL}{dt} \right) + V_{AB} (l + \xi_0) (C_{(l+\xi_0)} h_B - \cos \theta)} \quad \text{VI 20}$$

Nótese que el numerador de α es la energía disipada en el volumen de control más el aumento de su energía cinética y el denominador es la energía de superficie liberada más el trabajo de la fuerza externa, todos por unidad de tiempo; $\alpha = 1$ significa, entonces, que la energía gastada es igual a la disponible.

El radio de la zona seca, l , puede obtenerse por conservación de la masa: el volumen de la película que a $t = 0$ ocupaba un disco de espesor h_0 y radio $(l + \xi_0 + L)$, debe ser igual al volumen del montículo a tiempo t :

$$2\pi \int_{-\xi_0}^L \int_0^h (l + \xi_0 + u) dz du = \pi h_0 (l + \xi_0 + L)^2$$

Despejando l de esta ecuación, se obtiene:

$$l = -\xi_0 + \left(\frac{A}{h_0} - L \right) + \sqrt{\left(\frac{A}{h_0} - L \right)^2 - L^2 + \frac{2I}{h_0}} \quad \text{VI 21}$$

donde: $A = \int_{-\xi_0}^L h du$ y $I = \int_{-\xi_0}^L u h du$

Debe notarse que la definición de α (ecuación VI 20) sólo depende del perfil $h(u)$ ya que conocido éste, l queda determinado a través de la ecuación VI 21.

VI 1 4 Balance de energía aplicado a geometría cilíndrica

En la Figura VI 6 definimos los parámetros y las coordenadas que se emplean para geometría cilíndrica.

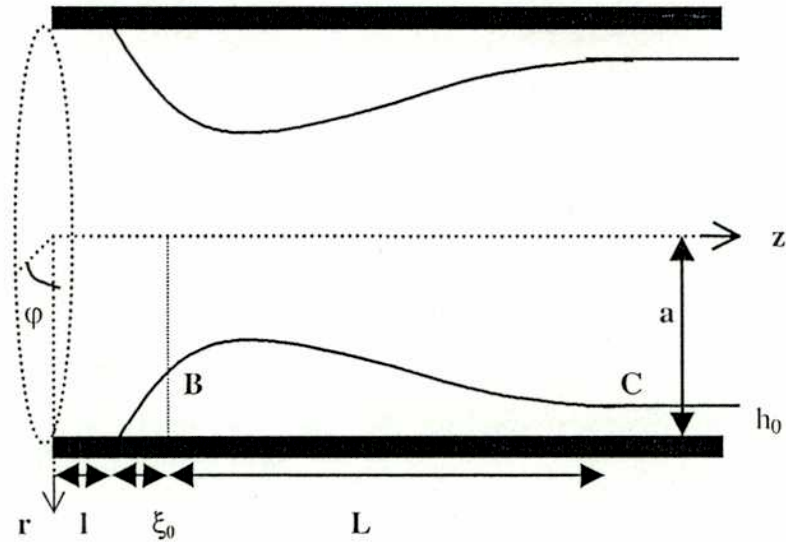


Figura VI 6: Definición de las coordenadas y parámetros en geometría cilíndrica.

En esta geometría, las componentes de las fuerzas en la dirección z que actúan sobre el volumen de control pueden escribirse como:

$$F_1 = 2\pi (a - h_0) \gamma \quad \text{VI 22 a}$$

$$F_2 = -2\pi (a - h_B) \gamma \cos\theta_B \quad \text{VI 22 b}$$

$$F_{pAB} = \pi \gamma [a^2 - (a - h_B)^2] C_B \quad \text{VI 22 c}$$

$$F_{pCD} = -\pi \gamma [a^2 - (a - h_0)^2] C_C \quad \text{VI 22 d}$$

donde a es el radio del tubo, h_0 el espesor de la película que demoja y $C_{B,C}$ las curvaturas de la interfase en los puntos B y C, respectivamente.

En geometría cilíndrica es: $C(z) = C_1(z) + C_2(z)$ con:

$$C_1(z) = \frac{-1}{(a-h)(1+h'^2)^{3/2}} \quad \text{VI 23 a}$$

$$C_2(z) = \frac{-h''}{(1+h'^2)^{5/2}} \quad \text{VI 23 b}$$

donde $h'(z) = dh/dz$, $h''(z) = dh'/dz$ y $l \leq z \leq l + \xi_0 + L$. A diferencia de lo que ocurre en geometría plana, en este caso es:

$$C_c = -\frac{1}{(a-h_0)}$$

ya que h' y h'' son cero en el punto de coordenada $z = l + \xi_0 + L$.

Por otra parte, en esta configuración es $A_d = 2 \pi (a - h_0) d$, con lo que la ecuación VI 7 para un intervalo de tiempo infinitesimal queda:

$$dA/dt = dA_m/dt - 2 \pi (a - h_0) (dL/dt + V_{AB}) \quad \text{VI 24}$$

Reemplazando las ecuaciones (VI 22) y (VI 24) en la ecuación (VI 5) se llega a:

$$\begin{aligned} & \gamma \{-dA_m/dt + 2\pi (a-h_0) (dL/dt + V_{AB}) + \pi V_{AB} [(2a h_B - h_B^2) C_B - 2(a - h_B) \cos \theta_B]\} \\ & = PV + dK/dt \end{aligned} \quad \text{VI 25}$$

A su vez, la potencia disipada PV bajo la aproximación de lubricación y en geometría cilíndrica se escribe:

$$PV = 2\pi \mu \int_{l+\xi_0}^{l+\xi_0+L} \int_a^{a-h} r \left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)^2 dz dr$$

Como se hizo en geometría plana, para hallar la expresión de PV en función del perfil $h(z)$, es necesario conocer el campo de velocidades. Realizando las mismas suposiciones que antes, tenemos:

$$v_z(r, z) = -\frac{\gamma}{\mu} \frac{dC}{dz} \left(\frac{a^2 - r^2}{4} + \frac{(a-h)^2}{2} \ln\left(\frac{r}{a}\right) \right) \quad \text{VI 26}$$

con $C(z)$ definida en las ecuaciones VI 23.

La velocidad media $V(z)$ es:

$$V(z) = \frac{\frac{\gamma}{3\mu} \left(-\frac{dC}{dz} \right) h^2 \left(\frac{h}{a} - \frac{\left(\frac{h}{a}\right)^2}{2} + \frac{3}{20} \left(\frac{h}{a}\right)^3 \right)}{\left(\frac{h}{a} - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a}\right)^2 \right)} \quad \text{VI 27}$$

Para llegar a este resultado se desarrolla el logaritmo de la ecuación VI 26 hasta el quinto orden y se conserva el término siguiente al primero que se aparta de la velocidad media en geometría plana. Cabe destacar que el término proporcional a $(h/a)^3$ es 20 veces menor que el término en $(h/a)^2$ cuando h/a toma su máximo valor ($h/a = 0.3$).

Desarrollando el logaritmo de la ecuación VI 26 hasta el cuarto orden en r/a y trasladando el origen de la coordenada z a la recta que pasa por AB, se obtiene para la potencia disipada:

$$PV = 2\pi a \frac{\gamma^2}{3\mu} \int_0^L \left(1 - \frac{h}{a} \right) \left(\frac{dC}{dz} \right)^2 h^3 dz \quad \text{VI 28}$$

donde, por simplicidad, no hemos cambiado el nombre de la variable z .

Cabe destacar que el término proporcional a $(h/a)^2$, que se ha despreciado en el integrando de la ecuación VI 28 es 20 veces menor que el término en h/a cuando h/a toma su máximo valor ($h/a = 0.3$).

El cambio de energía cinética del sistema es:

$$\frac{dK}{dt} = \frac{1}{2} \rho \frac{d}{dt} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^L \int_{a-h}^a v^2 r dr dz \quad \text{VI 29}$$

Reemplazando las ecuaciones VI 28 y VI 29 en la ecuación VI 25 y definiendo el parámetro α como:

$$\alpha = \frac{\frac{\gamma}{3\mu} \int_0^L \left(1 - \frac{h}{a}\right) \left(\frac{dh}{dz}\right)^2 h^3 dz + \frac{1}{2} \frac{\rho}{\gamma} \frac{d}{dt} \int_0^L \int_{a-h}^a v^2 r dr dz}{-\frac{1}{2\pi a} \frac{dA_m}{dt} + \left(1 - \frac{h_0}{a}\right) \left(V_{AB} + \frac{dL}{dt}\right) - V_{AB} \left[\left(1 - \frac{h_0}{a}\right) \cos \theta_B - \left(1 - \frac{h_0}{2a}\right) h_B C_B\right]} \quad \text{VI 30}$$

el balance energético se alcanza, igual que en el caso de geometría plana, para $\alpha = 1$.

En geometría cilíndrica la conservación de la masa exige que el volumen de la película que a $t = 0$ ocupaba un tubo de radio exterior a , radio interior $(a-h_0)$ y longitud $(l+L+\xi_0)$ sea igual al volumen del montículo a tiempo t por lo que se debe cumplir:

$$2\pi \int_{-\xi_0}^L \int_{a-h}^a r dr dz = \pi (a^2 - (a-h_0)^2) (l+L+\xi_0)$$

de donde se obtiene la longitud de la zona seca:

$$l = \frac{\int_{-\xi_0}^L \int_{a-h}^a r dr dz}{a \left(h_0 - \frac{h_0^2}{2a}\right)} - L - \xi_0 \quad \text{VI 31}$$

En síntesis, bajo la aproximación de lubricación y si se conoce el perfil exacto del montículo a un tiempo t y en consecuencia sus parámetros $(\xi_0, L, h_B, h_0$ y $\theta_B)$, es posible calcular la velocidad media, V , en función de la posición y la longitud de la zona seca, l ; a través de las ecuaciones VI 17 y VI 21 en geometría plana y de las ecuaciones VI 27 y VI 31 en geometría cilíndrica.

Con las ecuaciones de continuidad local:

$$2\pi [l + \xi_0 + u] \frac{dh(u)}{dt} = \frac{d}{du} [2\pi (l + \xi_0 + u) h(u) V(z)]$$

en geometría plana y:

$$2\pi [a - h(z)] \frac{dh(z)}{dt} = \frac{d}{dz} [\pi (a^2 - [a - h(z)]^2) V(z)]$$

en geometría cilíndrica, se calcula $h(t + dt)$ y así las derivadas respecto del tiempo que aparecen en las ecuaciones de α (VI 20 y VI 30). Lógicamente, en ese caso α debe dar 1.

Como el perfil exacto del montículo no se conoce, la idea básica de la aproximación que aquí exponemos es proponer un perfil $h(x)$ tal que cumpla las condiciones geométricas y dinámicas esenciales y exigirle que satisfaga la conservación de masa y la conservación de energía, esto es, $\alpha = 1$. En definitiva esto nos permitirá encontrar perfiles del montículo y, en consecuencia, conjuntos de parámetros físicamente aceptables. A partir de dichos parámetros se podrán estimar los valores que puede adoptar la velocidad V_{AB} en cada geometría y para cada valor del espesor de la película.

En la sección que sigue se describe el método numérico propuesto, se discuten las aproximaciones realizadas y el alcance del mismo.

VI 2 Método numérico

VI 2 1 Aproximación polinómica para el perfil del montículo

Para describir en forma aproximada el perfil del volumen de control que estamos considerando usaremos un polinomio.

Remarcamos que sólo se modelará el volumen de control y no el montículo completo ya que, un polinomio no puede reflejar la zona cercana a la LTC. De hecho, las ecuaciones VI 17 y VI 27 que dan la velocidad media en ambas geometrías muestran que V tiende a cero y no a V_d cuando la sección AB tiende a la LTC, si la derivada de la curvatura del perfil se mantiene finita.

Ngan y Dussan [126] proponen que en las cercanías de la LTC debe ser:

$$dh/dx = (\mu V / 3 \gamma \theta_d^2) \ln (L/x)$$

donde θ_d es el ángulo que forma.

Esta corrección es muy importante en esa zona, pero no necesariamente de peso en el resto del montículo.

Aparece aquí, entonces, una primera condición a imponer al modelo propuesto: la sección AB que separa el volumen de control considerado de la zona cercana a la LTC, debe cumplir dos condiciones:

- 1) Estar suficientemente lejos de la LTC como para que de allí en adelante el perfil pueda aproximarse por un polinomio.
- 2) Estar suficientemente cerca de la LTC como para que la disipación viscosa en el volumen de control sea al menos comparable a la producida en las cercanías de la LTC y así, el método propuesto conserve relevancia.

Cuando discutamos los resultados obtenidos demostraremos que el valor tomado en este trabajo para la distancia de la sección AB a la LTC cumple ambas condiciones simultáneamente.

Para describir las condiciones geométricas que le impondremos al perfil propuesto, en la figura VI 7 se define el sistema de coordenadas y los parámetros del perfil.

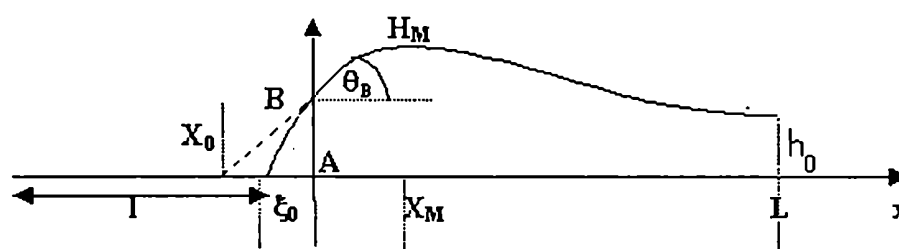


Figura VI 7: Definición del sistema de coordenadas y de los parámetros empleados para describir las condiciones de borde aplicadas sobre el perfil.

El eje x está en la dirección y sentido del flujo y el origen de coordenadas se toma en el punto A de la figura (inicio del volumen de control), l es la longitud de la zona seca, X_0 la posición de la línea de contacto suponiendo que el perfil propuesto fuera válido hasta $h = 0$. L es la longitud del volumen de control, X_M es la coordenada x de H_M (máximo de h), el espesor

de la película es h_0 y el ángulo θ_B es el que forma la pendiente del perfil con la horizontal en el punto B y no en la línea de contacto. Nótese que el ángulo θ en la línea de contacto será mayor que θ_B tanto si se considera válido el perfil polinómico hasta la LTC como si en esa zona se toma la ecuación más realista propuesta por Ngan y Dussan. Finalmente, X_0 es tal que $\text{tg } \theta_B = h_B / X_0$.

Condiciones de borde

Con esta notación las condiciones que se le imponen al perfil son las siguientes:

$$1) h[0] = h_B$$

$$2) h'[0] = \text{tg } \theta_B$$

$$3) h[X_M] = H_M$$

$$4) h'[X_M] = 0$$

$$5) h[L] = h_0$$

VI 32

$$6) h'[L] = 0$$

$$7) h''[L] = 0$$

$$8) h'''[L] = 0$$

$$9) V[0] = V_{AB}$$

donde $h' = dh/dx$, $h'' = dh'/dx$, $h''' = dh''/dx$.

Utilizaremos, entonces, un polinomio de grado 8 para describir el perfil:

$$h(x) = h_B + \text{tg } \theta_B x + B x^2 + c x^3 + D x^4 + F x^5 + G x^6 + N x^7 + M x^8 \quad \text{VI 33}$$

Dado $h(x)$, las 8 primeras condiciones se escriben fácilmente como ecuaciones algebraicas. La novena ($V(0) = V_{AB}$) requiere una consideración especial.

La velocidad media está dada por las ecuaciones VI 17 (geometría plana) y VI 27 (geometría cilíndrica) y queda:

$$V_{AB} = -\frac{\gamma}{3\mu} h_0^2 \left(\frac{12 A B^2}{(1+A^2)^{5/2}} - \frac{6c}{(1+A^2)^{3/2}} \right) \quad \text{VI 34}$$

en geometría plana y:

$$V_{AB} = -\frac{\gamma}{3\mu} h_0^2 \left(\frac{h_0}{a} - \left(\frac{h_0}{a} \right)^2 - \frac{1}{10} \left(\frac{h_0}{a} \right)^3 \right) \left(\frac{\frac{12 A B^2}{(1+A^2)^{5/2}} - \frac{6c}{(1+A^2)^{3/2}} - \frac{A}{(1+A^2)^{1/2}(a-h_0)^2} + \frac{2 A B}{(1+A^2)^{3/2}(a-h_0)}}{\frac{h_0}{a} - \frac{1}{2} \left(\frac{h_0}{a} \right)^2} \right) \quad \text{VI 35}$$

en geometría cilíndrica. Hemos llamado $\tan \theta_B = A$.

Como se ve, V_{AB} sólo depende de los coeficientes A , B y c . Como A se conoce, es posible despejar el coeficiente c , en función de B .

En geometría plana resulta:

$$c = (1+A^2)^{3/2} \left(\frac{0.5 Ca_{AB}}{h_0^2} + \frac{2 A B^2}{(1+A^2)^{3/2}} \right) \quad \text{VI 36}$$

y en geometría cilíndrica:

$$c = \frac{(1+A^2)^{3/2}}{6} \left[\frac{3 Ca_{AB}}{h_0^2} \frac{\frac{h_0}{a} - \frac{1}{2} \left(\frac{h_0}{a} \right)^2}{\frac{h_0}{a} - \left(\frac{h_0}{a} \right)^2 - \frac{1}{10} \left(\frac{h_0}{a} \right)^3} + \frac{12 A B^2}{(1+A^2)^{5/2}} - \frac{A}{(1+A^2)^{1/2}(a-h_0)^2} + \frac{2 A B}{(1+A^2)^{3/2}(a-h_0)} \right] \quad \text{VI 37}$$

donde Ca_{AB} es el número capilar de la sección AB: $Ca_{AB} = \mu V_{AB} / \gamma$.

Como se ve en las ecuaciones VI 36 y VI 37, el coeficiente c no es lineal en B y el Mathematica (entorno en el que se trabajó) no puede resolver el sistema de 9 ecuaciones con 9 incógnitas. Para solucionar este inconveniente se iteran las ecuaciones hasta que el resultado que se obtiene para B es igual, dentro de cierta tolerancia, al coeficiente con que se inició la iteración: en 15 iteraciones el error es inferior al 0.1%.

Con los coeficientes se calcula $h(x)$ a través de la ecuación VI 33 y la velocidad media a través de VI 17 o VI 27 según sea la geometría.

Aún resta calcular los términos de α en los que aparecen derivadas respecto del tiempo. Conocido el perfil de velocidades, las ecuaciones de continuidad local:

$$2\pi [l + \xi_0 + u] \frac{dh(u)}{dt} = \frac{d}{du} [2\pi (l + \xi_0 + u) h(u) V(z)]$$

en geometría plana y:

$$2\pi [a - h(z)] \frac{dh(z)}{dt} = \frac{d}{dz} [\pi (a^2 - [a - h(z)]^2) V(z)]$$

en geometría cilíndrica, definen $h(t + dt)$, con lo que es posible determinar dichos términos tal como se muestra en la sección VI 3.

De esta manera, fijados algunos parámetros y variando otros (de lo que nos ocuparemos en la sección siguiente) se logran perfiles que cumplen con la conservación de la energía ($\alpha = 1$).

Dada la geometría, los valores de ρ , γ y μ y el espesor de la película (h_0) se encuentran varias soluciones que cumplen con la condición $\alpha = 1$. Los criterios de selección que se emplean, se discutirán en la sección VI 2 3.

VI 2 2 Elección de los parámetros

De las ecuaciones mencionadas se ve que los parámetros necesarios son:

γ , μ y ρ del sistema en consideración: Se toman los valores experimentales.

h_0 : Se varía su valor en el rango estudiado experimentalmente, $0.02 < h_0 < 0.1$.

h_B : Se calcula como $h_B = X_0 \operatorname{tg} \theta_{AB}$

X_0 : Su valor es arbitrario y al definir h_B , también fija la posición de la sección AB por lo que debe cumplir con las condiciones ya mencionadas al comienzo de la sección VI 2. En este trabajo se toma $X_0 = 0.07L$ y cuando discutamos los resultados (sección VI 5) mostraremos que las cumple.

θ_B ; Ca_{AB} : Tomamos como válida la relación que encontramos experimentalmente: $\theta_e - \theta = 250 (Ca_d)^{1/3}$. Recordamos que tal como se dijo en el capítulo III, Shen y Ruth [96] mostraron que la ley: $\theta_e - \theta = K (Ca)^{1/3}$ es aproximadamente válida en toda la interfase hasta aproximadamente $20 \mu\text{m}$ de la línea de contacto, donde la constante K depende de la distancia a LTC en que se mida el ángulo θ . Si bien en nuestras experiencias no podemos medir dicha distancia, sí podemos estimarla. En las imágenes 1 pixel representa alrededor de $13 \mu\text{m}$, por lo que resulta plausible suponer que la determinación de θ se realiza a una distancia de la LTC comprendida entre los 50 y los $100 \mu\text{m}$. Por otra parte, como se verá cuando presentemos los resultados (sección VI 4) con la elección de X_0 realizada, ese es el rango que resulta para ξ_0 , distancia del punto A a la LTC. Tomaremos entonces: $\theta_e - \theta_B = 250 (Ca_{AB})^{1/3}$, con el valor de θ_e correspondiente al sistema en estudio. En el programa se variará el valor de θ_B de a 1° , entre 15° y 35° . Para cada valor de θ_B queda determinado el valor de Ca_{AB} .

L : Se varía entre los valores $L_{\min}$ y $L_{\max}$ de a pasos equiespaciados. Los valores extremos y el de los pasos se determinan en cada caso dependiendo de la densidad del mallado que se desee cubrir. $L_{\max}$ nunca es mayor que 0.6 mm ya que las observaciones experimentales permiten asegurar esa cota máxima. En un primer intento se explora un rango amplio con el fin de asegurarse de no perder soluciones, luego se hace un barrido más minucioso de las zonas de

interés. En la sección VI 3, dedicada a los detalles operativos del programa, se describe cómo se realiza el barrido.

X_M : Define la asimetría del montículo; si X_M es pequeño, el montículo presenta un larga “cola”, si X_M es grande, el montículo es más simétrico y se parece mucho a una circunferencia. Se varía X_M / L entre 0.15 y 0.4 ya que fuera de ese intervalo, los perfiles no son físicamente posibles.

H_M : Su valor es arbitrario. Está vinculado al tiempo al cual se está calculando el perfil ya que variando su valor cambia el volumen del montículo. A su vez, dicho volumen determina la longitud de la zona seca a través de la conservación global de masa y con ésta se calcula el tiempo ($I = V_{AB} t$). Su valor se varía entre h_0 y una cota superior que depende de h_0 y que se elige de manera que la longitud de la zona seca resulte del orden de las experimentales.

ξ_0 : Se calcula encontrando la raíz de $h(x)$ para $-X_0 < x < 0$. Nótese que $\xi_0 < X_0$ ya que la pendiente del perfil aumenta en forma monótona a medida que nos acercamos a la línea de contacto. Junto con L define I , longitud de la zona seca (ecuaciones VI 21 y VI 31).

Estamos en condiciones ahora de evaluar $h(x,t)$. Con la ecuación de continuidad local y el método que se describe en la sección VI 3 se calcula $h(x, t+dt)$ y así, las derivadas temporales dL/dt y dA_m/dt que aparecen en la expresión de α . Se fija entonces la geometría (plana-circular o cilíndrica), el sistema ($\rho, \mu, \gamma, \theta_e$), el espesor inicial de la película (h_0) y H_M (o lo que es lo mismo, el tiempo) y variando los parámetros que hemos dejado libres: θ_B, L y X_M se ajustan cada uno de los términos de α de manera tal que para cierto conjunto de valores, se obtenga $\alpha = 1$. Este será un perfil posible. Sin cambiar θ_B , se cambia H_M y se obtiene el nuevo perfil a un tiempo posterior.

Como se dijo al final de la sección VI 2, con los requisitos exigidos la solución no es única por lo que se descartan las soluciones físicamente imposibles, utilizando los criterios que se discuten en la sección siguiente.

VI 2 3 Criterios de selección

Las condiciones exigidas hasta ahora permiten como posibles soluciones, perfiles del montículo y de la variación de la velocidad media con x que no son físicamente aceptables. Para evitarlo, se agregan al programa algunas condiciones adicionales.

Respecto del perfil del montículo, se exige que $h(x)$ cumpla condiciones geométricas básicas. Para $\xi_0 < x < L$ debe satisfacer estrictamente:

1) $h(x) > 0$

2) $h'(x) = 0$ sólo en $x = X_M$: un único extremo local

3) $h''(x_{inf}) = 0$ en un solo valor $x = x_{inf}$ tal que $X_M < x_{inf} < L$, lo que implica un único punto de inflexión con $C_2 > 0$ para $x < x_{inf}$ y $C_2 < 0$ para $x > x_{inf}$, donde C_2 es la curvatura en el plano del papel (ver figura VI 8).

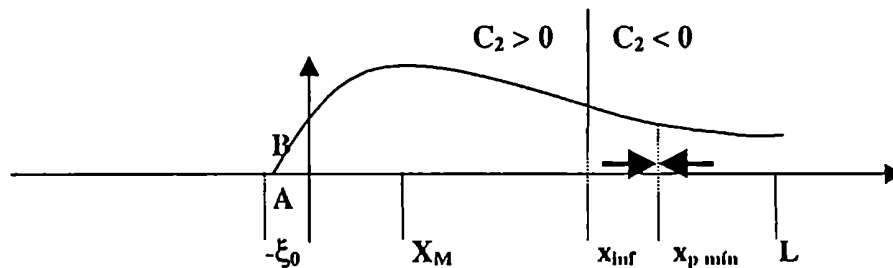


Figura VI 8: Esquema indicando el punto de inflexión del perfil y la ubicación aproximada del punto de mínima presión.

Respecto de la variación de la velocidad media con x , debe cumplir con las siguientes condiciones:

1) $V(0) = V_{AB}$

2) $V(L) = 0$ ya que la película está en reposo

3) $V(x) = 0$ en un solo valor de x tal que $0 < x < L$

Esta última condición indica lo siguiente. La velocidad es positiva en $x = 0$ y debe ser cero en $x = L$. Sin embargo, no es necesario que sea positiva en todo el rango intermedio. Puede hacerse negativa a partir de un punto del intervalo $(0, L)$ siempre y cuando no cambie nuevamente de signo hasta $x = L$. De hecho, como el perfil del montículo cumple: $C_2 < 0$ para $x > x_{inf}$ y $C_2(x_{inf}) = C_2(L) = 0$, C_2 tiene un mínimo en un punto del intervalo (x_{inf}, L) . Como para $x > x_{inf}$ se cumple que la variación de la curvatura C_1 es mucho menor que la de C_2 , la curvatura total, $C = C_1 + C_2$, también tendrá un mínimo en un punto que llamaremos $x_{p\ min}$ del intervalo (x_{inf}, L) (ver figura VI 8). En $x_{p\ min}$ la presión será mínima, por lo tanto ese punto atraerá líquido de ambos lados: la velocidad será positiva para $0 < x < x_{p\ min}$ y negativa para $x_{p\ min} < x < L$. Por el contrario, no serán admisibles los perfiles de velocidad que cambien más de una vez de signo en el intervalo $(0, L)$ ya que el perfil tiene un único punto de inflexión.

Otra condición deseable es que en la cercanía de la sección AB ($x = 0$), $V(x)$ presente una pendiente pequeña, ya que $V(0) = V_{AB}$ y estamos suponiendo que V_{AB} es un valor cercano al de la velocidad de demojado, V_d . Sin embargo, debe tenerse en cuenta que un polinomio de grado 8 no puede generar un perfil de velocidades que cumpla con esta condición. En efecto, recordamos que $V(x) \propto h^2(x) (dC/dx)$ con $h(x)$ tendiendo a cero cuando x es muy próximo a la línea de contacto ($x \rightarrow -\xi_0$). Si $h(x)$ es un polinomio, dC/dx está acotado por lo que $V(-\xi_0) = 0$. Exigir que la pendiente de $V(x)$ sea pequeña para los x positivos y cercanos a cero, significaría exigirle al polinomio que aumente abruptamente desde cero hasta V_{AB} en un rango muy pequeño de x : $-\xi_0 \leq x < 0$, para luego variar muy lentamente para los x positivos y cercanos a cero.

En consecuencia, no se obtienen perfiles de velocidad media que presenten pequeña pendiente en las cercanías de $x = 0$ sino que en todos los casos, $V(x)$ parte de cero en $x = -\xi_0$ aumenta hasta V_{AB} en $x = 0$, continúa aumentando para $x > 0$ hasta llegar a un máximo (nunca menor a $2V_{AB}$), disminuye tomando nuevamente el valor V_{AB} en $x = x_{corte}$ y sigue disminuyendo.

Como dijimos, esta ficticia variación de $V(x)$ es producto de haber modelado el perfil del montículo con una función tan simple como es un polinomio y no tendría sentido físico usar esa velocidad para calcular, por ejemplo, la potencia disipada. Una forma de obtener simultáneamente perfiles de montículo y de velocidad más realistas sería empalmar el polinomio de grado 8 con otra función que describa mejor la zona cercana a la LTC. Sin

embargo, esto aumentaría en gran medida el número de parámetros a controlar (y por lo tanto el grado del polinomio) y haría muy complicado el posterior estudio ya que habría que variar todos estos parámetros para hallar las soluciones.

Otra alternativa consiste en mantener la forma del perfil del montículo (que no está muy lejos de la real) y perturbar el perfil de velocidades medias (que sí se aleja de la realidad). Podría proponerse una etapa iterativa que vuelva sobre el perfil del montículo, lo modifique a través de la ecuación de continuidad local para, a su vez, obtener un perfil de velocidades que se acerque más al real. Este método aunque complicado de implementar, puede ser una mejora al aquí propuesto y constituye una de las perspectivas de este trabajo.

El método que se utiliza es el orden cero del que se acaba de explicar, es decir, se perturba el perfil de velocidades para que se acerque al perfil real tomando $V(x) = V_{AB}$ para $0 < x < x_{\text{corte}}$ y a partir de allí se toma como válido el perfil de velocidades que arroja el polinomio.

Destacamos aquí que el objetivo del método no es resolver exactamente el problema encontrando valores precisos de los parámetros. De hecho, el número de parámetros es mayor que el de ecuaciones por lo que la solución no será única. La idea es solamente definir la zonas zonas del espacio de parámetros tales que el perfil del montículo resultante cumpla las condiciones geométricas, dinámicas y energéticas esenciales. De esta manera será posible caracterizar aproximadamente la distribución de presiones en ambas geometrías e investigar si las diferencias pueden dar cuenta del distinto comportamiento de la velocidad de demojado con el espesor de la película, observado experimentalmente.

VI 3 Detalles operativos del programa

A continuación se enumeran los sectores del programa que encuentra los perfiles polinómicos tales que cumplan con la conservación de la energía y se explican los detalles operativos de cada uno.

1) Definiciones

El programa se inicia con las definiciones de los parámetros μ , ρ , γ , θ_c , h_0 , θ_B , X_0 , H_M , L , X_M/L . A continuación se definen todos los polinomios de grado 8 tales que cumplan con las condiciones de borde explicitadas en la sección VI 2 1. En el doble bucle se barre el índice i , que controla el valor de L y el j , que controla los valores de X_M . Otro bucle interno encuentra los coeficientes de cada polinomio. Finalmente, se guardan los polinomios hallados en funciones denominadas $H [j,i,x]$.

2) Selección de los polinomios posibles

En este sector el programa descarta los polinomios que no cumplan con las condiciones 1 a 3 mencionadas en la sección VI 2 2 mediante 3 bucles dobles sucesivos, cada uno de los cuales verifica, para cada polinomio hallado en el sector anterior, las reglas 1 a 3.

Para verificar que el polinomio sea positivo en todo el intervalo $(0, L)$ basta con verificar que no haya ninguna raíz en dicho intervalo ya que es positivo en $x = X_M$ ($H [X_M] = H_M$) y en $x = L$ ($H [L] = h_0$). Para ello se buscan las 8 raíces y se verifica que ninguna de ellas se encuentre comprendida entre 0 y L . Si el polinomio cumple con esta condición, se guarda, si no, se descarta.

Para verificar que el polinomio cumpla la segunda regla: $H'[x] = 0$ sólo en $x = X_M$, se buscan las raíces de la derivada primera del polinomio y si se cumple que existe una única raíz en el intervalo de interés, se guarda el polinomio, si no, se descarta.

Para verificar que el polinomio cumpla la tercera regla: $H''[x] = 0$ en un solo valor de x tal que $X_M < x < L$, se procede de idéntica manera pero con la derivada segunda.

De esta manera, al cabo de los tres bucles dobles, los polinomios que no fueron descartados presentan un perfil adecuado.

3) Cálculo del perfil de velocidad media

Se calcula ξ_0 (raíz del polinomio entre $-X_0$ y 0), el volumen del montículo, la longitud de la zona seca, las derivadas de H , la curvatura, su gradiente y finalmente el perfil de velocidades $V(x)$. Se halla el valor de x_{corte} comprendido entre 0 y L en que $V(x) = V_{AB}$. Se define un nuevo perfil de velocidades como $V = V_{AB}$, para $0 < x < x_{\text{corte}}$ y $V = V(x)$ para $x_{\text{corte}} < x < L$.

4) Cálculo de las derivadas temporales

Haciendo uso de la ecuación local de conservación de masa y tomando $\Delta t = 0.0001$ s se calcula la evolución temporal de $H_M = H(X_M, t)$ y de los puntos vecinos hacia la “cola” del montículo. Se busca su máximo valor y se lo llama $H_M(t + dt)$.

Con Δt y la ecuación global de conservación de masa se calcula el volumen que debe tener el montículo al tiempo $(t + \Delta t)$ y se lo llama $\text{Vol}(t + \Delta t)$.

Se encuentra un nuevo polinomio de grado 8 tal que:

- θ_B , h_0 , y X_0 son los mismos que para $H(t)$
- X_M/L se elige igual al de $H(t)$, suposición que implica que la forma del montículo no varía apreciablemente en dt .
- $H_M = H_M(t + dt)$.
- $L_1 = L(t) + \Delta L_1$ con $\Delta L_1 = L$

Se calcula el volumen del montículo: $\text{Vol}_{\text{calc } 1}$ y se lo compara con $\text{Vol}(t + dt)$. Siempre resulta $\text{Vol}_{\text{calc } 1} > \text{Vol}(t + dt)$. Se toma $\Delta L_2 = \Delta L_1 / 2$ y si $\text{Vol}_{\text{calc } 2}$ vuelve a ser mayor que $\text{Vol}(t + dt)$ se repite el proceso hasta que con $\Delta L_n = \Delta L_{n-1} / 2$, resulta $\text{Vol}_{\text{calc } n} < \text{Vol}(t + dt)$. Se toma ΔL_n como cota inferior y $\Delta L_{n+1} = (\Delta L_n + \Delta L_{n-1}) / 2$. El proceso se detiene

cuando $L_j = L(t) + \Delta L_j$ es tal que: $\text{Vol}_{\text{calc}} = \text{Vol}(t + dt) \pm 0.1 [\text{Vol}(t + dt) - \text{Vol}(t)]$ donde $\text{Vol}(t)$ es el volumen del montículo al tiempo t , calculado con el perfil $H(t)$.

Con $H(t)$ y $H(t + dt)$ se calculan las derivadas temporales dA_m/dt y dL/dt .

Finalmente, se calcula α y se conservan sólo los polinomios que cumplen $\alpha = 1 \pm 0.1$ y los criterios sobre la velocidad media discutidos en la sección VI 2 2.

5) Refinamiento de la malla

Se hayan encontrado o no soluciones en el sector anterior del programa, se disminuye el espaciado de variación de X_M y de L . Si se encontró solución, para precisar en cuánto deben variar los valores de L y de X_M para que el polinomio deje de cumplir las condiciones exigidas.. Si no se la encontró, para asegurar que no estuviera en valores intermedios. El mínimo espaciado que se investiga es $\Delta L = 0.01 \text{ cm}$ y $\Delta (X_M/L) = 0.01$ ya que soluciones con parámetros que difieran en menos que 0.01 se consideran indistinguibles a los fines prácticos.

6) Cambio del valor de los parámetros

Se aumenta θ_B en 1° y se repiten los pasos 2 a 5 hasta encontrar el valor de θ_B tal que el polinomio cumpla con todas las condiciones.

Manteniendo constante θ_B y el espesor de la película (h_0), se aumenta el valor de H_M y se repiten los pasos 2 a 5. De esta manera, se obtiene la evolución temporal del montículo durante el proceso de demojado.

Se aumenta el valor de h_0 y se repiten los pasos 2 a 6.

Se cambia el sistema ingresando los nuevos valores de μ , ρ , γ y θ_c .

En síntesis, para cada una de las geometrías y sistemas estudiados experimentalmente, el programa permite estimar: el valor de θ_B , el valor de Ca_{AB} -a través de la ecuación: $\theta_c - \theta_B = 250 (Ca_{AB})^{1/3}$ - en función del espesor de la película; el perfil del montículo para cada par de valores (θ_B , h_0) y su evolución temporal.

En la sección que sigue se presentan los resultados numéricos y posteriormente se discuten comparándolos con los obtenidos experimentalmente.

VI 4 Resultados numéricos

Como ya hemos dicho, el análisis desarrollado en este capítulo está limitado al caso en que la película líquida demoja en presencia de aire ya que no se tiene en cuenta la disipación en el fluido exterior.

Como se vió en el capítulo V, de todos los sistemas aire-líquido estudiados experimentalmente en ambas geometrías, sólo en dos fue posible analizar un amplio rango de espesores en geometría cilíndrica: 0-120 y 0-30, y ambos presentan una variación importante de la velocidad de demojado con el espesor de la película. Por este motivo, se presentarán en esta sección los resultados de esos dos sistemas.

Primero se da el detalle de los resultados numéricos correspondientes al sistema 0-120 (película de solución acuosa de glicerol al 88% que demoja en contacto con aire) y posteriormente se muestran los resultados finales del sistema 0-30 (película de solución acuosa de glicerol al 76% que demoja en contacto con aire).

Los resultados del sistema 0-120 se ordenan de la siguiente manera. En primer lugar, los correspondientes a geometría plana-circular para los valores extremos de h_0 analizados: $h_0 = 0.02$ mm y $h_0 = 0.1$ mm. Luego, los de geometría cilíndrica en los mismos valores de h_0 ; finalmente, se comparan los resultados numéricos con los experimentales presentados en los capítulos IV y V.

VI 4 1 Sistema 0-120. Geometría plana

Espesor pequeño ($h_0 = 20$ μ m)

La tabla VI 1 muestra los resultados obtenidos para el sistema 0-120 ($\rho = 1.22$ g/cm³, $\mu = 120$ cp, $\gamma = 67$ dyn/cm, $\theta_c = 74^\circ$), geometría plana, $h_0 = 20$ μ m y $H_M = 100$ μ m. En la

primera columna se enumera el rango de valores del ángulo θ_B ingresados al programa y en la segunda se detalla si en dicho rango se encontraron perfiles de montículo que cumplan con los criterios de selección expuestos en la sección VI 3 o si viola alguno de ellos. Las posibilidades son cuatro:

- **Sin solución:** No existe ningún polinomio que cumpla con las condiciones geométricas requeridas.
- **$\alpha \neq 1$:** Los polinomios cumplen con las condiciones geométricas pero no conservan la energía.
- **Velocidades Incompatibles:** Los polinomios cumplen con las dos condiciones previas pero no con las referidas al perfil de velocidad.
- **Solución:** Los polinomios cumplen todas las condiciones y son, por lo tanto, solución del problema.

Como se ve en la tabla, para valores del ángulo θ_B comprendidos entre 15° y 19° y entre 30° y 35° no se encuentra solución y entre 26° y 29° los perfiles no conservan en ningún caso la energía. Para $20^\circ \leq \theta_B \leq 24^\circ$ los polinomios no cumplen con los criterios de selección del perfil de velocidades. Finalmente, 25° es el único valor de θ_B para el que se obtienen polinomios que cumplen todas las condiciones.

Rango de θ_B ($^\circ$)	Observación
15 a 19	sin solución
20 a 24	velocidad incompatible
25	solución
26 a 29	$\alpha \neq 1$
30 a 35	sin solución

Tabla VI 1: Resultados obtenidos para espesor pequeño en geometría plana. Sistema 0-120.

En la figura VI 9 se ejemplifica la aplicación de los criterios de selección del perfil de velocidades. Se muestran para tres valores de θ_B ($\theta_B = 20^\circ$, 22° y 25°) los valores de L y X_M/L con los que se logra que $\alpha = 1 \pm 0.1$. En la misma figura también se muestran, en rojo, el perfil del montículo $h(x)$ y en azul, el perfil de velocidad media $V(x)$ correspondientes a cada par de valores (L , X_M/L). Nótese que todos los perfiles de velocidad, salvo el correspondiente a $\theta_B = 25^\circ$, tienen más de una raíz en el intervalo $0 < x < L$ por lo que no son aceptables.

En la figura se ve que con $\theta_B = 25^\circ$ se obtiene $\alpha = 1 \pm 0.1$ y un perfil de velocidades adecuado cuando $L = 0.14$ y $X_M/L = 0.23$. Si se afina aún más el mallado, tomando por ejemplo un espaciado de 0.001, se encuentran otros polinomios que cumplen las condiciones exigidas pero en valores de L y X_M/L tan cercanos a los anteriores que, a los fines prácticos no son distinguibles del graficado en la figura.

Se concluye entonces, que una película plana del sistema 0-120 y de $20 \mu\text{m}$ de espesor, demojará formando a un tiempo tal que $H_M = 100 \mu\text{m}$, un montículo cuyo perfil $h(x)$ está definido por parámetros iguales o muy cercanos a: $\theta_B = 25^\circ$, $L = 0.14$ y $X_M/L = 0.23$.

Fijado el valor de θ_B en 25° , la relación $\theta_e - \theta_B = 250 (Ca_{AB})^{1/3}$ permite calcular Ca_{AB} que resulta $Ca_{AB} = 7.5 \cdot 10^{-3}$. Discutiremos este resultado en la sección VI 4 3.

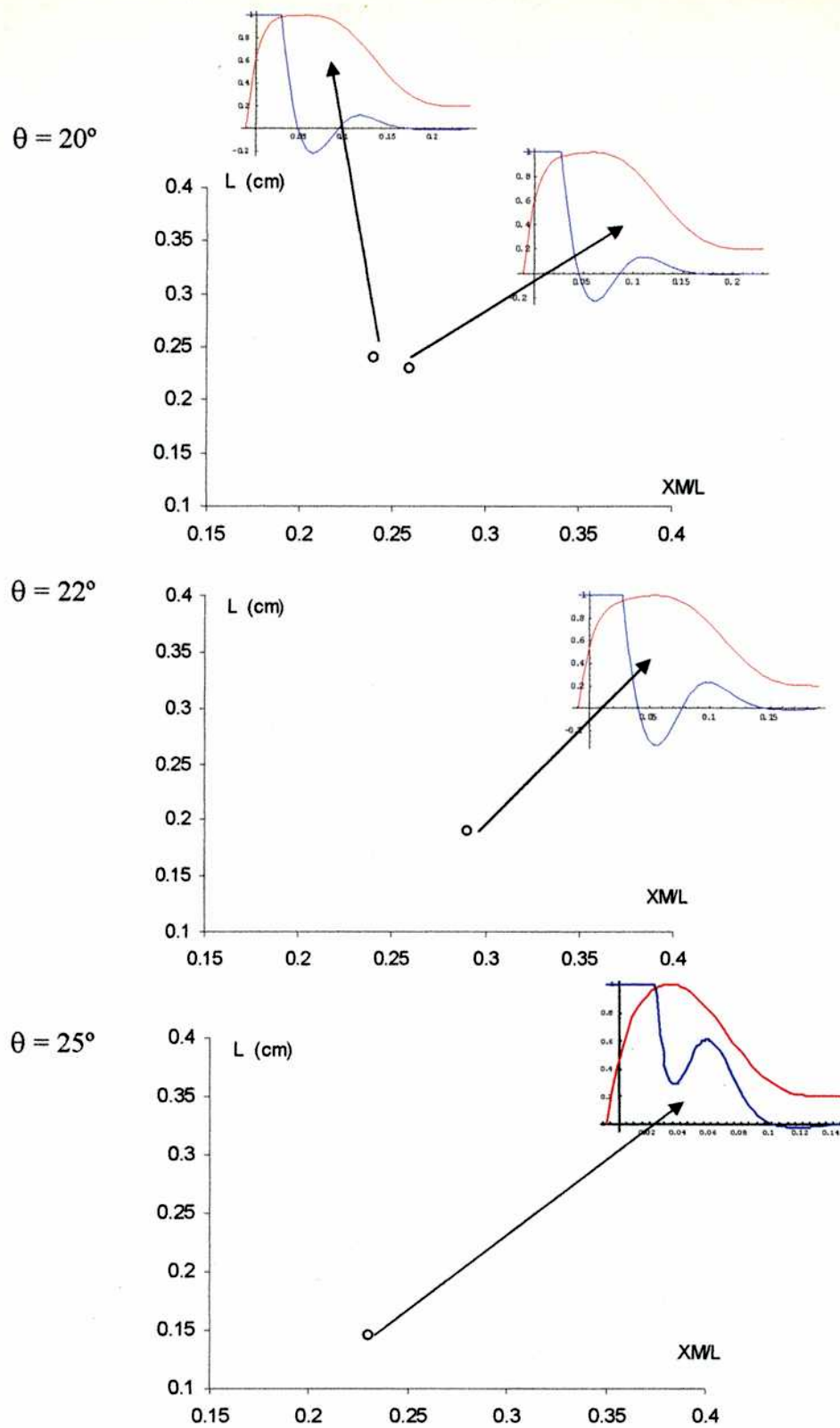


Figura VI 9: Valores de L y X_M/L para los que $\alpha = 1$ con distintos valores del ángulo θ_B . Perfiles del montículo (en rojo) y de la velocidad media (en azul) correspondientes a cada uno de los puntos del diagrama. Sistema 0-120, películas planas, $h_0 = 20 \mu\text{m}$ y $H_M = 100 \mu\text{m}$.

Espesor grande (100 μm)

En la tabla VI 2 se presentan los resultados obtenidos para la retracción de películas planas del sistema 0-120, 100 μm de espesor y con $H_M = 200 \mu\text{m}$.

Geometría plana, $H_M = 200 \mu\text{m}$	
Rango de θ_B ($^\circ$)	Observación
15 a 19	sin solución
20 a 24	$\alpha \neq 1$
25	solución
26 a 27	$\alpha \neq 1$
28 a 35	sin solución

Tabla VI 2: Resultados obtenidos para espesor grande en geometría plana. Sistema 0-120.

También en este caso se obtienen perfiles que cumplen las condiciones geométricas y de conservación de energía sólo con $\theta_B = 25^\circ$. En la figura VI 10 se muestran los valores de L y X_M/L correspondientes así como los perfiles de montículo y velocidad asociados. Se ve que dos de los puntos dan lugar a perfiles de velocidad incompatibles con el criterio de selección por lo que las soluciones corresponderán a parámetros con valores iguales o muy cercanos a los del tercer punto ($\theta_B = 25^\circ$, $L = 0.3 \text{ cm}$, $X_M / L = 0.25$).

Nótese que hemos obtenido como solución el mismo ángulo, $\theta_B = 25^\circ$, para espesores grandes y pequeños. Aunque no exponemos los gráficos, la misma solución se encontró para espesores intermedios. En consecuencia, Ca_{AB} también será el mismo, $Ca_{AB} = 7.5 \cdot 10^{-3}$, para todos los espesores. Este resultado coincide cualitativamente con la observación experimental de que, cuando los efectos gravitatorios son despreciables, la velocidad de demojado no varía con el espesor de la película. En la sección que sigue haremos la comparación cuantitativa de los resultados numéricos con los experimentales.

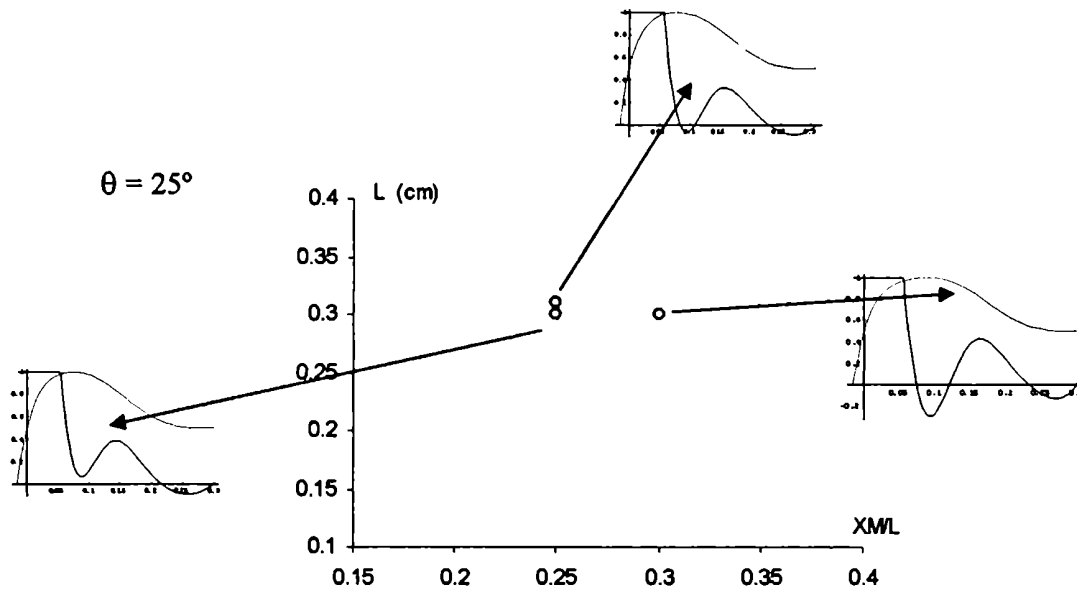


Figura VI 10: Valores de L y X_M/L para los que $\alpha = 1$ con $\theta = 25^\circ$. Perfiles del montículo (en rojo) y de la velocidad media (en azul) correspondientes a cada uno de los puntos del diagrama. Sistema 0-120, películas planas, $h_0 = 100 \mu\text{m}$ y $H_M = 200 \mu\text{m}$.

Evolución temporal del montículo

Como se dijo en la sección VI 2, el parámetro H_M está vinculado con el tiempo por lo que para estudiar la evolución temporal del perfil del montículo, es necesario variar dicho parámetro.

Manteniendo constante el valor de θ_B ($\theta_B = 25^\circ$) se repite el proceso de búsqueda de soluciones variando H_M , para cada uno de los valores de h_0 analizados en el paso anterior. En todos los casos se encontró solución.

En la figura VI 11 se muestra, como ejemplo, la evolución temporal del perfil del montículo que se forma en el extremo de una película de $20 \mu\text{m}$. El perfil correspondiente a cada paso temporal está desplazado del anterior en una longitud igual a $(V_{AB} \Delta t)$ donde Δt es el incremento temporal. Así, el gráfico puede verse como la superposición de imágenes “instantáneas” del proceso de demojado tomadas a 0.44 s, 0.74 s, 0.95 s y 1.8 s, respectivamente. A los 1.8 s la LTC ha avanzado alrededor de 0.7 cm y todo el líquido inicialmente contenido en un disco de 0.7 cm de radio y $20 \mu\text{m}$ de espesor está ahora contenido en el montículo que rodea la zona seca.

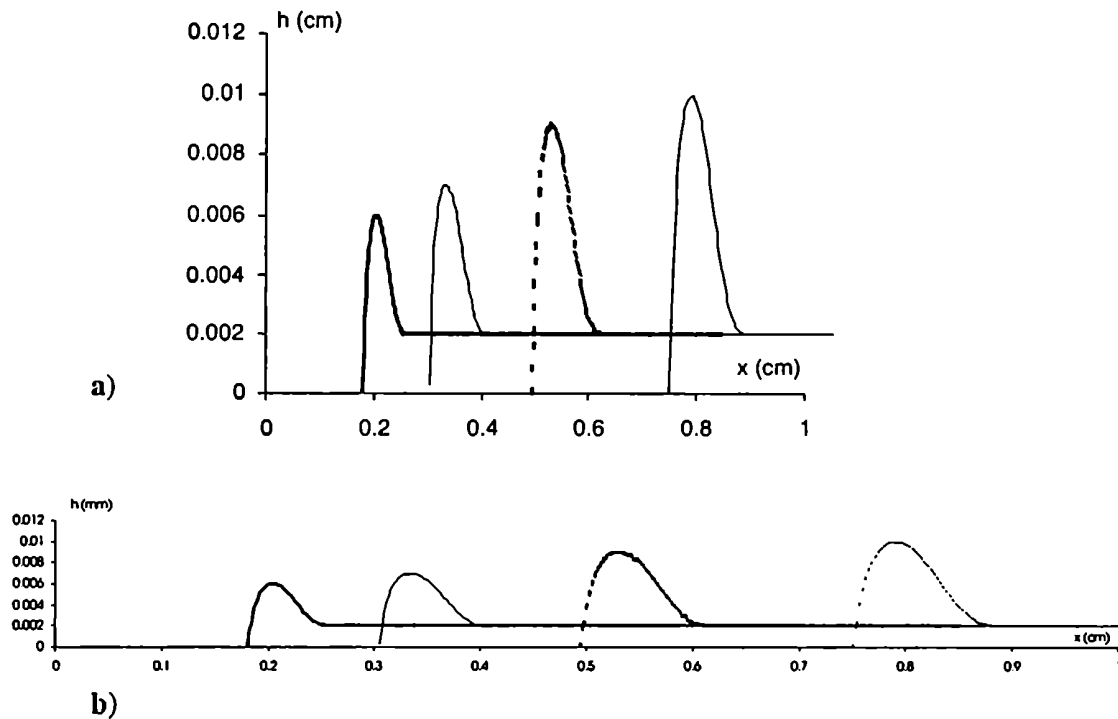


Figura VI 11: Evolución temporal del perfil del montículo de una película plana de $20\ \mu\text{m}$ de espesor. Línea llena gruesa: 0.44 s, línea llena fina: 0.74 s, línea punteada gruesa: 0.95 s y línea punteada fina: 1.8 s. a) La escala horizontal es unas 100 veces menor que la vertical, b) la relación de escalas es de 1/5.

En la figura VI 11 se graficaron los mismos resultados en dos escalas distintas, en la figura VI 11a la escala vertical es unas 100 veces mayor que la horizontal mientras que en la figura VI 11b esta relación es sólo de 5. La primera configuración pone de manifiesto la diferencia de altura de los montículos mientras que la segunda muestra más claramente la asimetría.

La figura VI 12 muestra, la evolución temporal del perfil del montículo que se forma en el extremo de una película de $100\ \mu\text{m}$. Al igual que en la figura anterior, el perfil correspondiente a cada paso temporal está desplazado del anterior en una longitud igual a $(V_{AB} \Delta t)$. Así, el gráfico puede verse como la superposición de imágenes “instantáneas” del proceso de demojado tomadas a 0.5 s, 0.75 s, 0.96 s y 1.34 s, respectivamente

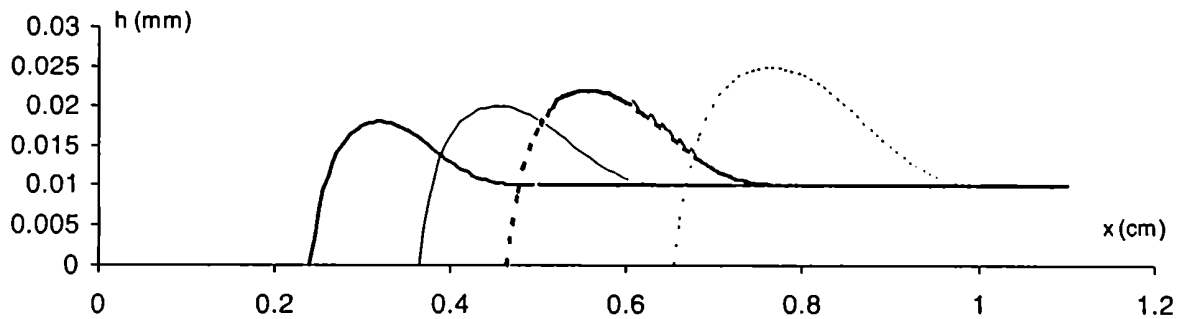


Figura VI 12: Evolución temporal del perfil del montículo de una película plana de $100\ \mu\text{m}$ de espesor. Línea llena gruesa: $0.5\ \text{s}$, línea llena fina: $0.75\ \text{s}$, línea punteada gruesa: $0.96\ \text{s}$ y línea punteada fina: $1.34\ \text{s}$.

Como se ve, el análisis numérico permite predecir la evolución temporal de los parámetros H_M y L . Como es de esperar, el montículo presentará, a tiempos iguales, mayores valores de H_M y L para espesores mayores (figura VI 12) que para espesores menores (figura VI 11). Esto es evidentemente así, ya que la cantidad de líquido acumulado en el montículo es mayor en el primer caso que en el segundo. En la sección VI 5 se discutirá esta variación, en lo que sigue, se presentarán los resultados en geometría cilíndrica. Como en el caso de películas planas se presentan, a modo de ejemplo, los resultados correspondientes a los espesores de película máximo y mínimo estudiados.

VI 4 2 Sistema 0-120: geometría cilíndrica

Espesor pequeño ($h_0 = 20\ \mu\text{m}$)

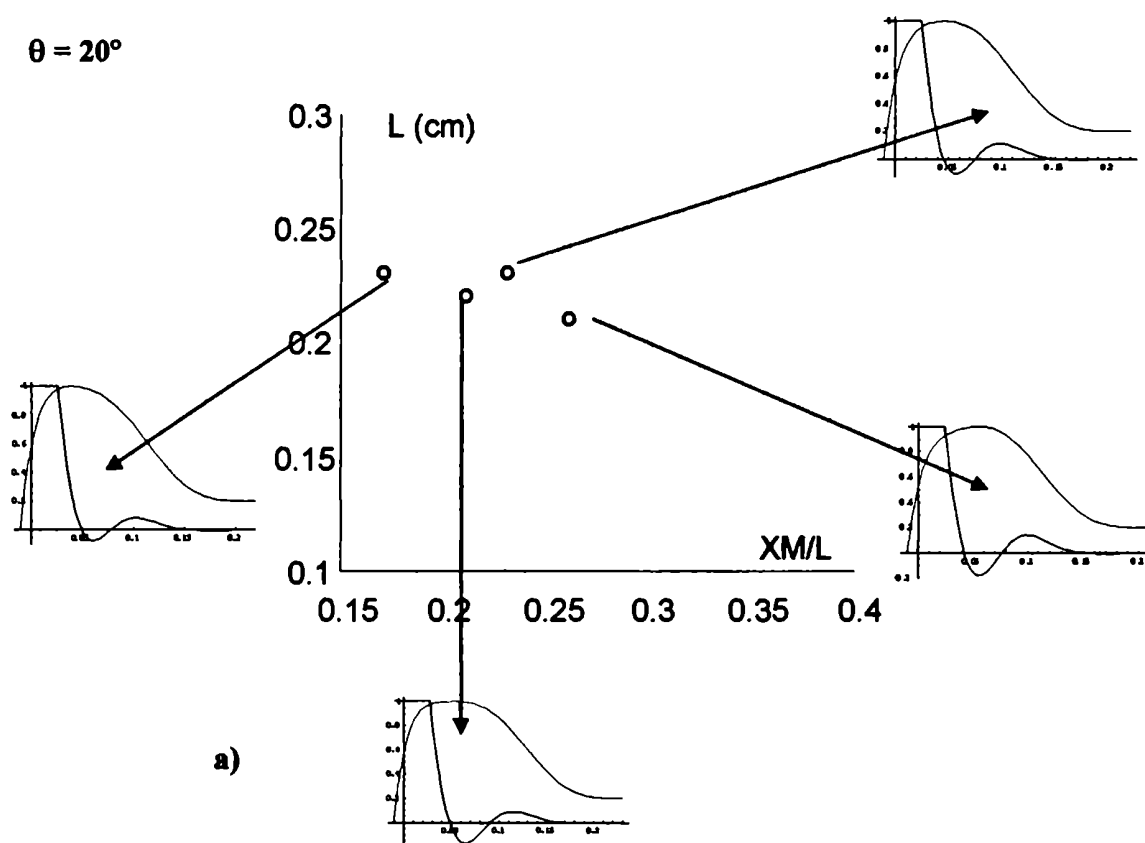
En la tabla VI 3 se presentan los resultados obtenidos para la retracción de películas anulares del sistema 0-120, con espesor $h_0/a = 0.02$ y $H_M/a = 0.1$. Recordamos que a es el radio del tubo capilar.

Geometría cilíndrica - $\theta_B = 10^\circ$	
Rango de θ_B ($^\circ$)	Observación
15 a 18	sin solución
19 a 26	velocidad incompatible
27	solución
28 a 31	velocidad incompatible
32 a 35	$\alpha \neq 1$

Tabla VI 3: Resultados obtenidos para espesor pequeño en geometría cilíndrica. Sistema 0-120.

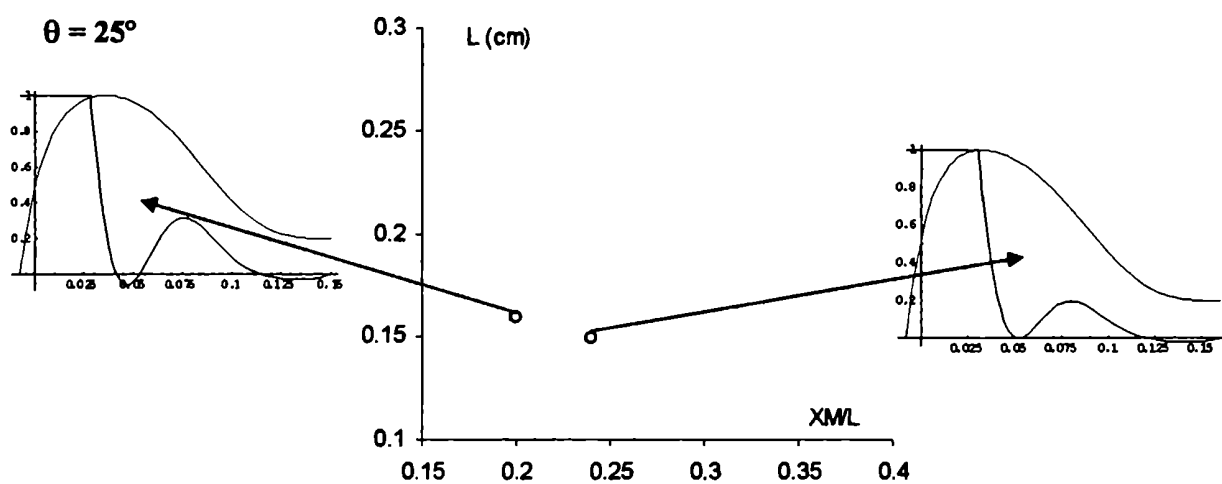
En las figuras VI 13 a, b y d se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para $\theta_B = 20^\circ$, $\theta_B = 25^\circ$ y $\theta_B = 30^\circ$ respectivamente. Se presentan los valores de L y X_M / L para los cuales el perfil del montículo cumple con las condiciones geométricas y de conservación de la energía. Igual que antes se grafican los perfiles del montículo (en azul) y de velocidad media (en rojo) asociados a cada par de valores (L , X_M / L). Se observa que los perfiles de velocidad no son aceptables. En la figura VI 13 c, correspondiente a $\theta_B = 27^\circ$, se ve que uno de los pares de valores ($L = 0.13$ cm, $X_M / L = 0.25$) da lugar a un montículo físicamente posible. Las soluciones del problema corresponderán entonces a valores de L y X_M / L iguales o muy cercanos a los consignados.

$\theta = 20^\circ$

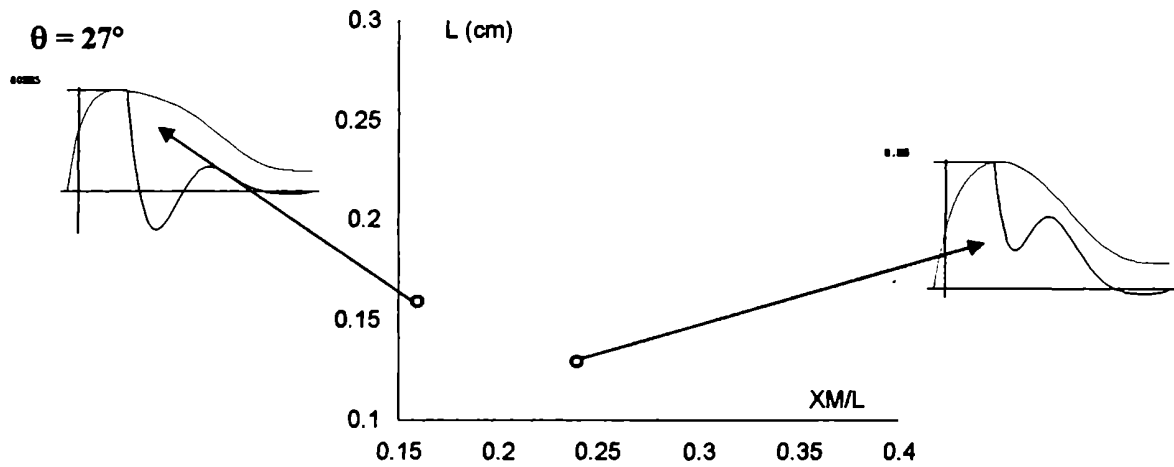


a)

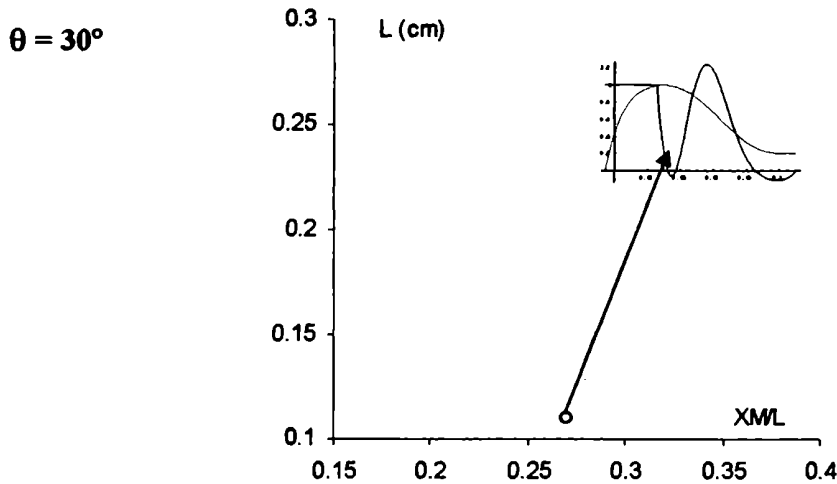
$\theta = 25^\circ$



b)



c)



d)

Figura VI 13: Valores de θ_B , L y X_M/L para los que $\alpha = 1$. Perfiles del montículo (en rojo) y de la velocidad media (en azul) correspondientes a cada uno de los puntos del diagrama. Sistema 0-120, películas amulares, $h_0/a = 0.02$ y $H_M/a = 0.1$.

Al igual que en geometría plana, un único valores de θ_B , cumple con las condiciones necesarias, sin embargo, dicho valor es distinto al de geometría plana. A pesar de que el espesor de la película es el mismo ($h_0 = 20 \mu\text{m}$), la solución para geometría plana es $\theta_B = 25^\circ$ mientras que en cilíndrica es $\theta_B = 27^\circ$. Esto es lo mismo que decir que para películas finas la

velocidad V_{AB} será mayor en geometría plana que en cilíndrica: $Ca_{AB\text{ plana}} = \mu V_{AB\text{ plana}} / \gamma = 7.5 \cdot 10^{-3}$ y $Ca_{AB\text{ cil}} = \mu V_{AB\text{ cil}} / \gamma = 6.6 \cdot 10^{-3}$.

Este resultado coincide, de nuevo cualitativamente, con los experimentales. En el sistema 0-120 la velocidad de demojado en películas planas finas es mayor que en las películas anulares más finas estudiadas experimentalmente, tal como lo indica la figura V 18. Volveremos sobre este punto en la sección VI 4 3, ahora presentamos los resultados para películas anulares gruesas.

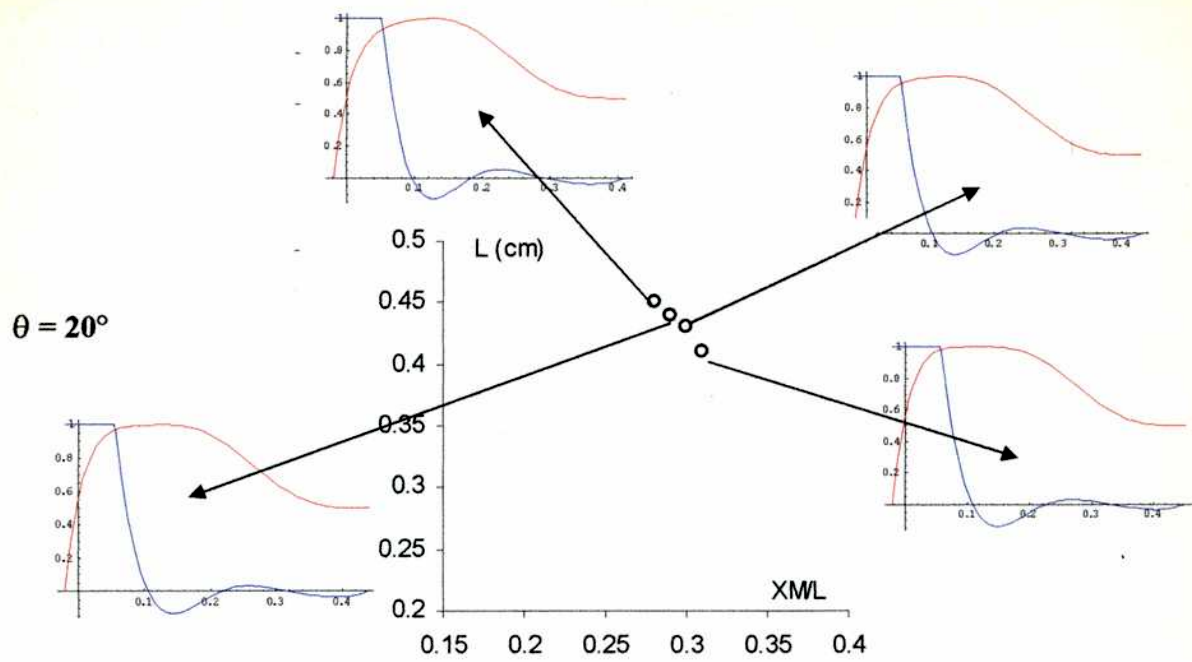
Espesor grande ($h_0 = 100 \mu\text{m}$)

En la tabla VI 4 se presentan los resultados obtenidos para la retracción de películas anulares del sistema 0-120, $h_0 / a = 0.1$ y $H_M / a = 0.2$.

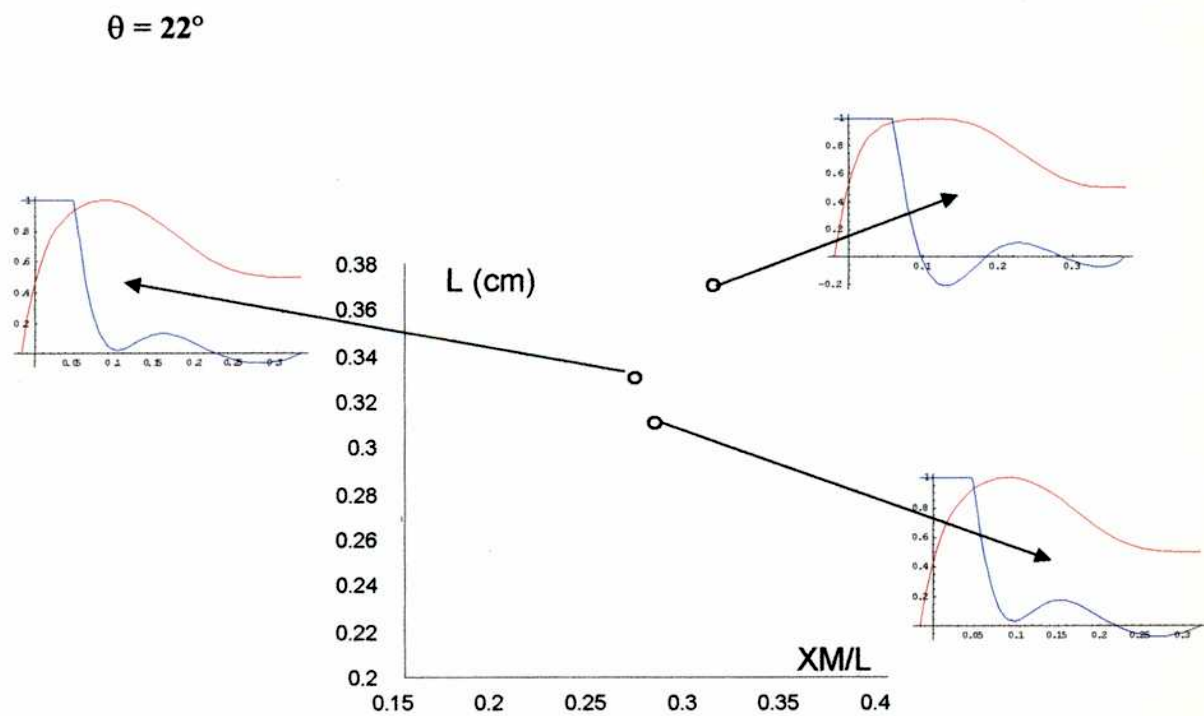
Geometría cilíndrica, $h_0/a = 0.1$	
Rango de θ_B (°)	Observación
15 a 18	sin solución
19 a 21	velocidad incompatible
22 a 27	solución
28 a 35	$\alpha \neq 1$

Tabla VI 4: Resultados obtenidos para espesor grande en geometría cilíndrica. Sistema 0-120.

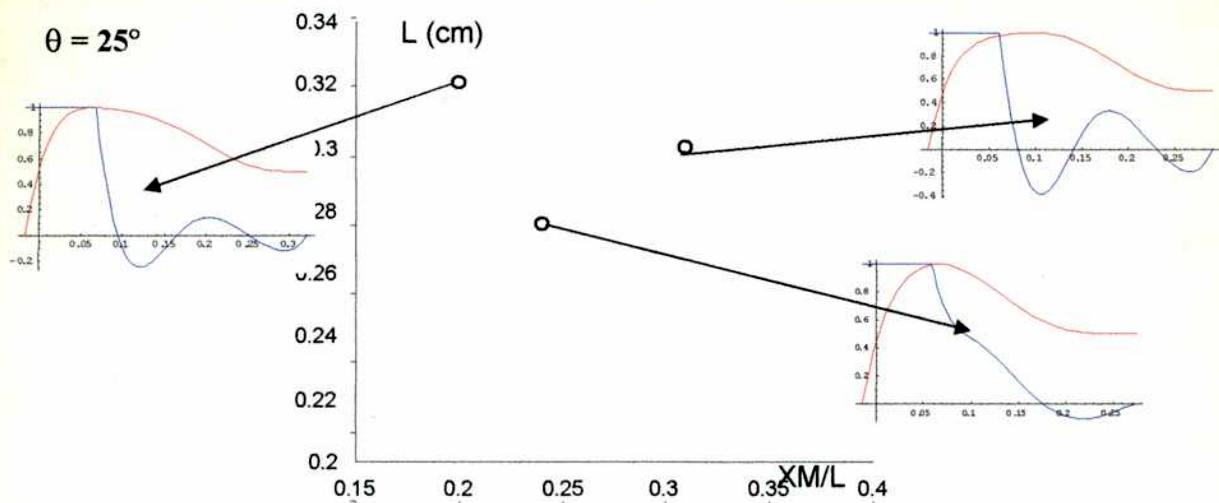
· Nótese que a diferencia de los casos anteriores, ahora no existe un único ángulo θ_B que sea solución. Para θ_B comprendido entre 22° y 27° se encuentra al menos un par de valores ($L, X_M/L$) que dan lugar a perfiles que satisfacen al mismo tiempo todas las condiciones.



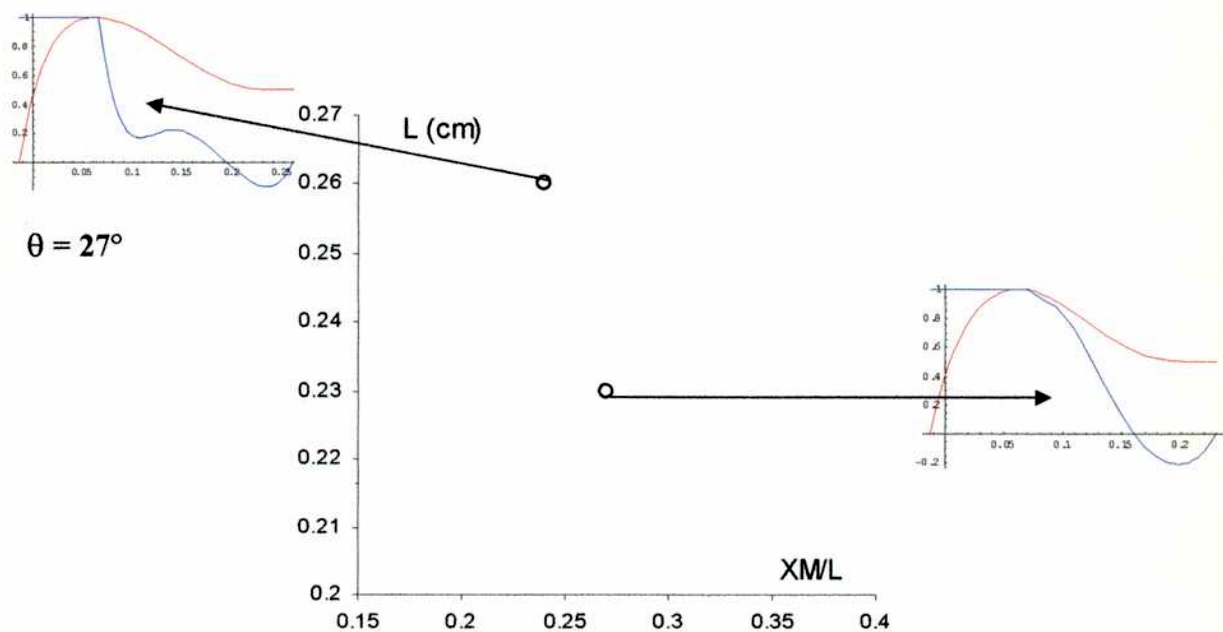
a)



b)



c)



d)

Figura VI 14: Valores de θ_B , L y X_M/L para los que $\alpha = 1$. Perfiles del montículo (en rojo) y de la velocidad media (en azul) correspondientes a cada uno de los puntos del diagrama. Sistema 0-120, películas anulares, $h_0/a = 0.1$ y $H_M/a = 0.2$.

La figura VI 14 ilustra lo dicho: en ella se muestran, como ejemplo, los pares de valores (L , X_M/L) y los perfiles que con $\theta_B = 20^\circ$, cumplen con $\alpha = 1$ pero que no satisfacen los criterios establecidos para la velocidad (figura a) y los que con $\theta_B = 22^\circ$, 25° y 27° cumplen con todas las condiciones (figuras b, c y d).

Este resultado significa que dentro de un tubo capilar, el montículo que se forma en el extremo de la película que demoja podría adoptar un ángulo θ_B tal que $22^\circ < \theta_B < 27^\circ$. Sin embargo, resulta natural pensar que el sistema intentará alcanzar su estado de equilibrio (la retracción total de la película líquida) en el mínimo tiempo compatible con la conservación de la energía. De acuerdo a este argumento, la solución es el ángulo más bajo del rango, es decir 22° , con lo que $Ca_d = 9 \cdot 10^{-3}$. Volveremos sobre este punto en la sección VI 4 3.

Como se ve en la figura, para $\theta = 22^\circ$ existen dos soluciones dentro del mallado utilizado ($\Delta L = 0.01$ y $\Delta(XM/L) = 0.01$). En la sección VI 5 3 se mostrará que es irrelevante cual de ellas se considere. Insistimos en que el objetivo del cálculo no es encontrar el valor preciso de los parámetros sino determinarlos en forma aproximada e investigar si las diferencias entre los valores que adoptan en ambas geometrías permite justificar el distinto comportamiento de la velocidad de demojado con el espesor de la película observado experimentalmente.

Evolución temporal del montículo

Análogamente a lo realizado en películas planas, se estudió en geometría cilíndrica la evolución temporal del montículo para cada uno de los valores de h_0/a analizados en el paso anterior.

En la figura VI 15 se muestran, como ejemplo, los perfiles para cuatro tiempos distintos y para los dos espesores de la película anular mostrados en esta sección: a) $h_0/a = 0.02$ y b) $h_0/a = 0.1$. Como antes, cada perfil está desplazado del anterior en una longitud igual a $(V_{AB} \Delta t)$ donde Δt es el incremento temporal.

En la sección VI 5 se discutirá e interpretarán las variaciones de L y H_M con el tiempo, con h_0 y con la geometría. Estas variaciones ayudarán a entender el crecimiento de la velocidad de demojado con el espesor de la película anular.

Es importante resaltar que en ambas geometrías y para todos los espesores y los tiempos estudiados con el modelo numérico, se encuentra que el aumento de energía cinética del montículo por unidad de tiempo (término que hemos llamado dK/dt , ecuaciones VI 19 y

VI 29) resulta al menos tres órdenes de magnitud menor que el término correspondiente a la potencia disipada. En consecuencia, la contribución al parámetro α de ese término es despreciable.

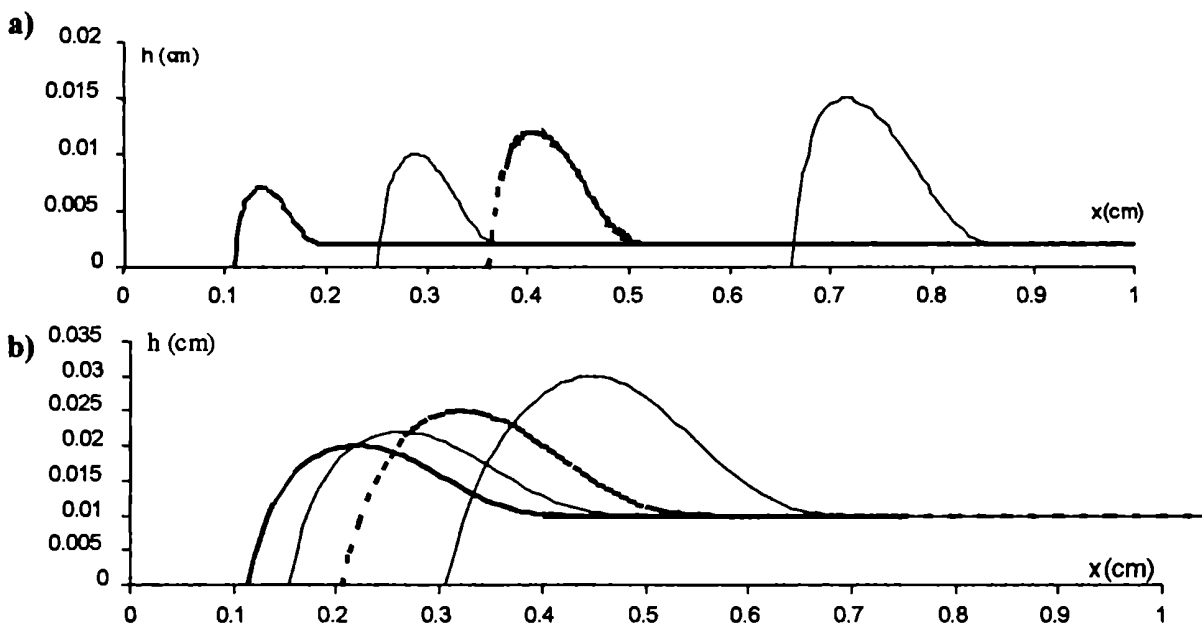


Figura VI 15: Evolución temporal del perfil del montículo de películas anulares de a) $20 \mu\text{m}$ y b) $100 \mu\text{m}$ de espesor. Línea llena gruesa: a) 0.3 s, b) 0.26 s; línea llena fina: a) 0.69 s, b) 0.34 s; línea punteada gruesa: a) 1 s, b) 0.45 s y línea punteada fina: a) 1.81 s, b) 0.67 s.

A continuación se resumen los resultados numéricos para los dos sistemas estudiados y se los compara con los correspondientes datos experimentales presentados en los capítulos IV y V.

VI 4 3 Resumen y comparación de los resultados numéricos con los datos experimentales.

En las dos secciones anteriores se mostraron los resultados más significativos obtenidos a través del modelo numérico para el sistema 0-120: el ángulo θ_B –y en consecuencia, el número capilar de demojado con que se mueve la sección AB del volumen de control– y la evolución temporal del montículo. Se presentaron estos resultados para los espesores extremos de películas planas y anulares. También se puntualizó que en ambos casos

la tendencia resultaba similar a la de los datos experimentales mostrados en los capítulos IV y V.

En esta sección se presenta la variación del número capilar de demojado con el espesor de la película obtenida con el modelo numérico (incluyendo los espesores intermedios para el sistema 0-120 y la totalidad de los resultados para el sistema 0-30) y se la compara con los resultados experimentales.

En la figura VI 16 se muestran las predicciones del modelo en ambas geometrías para el sistema 0-120. Las líneas punteadas corresponden a geometría plana circular y las líneas llenas a geometría cilíndrica. Los círculos llenos son los datos experimentales obtenidos en geometría plana circular para el mismo sistema y espesores tales que los efectos gravitatorios son despreciables y los círculos vacíos son los valores experimentales correspondientes a geometría cilíndrica ya presentados en el capítulo V (figura V 18).

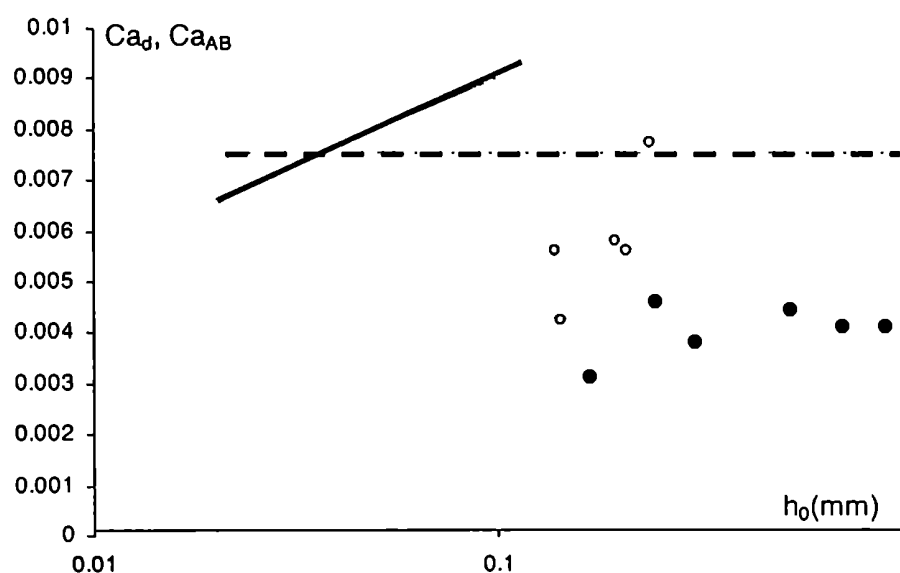


Figura VI 16: Número capilar de demojado en función del espesor de la película para el sistema 0-120. Resultados numéricos en geometría plana (línea punteada) y cilíndrica (línea llena). Datos experimentales en geometría plana (círculos llenos) y cilíndrica (círculos vacíos).

La primera observación y tal vez la más importante, es que, tal como se anticipó, la tendencia de los datos experimentales y los resultados numéricos es similar para ambas

geometrías: mientras en geometría plana circular el número capilar de demojado permanece constante, en geometría cilíndrica aumenta con el espesor de la película.

Los resultados numéricos también reproducen una característica significativa de los datos experimentales de este sistema (característica que ya se había enunciado en la sección V 3 5 del capítulo V): la velocidad de demojado de películas finas ($h_0 < 0.04$ mm) en geometría cilíndrica es menor que en geometría plana. Para ($h_0 > 0.04$ mm) los valores relativos se invierten. Lo mismo ocurre con los resultados experimentales aunque la inversión de la relación se produce en $h_0 \cong 0.09$ mm.

Como ya se indicó en la misma sección V 3 5, este comportamiento indica que no es correcta la suposición intuitiva de que cuando h_0 tiende a cero, el efecto de la curvatura adicional que impone el tubo en geometría cilíndrica se hace despreciable y por lo tanto, los valores de la velocidad en ambas geometrías deben coincidir.

Debe tenerse en cuenta que en ambas geometrías la curvatura de la interfase es la suma de dos términos: uno que da cuenta de la curvatura del montículo en el plano del papel y el otro varía según sea la geometría. En plana circular, este segundo término es la curvatura de la LTC en el plano de la superficie sólida, es proporcional a $(1 + \xi_0)^{-1}$, no depende de h_0 y sí del tiempo a través de la longitud de la zona seca (l). A tiempos largos, esta curvatura es seguramente despreciable frente a la primera. En geometría cilíndrica en cambio, el segundo término es la curvatura en el plano perpendicular al eje del tubo, es proporcional a $(a - h)^{-1}$, crece con el tiempo y cuando $h_0 \rightarrow 0$, tiende a a^{-1} . De esta manera, no es evidente que pueda despreciarse el efecto de esta curvatura adicional. Volveremos sobre este punto en la discusión de los resultados.

A pesar de la coincidencia en la tendencia general de los datos experimentales y los resultados numéricos, en la figura se ve que los valores de Ca_d obtenidos mediante el modelo son mayores que los experimentales en aproximadamente un factor 2. En la siguiente sección se analizarán los posibles orígenes de esta discrepancia.

La figura VI 17 muestra la variación del número capilar de demojado con el espesor de la película obtenida para el sistema 0-30. Se superponen los resultados numéricos (línea

punteada: geometría plana, llena: cilíndrica) y los experimentales presentados en los capítulos IV y V: cuadrados llenos, geometría plana y vacíos, geometría cilíndrica (figura V 19).

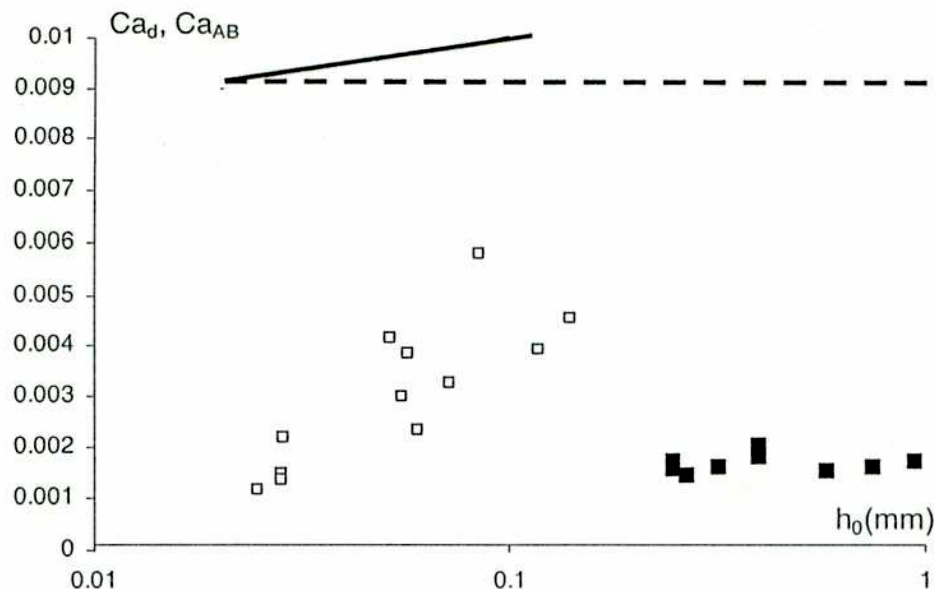


Figura VI 17: Número capilar de demojado en función del espesor de la película para el sistema 0-30. Resultados numéricos en geometría plana (línea punteada) y cilíndrica (línea llena). Datos experimentales en geometría plana (cuadrados llenos) y cilíndrica (cuadrados vacíos).

Las mismas observaciones realizadas para el sistema 0-120 valen para este sistema. La tendencia seguida por los datos experimentales es similar a la predicha por el modelo numérico y los datos correspondientes a ambas geometrías se cruzan, esta vez en un valor que coincide con el cruce de los datos experimentales ($h_0 \cong 0.025$). También para este sistema los valores del número capilar de demojado predichos por el modelo numérico son superiores a los experimentales en un factor de aproximadamente 6 en todo el rango de variación de h_0 estudiado. Esta diferencia se analiza en la sección VI 5 2.

En síntesis, la tendencia de los resultados numéricos obtenidos a través del modelo coincide con la de los datos experimentales: en geometría cilíndrica, el número capilar de demojado aumenta con el espesor de la película líquida, mientras que en geometría plana permanece constante. Este resultado es muy importante ya que indica que la hipótesis sobre la que se basa el modelo: que la disipación en el interior del montículo no puede despreciarse frente a la de la línea de triple contacto, es correcta. El hecho de que los resultados numéricos de Ca_d sean mayores que los experimentales, será discutido en la sección VI 5 2.

VI 5 Discusión de los resultados y conclusiones

Nos proponemos ahora, analizar los resultados obtenidos. En primer lugar se discute la elección del valor de X_0 realizada; luego intentamos dilucidar los orígenes de la discrepancia entre los resultados experimentales y los que surgen del modelo numérico, posteriormente se muestra y analiza la variación de los parámetros L y X_m con el tiempo y finalmente, se discute la variación de la potencia disipada en el seno del montículo.

VI 5 1 Elección de X_0

En esta sección discutiremos la elección del valor de X_0 y mostraremos que cumple con las dos condiciones mencionadas en la sección VI 2. Recordamos que definimos X_0 tal que $\tan \theta_B = h_B / X_0$. Esto es, X_0 da cuenta de cuan lejos de la LTC comienza el volumen de control.

En la sección VI 2 1 dijimos que tomando $X_0 = 0.07L$ se cumplen las siguientes condiciones:

1) que X_0 esté suficientemente lejos de la LTC como para que de allí en adelante el perfil pueda aproximarse por un polinomio.

2) que X_0 esté suficientemente cerca de la LTC como para que la disipación viscosa en el volumen de control sea al menos comparable a la producida en las cercanías de la LTC y así, el método propuesto conserve relevancia.

Para verificar que se cumpla la primera condición utilizaremos la expresión propuesta por Ngan y Dussan [126] para el perfil del montículo en las cercanías de la LTC:

$$dh/dx = (\mu V / 3 \gamma \theta_d^2) \ln (L/x)$$

donde θ_d es el ángulo que forma el perfil en la LTC y L y x son distancias macroscópicas y microscópicas respectivamente. Si en esta expresión se toma $L = L$ (longitud del montículo) $x = X_0$, $\theta_d = \theta_B$ y $V = V_{AB}$, se obtendrá dh/dx en X_0 . Si el resultado es menor o del orden que

θ_B , el valor de X_0 propuesto satisface la condición 1. Esto es, con $X_0 = 0.07 L$, $\ln(L/X_0) \cong 2.7$, debe ser del orden o menor que θ_B^3/Ca_{AB} .

El caso más desfavorable de los estudiados con el modelo numérico es el sistema 0-30 en el cual las soluciones corresponden a $\theta_B \cong 20^\circ$ y $Ca_{AB} \cong 10^{-2}$, con lo que:

$$\theta_B^3 / Ca_{AB} \cong 3.7 > \ln(L/X_0) \cong 2.7$$

De esta manera podemos asegurar que la condición 1 se satisface para todas las soluciones propuestas.

Con respecto a la segunda condición, en la sección VI 5 4 veremos que se cumple: la potencia disipada en el volumen de control es comparable (cuando no mayor) a la disipada en la zona cercana a línea de triple contacto. En la siguiente sección analizamos las limitaciones del modelo numérico propuesto.

VI 5 2 Limitaciones del modelo numérico

La importancia del modelo numérico desarrollado reside en que consigue reproducir la tendencia de los datos experimentales indicando que la disipación viscosa en el volumen del montículo no es despreciable y que, por lo tanto, debe tenerse en cuenta al desarrollar un modelo completo que describa la dinámica del demojado. Sin embargo, no logra ajustar los valores experimentales de velocidad de demojado. Esta discrepancia se debe, fundamentalmente, a las aproximaciones realizadas que se discutirán a continuación.

Se ha modificado el perfil de la velocidad media que se desprende del polinomio de grado 8 utilizado para modelar el perfil del montículo, alisando su variación en las cercanías del punto B. Como se dijo, esta modificación debería ir acompañada por una corrección del perfil del montículo (empleando la ecuación de continuidad) tal que, a través de un método iterativo, logre dar cuenta de una variación suave de la velocidad media alrededor del punto B.

La segunda aproximación reside en la necesidad de contar con una relación que vincule el ángulo de contacto θ_B con la velocidad de avance de la sección AB. Hemos conjeturado que dicha variación se puede modelar con una ley como la propuesta por Shen y Ruth [96] $\theta_e - \theta = K (Ca)^{1/3}$ donde la constante K depende de forma desconocida de la distancia a la LTC a la que se mida θ . Para afirmar esto nos basamos en que los resultados experimentales presentados en el capítulo III sobre la variación del ángulo de contacto con la velocidad de avance de una interfase esférica en el interior de un tubo capilar, se ajustan muy bien con dicha ley y $K = 250$. Analizando la resolución del método óptico empleado para medir el ángulo de contacto dinámico, estimamos que dicha determinación se realiza en una posición ubicada entre los 50 y los 100 μm de distancia de la LTC por lo que supusimos, en primera aproximación, que el θ medido es aproximadamente igual a θ_B y, por lo tanto: $\theta_e - \theta_B = 250 (Ca_{AB})^{1/3}$.

Por otra parte, las soluciones obtenidas con el modelo numérico corresponden a valores de ξ_0 comprendidos entre 50 y 110 μm para películas finas y entre 160 y 220 μm para gruesas. En consecuencia, tomar el mismo valor de la constante K , $K = 250$, para las expresiones que relacionan θ_B con Ca_{AB} y θ_{LTC} con Ca_d , es aceptable pero, es sólo una aproximación.

De hecho, a medida que nos acercamos a la LTC desde la sección AB, el ángulo que subtiende la recta tangente a la interfase con la horizontal aumenta, por lo que si se aplica la expresión $\theta_e - \theta_{LTC} = 250 (Ca_d)^{1/3}$ para calcular la velocidad de la LTC, ésta será menor a la calculada con el ángulo θ_B . Para dar una idea cuantitativa de lo que esto significaría daremos el siguiente ejemplo: para el sistema 0-120, geometría cilíndrica, y espesor pequeño ($h_0/a = 0.02$) resultó $\theta_B = 27^\circ$, con lo que $Ca_{AB} = 6.6 \cdot 10^{-3}$. Si continuamos el polinomio hasta la LTC y calculamos el ángulo que subtiende la recta tangente a la interfase con la horizontal, es decir $\theta_{LTC} = h'(-\xi_0)$, encontramos que $\theta_{LTC} = 40^\circ$.

Aplicando ahora la relación $\theta_e - \theta_{LTC} = 250 (Ca_d)^{1/3}$ para hallar el número capilar de demojado se obtiene: $Ca_d = 2.5 \cdot 10^{-3}$, valor que se acerca mucho más al experimental: $Ca_d = 1.5 \cdot 10^{-3}$.

Aunque no es correcto corregir así los resultados numéricos ya que se ha dicho que el polinomio no ajusta bien la forma del montículo en la zona cercana a la LTC, da una idea de la tendencia. De hecho, las variaciones de h con x en esa zona son más pronunciadas que las que prevé el polinomio por lo que se espera que el ángulo en la LTC sea aún mayor que el recién estimado, con lo que el número capilar será aún menor que $2.5 \cdot 10^{-3}$.

Concluimos entonces que para que los resultados del modelo acuerden no sólo con la tendencia de la variación de Ca_d con h_0 sino también con los valores experimentales, es necesario modificar la resolución numérica del modelo propuesto. Las modificaciones constituyen la perspectiva inmediata de este trabajo e incluyen los siguientes pasos:

1) Una etapa iterativa que corrija el perfil de velocidad media y, a su vez, modifique el perfil del montículo para que acuerde con aquel. Si se logra que el perfil de velocidades varíe lentamente en las cercanías de la sección AB, ésta se podrá aproximar mucho más a la LTC.

2) Si no fuera posible acercarse lo suficiente a la LTC como para considerar $\theta_B = \theta_{LTC}$, se deberá instrumentar un procedimiento iterativo que contemple los siguientes pasos:

a) Como hemos hecho en este trabajo, considerar válida la relación $\theta_e - \theta_B = 250 (Ca_{AB})^{1/3}$, calcular θ_B y $h(x)$ tales que cumplan todas las condiciones necesarias.

b) Calcular θ_{LTC} como $\text{tg } \theta_{LTC} = h'(-\xi_0)$, con ese valor de θ_{LTC} estimar Ca_d a través de la relación $\theta_e - \theta_{LTC} = 250 (Ca_d)^{1/3}$.

c) Manteniendo constante θ_B ingresar al programa este valor de Ca_d y obtener el nuevo perfil $h(x)$. Recordamos que los coeficientes de $h(x)$ dependen del valor de Ca_d .

d) Repetir los pasos b y c hasta que Ca_d no se modifique. Cálculos preliminares nos permiten estimar que esto ocurrirá en un número de pasos relativamente reducido.

El siguiente punto se centra en la discusión de la evolución temporal del perfil del montículo.

VI 5 3 Variación temporal de H_M y L

Como se dijo en la sección VI 4 3 y se mostró en las figuras VI 11, 12 y 15, la resolución del modelo numérico planteado permite obtener la forma del montículo y su evolución temporal. Por lo tanto, es posible analizar la variación con el tiempo de los parámetros que definen su forma y que, como se verá en la siguiente sección, influyen tanto en la disipación total de energía como en su distribución espacial.

En particular, resulta interesante realizar un estudio comparativo acerca de la evolución temporal de la longitud del montículo (L) y su altura máxima (H_M), en ambas geometrías. La figura VI 18 muestra la variación con el tiempo del primero de los parámetros. Los símbolos llenos corresponden a los valores de $L(t)$ en geometría plana circular y los vacíos a geometría cilíndrica. A su vez, los cuadrados indican el mínimo espesor de película ($h_0 = 20 \mu\text{m}$) y los círculos, el máximo ($h_0 = 100 \mu\text{m}$).

Las líneas llenas muestran el ajuste de los datos mediante leyes de potencias: $L(t) \propto L_0 t^\beta$. Se ajustaron L_0 y β en forma independiente para cada conjunto de datos y se encontró que β está comprendido en el intervalo $0.37 < \beta < 0.44$. Este resultado y la estimación de la incerteza en los valores de $L(t)$, nos indujo a ajustar todos los datos con el mismo valor de β eligiendo aquel que minimice los errores en las cuatro series al mismo tiempo. Así se obtuvo:

$$L(t)_{\text{pln fino}} = 0.12 t^{0.4}$$

$$L(t)_{\text{pln grueso}} = 0.33 t^{0.4}$$

$$L(t)_{\text{cil fino}} = 0.16 t^{0.4}$$

$$L(t)_{\text{cil grueso}} = 0.55 t^{0.4}$$

que son las funciones representadas en la figura VI 18.

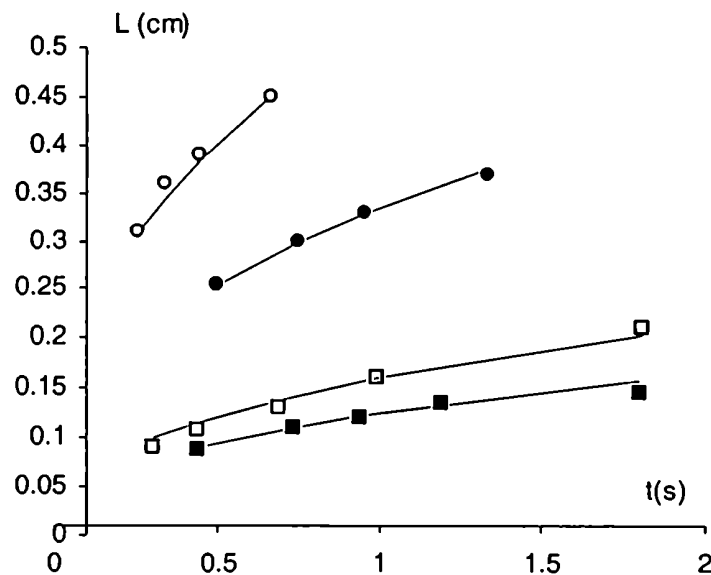


Figura VI 18: Evolución temporal de la longitud del montículo. Símbolos llenos: geometría plana circular, símbolos vacíos: geometría cilíndrica. Cuadrados: $h_0 = 20 \mu\text{m}$, círculos: $h_0 = 100 \mu\text{m}$. Líneas llenas: ajuste con la función $L(t) = L_0 t^{0.4}$.

Recordamos que en el caso de geometría cilíndrica, espesor grueso y $t = 0.26$ s, se encontraron dos valores de L (0.31 y 0.33 cm) tales que el polinomio cumple con las condiciones exigidas (Figura VI 14 b). En la figura VI 18 se grafica el promedio de esos dos valores y el ajuste se realizó con ese valor promedio. Sin embargo, si se realiza el ajuste con cada uno de los valores de L se encuentra un prefactor que dista del consignado en menos del 4%. Esto muestra que a los fines prácticos, no es relevante cuál de estos dos polinomios se elija.

El resultado más sobresaliente de la variación temporal de L mostrada en la Figura VI 18, es que el exponente no depende de la geometría y tampoco del espesor de la película (por lo menos apreciablemente).

En la figura VI 19 se presentan los resultados obtenidos para la variación de H_M con el tiempo. Los símbolos indican la misma geometría y espesor que en la figura anterior. Se procedió de idéntica manera y los mejores ajustes resultaron:

$$H_M(t)_{\text{pla fino}} = 0.008 t^{0.4}$$

$$H_M(t)_{\text{pla grueso}} = 0.022 t^{0.4}$$

$$H_M(t)_{\text{cil fino}} = 0.012 t^{0.4}$$

$$H_M(t)_{\text{cil grueso}} = 0.035 t^{0.4}$$

que son los que se muestran en la figura.

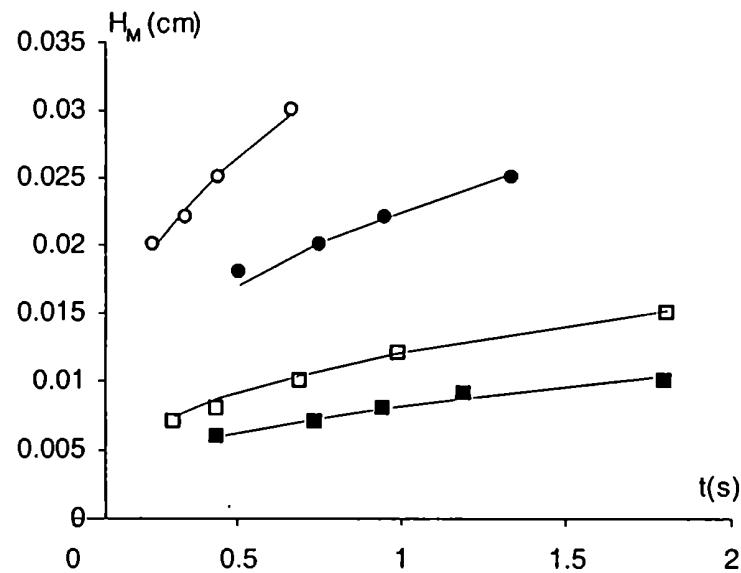


Figura VI 19: Evolución temporal de la altura máxima montículo. Símbolos llenos: geometría plana circular, símbolos vacíos: geometría cilíndrica. Cuadrados: $h_0 = 20 \mu\text{m}$, círculos: $h_0 = 100 \mu\text{m}$. Líneas llenas: ajuste con la función $H_M(t) = H_{M0} t^{0.4}$.

Nuevamente se encuentra un único exponente para todas las series de datos y además, el valor del exponente es el mismo que se obtuvo para $L(t)$.

En síntesis, L y H_M varían en el tiempo con la misma ley de potencias lo que significa que en un intervalo de tiempo dado ambos parámetros aumentan en igual porcentaje. La diferencia entre las funciones está dada sólo por el prefactor y éste refleja los siguientes aspectos de la variación de H_M y L con la geometría y el espesor de la película:

- en una geometría dada, H_M y L crecen con el espesor de la película, indicando simplemente que el montículo será mayor cuanto más gruesa sea la película.

- en un espesor dado, H_M y L crecen más rápido cuando la geometría es cilíndrica que cuando es plana circular,
- esta diferencia se acentúa cuando crece el espesor de la película.

Las dos últimas características indican que la geometría juega un papel importante en el tamaño y la forma que, a un dado tiempo, adopta el montículo que se forma en el extremo de películas de igual espesor. En la próxima sección veremos que, a su vez, el tamaño y la forma del montículo están relacionados con la disipación de energía y por lo tanto con la velocidad a la que se produce el demojado.

VI 5 4 Potencia Disipada

El modelo numérico desarrollado permite estimar la potencia disipada, PV , en el seno del volumen de control así como su evolución temporal

La figura VI 20 muestra, a modo de ejemplo, dicha evolución para una película plana del sistema 0-120 de $20\ \mu\text{m}$ de espesor ($\bullet$) y otra anular del mismo sistema y espesor ($\circ$).

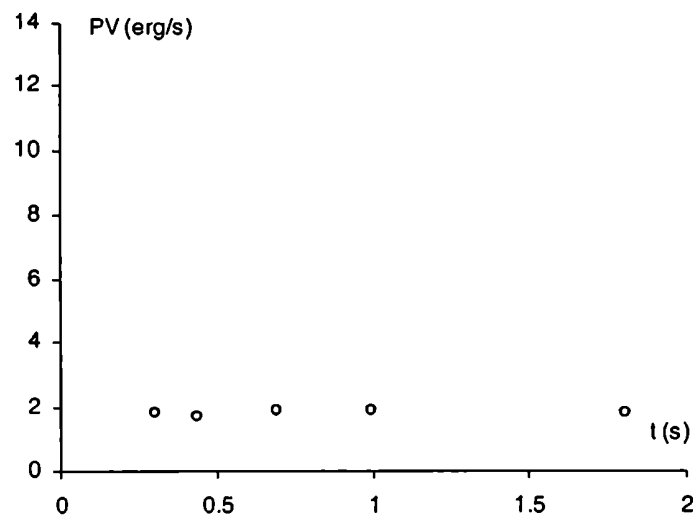


Figura VI 20: Variación con el tiempo de la potencia disipada en el montículo. Geometría plana circular: ($\bullet$), geometría cilíndrica: ($\circ$). Sistema: 0-120, $h_0 = 20\ \mu\text{m}$.

Como se ve, la potencia disipada en el interior del montículo en geometría plana crece linealmente con el tiempo mientras que en geometría cilíndrica permanece constante. Esto es así ya que la potencia disipada es proporcional a la longitud de la línea de contacto. En geometría cilíndrica, dicha longitud es constante en el tiempo y proporcional al radio del tubo mientras que en geometría plana circular es proporcional a la longitud de la zona seca la que, a su vez, varía linealmente con el tiempo.

Efectivamente, si con los datos de la figura VI 20 se calcula la potencia disipada por unidad de línea, el resultado es constante en el tiempo:

$$(PV / l_{LTC})_{cilíndrica} = PV_{cilíndrica} = (2.9 \pm 0.1) \text{ dyn/s}$$

$$(PV / l_{LTC})_{plana} = PV_{plana} = (3 \pm 0.3) \text{ dyn/s}$$

Como se ve, los valores de PV son iguales para ambas geometrías dentro del error estimado a través de la dispersión de los datos.

Estos valores son útiles para mostrar, tal como prometimos en la sección VI 5 1, que la potencia disipada en el seno del volumen de control es comparable a la disipada en la zona cercana a la LTC. Esta última se puede estimar como [10]:

$$PV_{LTC} / l_{LTC} = PV_{LTC} \cong (\mu \ln / 3 \theta) V_d^2$$

Tomando para el factor logarítmico el valor típico $\ln = 12$ [10,17,141,152], V_d igual a la obtenida con el modelo numérico para espesores pequeños en el sistema 0 - 120 y $\theta = 35^\circ$ que es el ángulo en la LTC previsto por la aproximación polinómica (ya discutimos que en realidad debe ser mayor), se tiene:

$$PV_{LTC} \cong 2 \text{ dyn/s}$$

menor que la potencia por unidad de línea que se disipa en el resto del montículo en ambas geometrías. Esto prueba que el valor de X_0 elegido cumple con la segunda condición discutida en la sección VI 5 1 y que la disipación en el seno del montículo no sólo no se puede despreciar sino que puede ser mayor que la disipación en la zona cercana a la LTC.

Volviendo a la variación de PV , vimos que para espesores pequeños su valor es constante en el tiempo e independiente de la geometría. Si se analiza su variación en el tiempo para espesores mayores se encuentra que en todos los casos es independiente del tiempo pero que sí depende de la geometría de que se trate. En lugar de mostrar esta dependencia, resulta más útil estudiar la variación con h_0 de:

$$f = PV / \mu V^2$$

f es un número adimensional al que denominamos factor de forma. En la figura VI 21 se grafica, entonces, la variación de f con h_0 para ambas geometrías. Los símbolos llenos corresponden a geometría plana circular y los vacíos, a cilíndrica. Las líneas sólo sirven de guía visual.

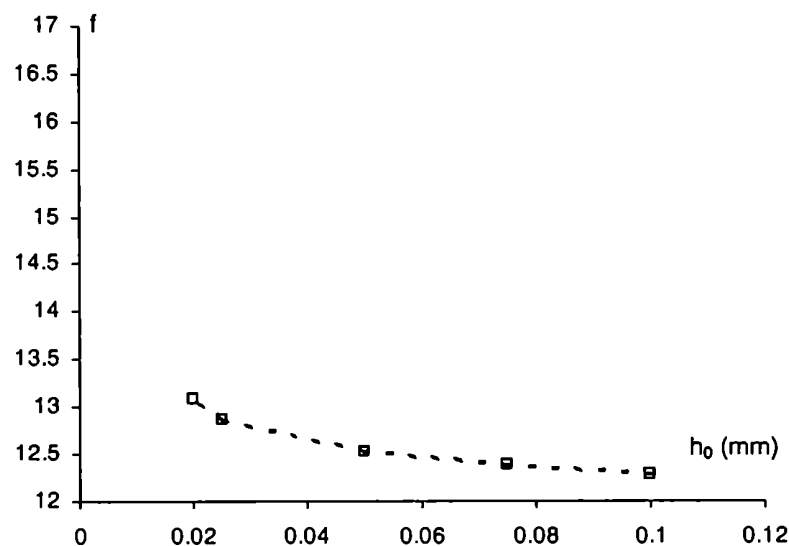


Figura VI 21: Variación del factor de forma con el espesor de la película. Círculos llenos: geometría plana circular, cuadrados vacíos: geometría cilíndrica. Sistema: 0-120. f es adimensional.

Se ve que el factor de forma en geometría plana circular es siempre mayor que en geometría cilíndrica y que no depende del espesor de la película mientras que en películas anulares, decrece con el espesor.

Este resultado pone en evidencia que el factor de forma depende de la geometría de la película que demoja a través de su espesor. Tal como lo hemos definido, el factor de forma es:

$$f = \frac{1}{l_{LTC} V^2} \int \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 dVol$$

Cualitativamente, f aumentará cuando aumente el área cruzada del montículo y disminuirá cuando aumente su altura máxima (H_M), ya que si aumenta H_M disminuirá el gradiente de velocidad en la dirección y , perpendicular a la dirección del flujo. Por otro lado, el área cruzada del montículo es proporcional a su longitud (L) y a H_M , con lo que H_M parece jugar dos roles opuestos: si crece, crecerá el área cruzada y disminuirá el gradiente de velocidad. Sin embargo, como f es proporcional al cuadrado del gradiente de velocidad, es claro que un aumento de H_M producirá la disminución de f mientras que un aumento de L hará que f disminuya.

En la sección anterior hemos mostrado que tanto L como H_M crecen más rápidamente con h_0 en geometría cilíndrica que en plana por lo que se debe analizar la influencia de ambos por separado.

La figura VI 22 muestra un ejemplo de la forma en que se distribuye la potencia disipada dentro del montículo para dos montículos correspondientes a películas de espesor grande ($100 \mu m$), a tiempos similares ($\approx 0.7s$) y en geometría plana (figura a) y cilíndrica (figura b). Se grafican la potencia disipada hasta un punto de coordenada x en función de x (línea negra), el perfil del montículo (línea roja) y el perfil de velocidad media (línea azul), adimensionalizados con el valor de la disipación total, la primera y con sus valores máximos los otros.

Nótese que la línea negra representa exactamente la variación con x del factor de forma “acumulado” y normalizado con el factor de forma total.

La figura muestra con claridad que, aunque la longitud total de los dos montículos es muy distinta, $L_{plana} = 0.25 \text{ cm}$ y $L_{cilíndrica} = 0.44 \text{ cm}$, en ambos casos la potencia acumulada llega al 95% de su valor total para un x muy similar que hemos llamado x_{ef} y que se señala en la figura con líneas punteadas: $x_{ef, plana} = 0.15 \text{ cm}$, $x_{ef, cilíndrica} = 0.14$. Esto es así debido a que en geometría plana la velocidad media (línea azul) decae más lentamente que en geometría cilíndrica presentando valores significativos hasta x/L muy superiores.

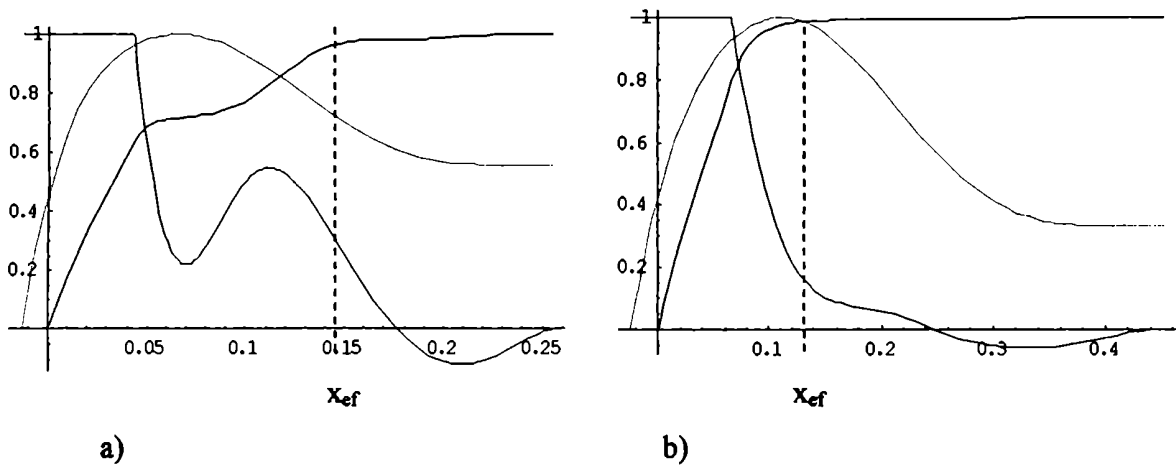


Figura VI 21: Línea negra: potencia disipada hasta un punto x normalizada con la potencia disipada hasta L , línea roja: perfil del montículo, línea azul: perfil de velocidad media, ambos normalizados con sus valores máximos, línea punteada: posición de x_{ef} a) geometría plana, b) geometría cilíndrica. Sistema 0-120, $h_0 = 100 \mu\text{m}$, $t = 0.7 \text{ s}$.

Dicho en otras palabras, en ambas geometrías el 95% de la potencia total se disipa entre $x = 0$ y $x = x_{ef}$. La zona con $x_{ef} < x < L$, que es la “cola” del montículo, prácticamente no contribuye a la disipación ya que la velocidad para $x > x_{ef}$ es muy cercana a cero. Cuando el espesor es grande, el montículo es más largo en una película anular que en una plana porque la cola creció más pero la longitud efectiva de disipación, x_{ef} , es la misma.

En síntesis, hemos mostrado que el parámetro determinante para la variación del factor de forma f , no es L sino la longitud efectiva de disipación, x_{ef} . En consecuencia, aunque L crece más con h_0 en geometría cilíndrica que en plana, como x_{ef} , no varía con la geometría, el factor de forma tampoco crecerá con L y sólo disminuirá con el crecimiento de H_M .

Por último, mostraremos que el hecho de que H_M crezca más con h_0 en geometría cilíndrica que en plana, está directamente relacionado con la diferente distribución de presiones en el interior del montículo que se obtiene en cada geometría.

La presión en el seno del líquido es proporcional a la curvatura total de la interfase y como hemos dicho en la sección VI 4 3, no es evidente cuál es el efecto de la curvatura adicional que impone el tubo en geometría cilíndrica ni cómo varía este efecto con el espesor de la película.

Los resultados numéricos muestran que para espesores finos la distribución de presión en ambas geometrías es tal como se ve en la figura VI 23. Allí se grafica con líneas negras la presión el seno del líquido en mdyn/cm^2 y referida a la presión atmosférica, p_0 , y con líneas rojas, el perfil del montículo. Se trata de dos montículos del sistema 0-120 y $h_0 = 20 \mu\text{m}$, la figura a) corresponde a geometría plana y la b) a cilíndrica.

Se ve que en ambos casos la presión es positiva (mayor que p_0) y disminuye con x desde $x = 0$ hasta hacerse cero en el punto de inflexión del perfil del montículo, luego se hace negativa, pasa por un mínimo en $x = x_{p \text{ mín}}$, marcado en la figura con líneas punteadas, y vuelve a aumentar. En geometría plana se hace nuevamente cero en $x = L$ ya que allí la curvatura total de la interfase es cero mientras que en geometría cilíndrica alcanza el valor dado por la curvatura total del perfil en ese punto que es la curvatura azimuthal: $C_2(L) = -(a - h_0)^{-1} \cong a^{-1}$ ya que $a = 1\text{mm} \gg h_0 = 20 \mu\text{m}$. Como dijimos en la sección VI 2 2, existe un mínimo de presión y hacia esa sección del montículo converge líquido desde ambos lados (para $x < x_{p \text{ mín}}$ la velocidad media es positiva y a partir de $x_{p \text{ mín}}$ y hasta L es negativa).

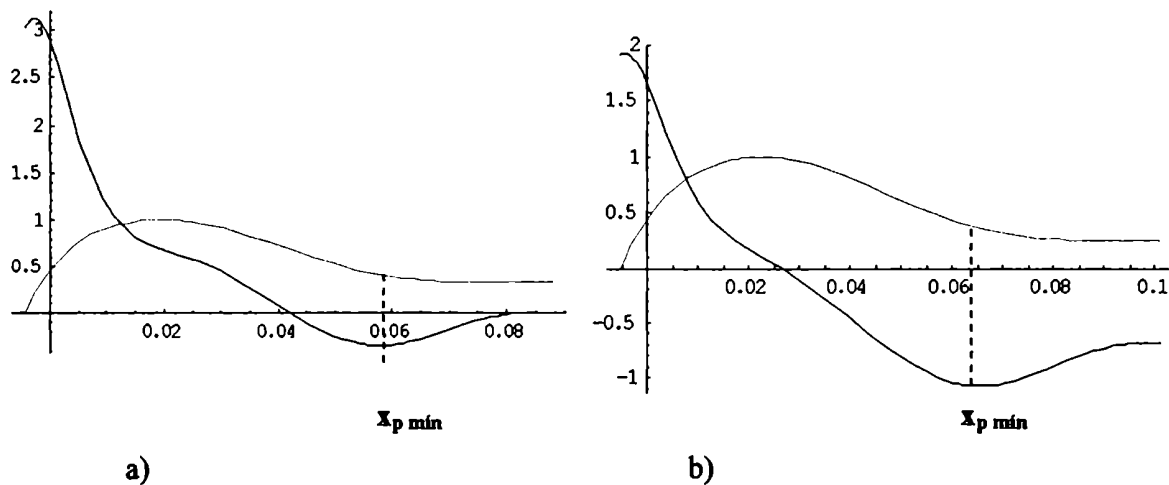


Figura VI 23: Línea negra: presión en mdyn/cm^2 en el seno del líquido referida a la presión atmosférica p_0 , línea roja: perfil del montículo, línea punteada: posición del mínimo de presión. a) geometría plana, b) geometría cilíndrica. Sistema 0-120, $h_0 = 20 \mu\text{m}$.

Para espesores gruesos en cambio, la distribución de presiones es totalmente distinta tal como se ve en las figura VI 24 a y b, en las que nuevamente las líneas negras indican la presión el seno del líquido en mdyn/cm^2 , y las rojas, el perfil del montículo.

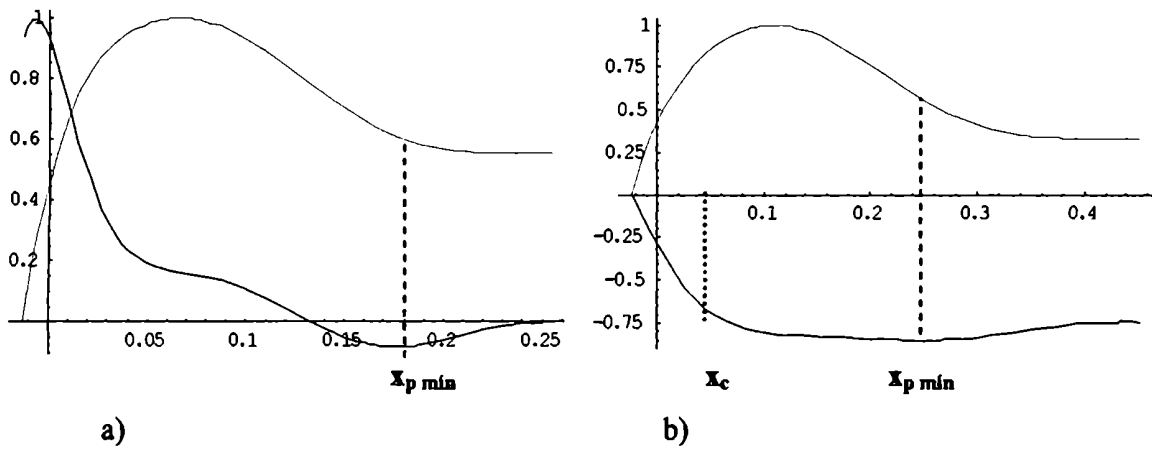


Figura VI 24: Línea negra: presión en mdyn/cm^2 en el seno del líquido referida a la presión atmosférica p_0 , línea roja: perfil del montículo, línea punteada: posición del mínimo de presión. a) geometría plana, b) geometría cilíndrica. Sistema 0-120, $h_0 = 100 \mu\text{m}$.

En este caso, en geometría plana (figura VI 24 a) la presión es cualitativamente muy similar a la que se mostró en la figura VI 23 mientras que en cilíndrica (figura VI 24 b) es negativa (menor que p_0) para todo x . Esto es así debido a que para espesores gruesos la curvatura azimutal del perfil ($C_2 < 0$) es mayor que la curvatura en el plano del papel ($C_1 > 0$) para todo x . La presión disminuye desde $x = 0$ hasta un valor de $x = x_c$ algo menor que X_M , indicado en la figura con línea de puntos gruesa, con aproximadamente la misma pendiente que en geometría plana. A partir de $x = x_c$, aunque también presenta un mínimo en $x_{p \text{ min}}$, su variación con x es mucho más suave que en geometría plana y en $x = L$ llega a un valor negativo dado que la curvatura total del perfil en ese punto: $C_2(L) = -(a - h_0)^{-1}$ con $a = 5 h_0$.

En consecuencia, hasta $x \cong X_M$ la velocidad media del líquido será del orden de la de geometría plana pero a partir de allí será mucho menor. El resultado es que el líquido se acumulará en los alrededores $x \cong X_M$ haciendo que la altura máxima del montículo H_M aumente más rápidamente.

La descripción que acabamos de realizar no es otra cosa que la manifestación en el proceso de demojado de la inestabilidad de Rayleigh que describimos en el capítulo V: el montículo es una perturbación en el espesor de la película y por lo tanto, en geometría cilíndrica, se amplifica por efecto de la curvatura azimutal.

En síntesis, el modelo desarrollado nos ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- la potencia disipada en el seno del montículo por unidad de longitud de la línea de contacto, PV , no es despreciable comparada con la disipación en la zona cercana a la línea de contacto.
- PV depende de dos factores: uno geométrico o de forma y otro proporcional al cuadrado de la velocidad a la que se mueve la línea de contacto que es constante en el tiempo.
- PV debe permanecer aproximadamente constante en el tiempo por lo que tampoco el factor de forma puede variar con t .
- El factor de forma no depende del espesor en geometría plana mientras que en cilíndrica disminuye con h_0 debido a la diferente distribución de presión provocada por la creciente influencia de la curvatura azimutal a medida que h_0 aumenta.

Finalmente, el modelo desarrollado nos permite afirmar que la geometría influye en la distribución de la disipación de energía. Por lo tanto, es natural que la variación de la velocidad de demojado con el espesor de la película no sea la misma en ambas geometrías.

Conclusiones

El objetivo planteado para este trabajo fue el estudio experimental de la dinámica de demojado en películas líquidas extendidas sobre superficies planas y sobre la pared interior de tubos capilares. Entendemos que dicho objetivo ha sido cumplido satisfactoriamente.

Se diseñaron dispositivos y desarrollaron técnicas experimentales en gran parte originales que demostraron ser al mismo tiempo que simples, eficientes y versátiles.

El sólido y los líquidos utilizados fueron elegidos con el fin de explorar rangos de los parámetros fisicoquímicos no investigados previamente: valores grandes del ángulo de contacto estático y fuerte interacción sólido – líquido

En primer lugar se determinó en ambas geometrías, el valor de los ángulos estático de avance y de retroceso de todos los sistemas y se midió la variación del ángulo de contacto dinámico con la velocidad de la interfase, en meniscos esféricos en el interior de un tubo capilar. Los resultados nos permitieron mostrar que, dadas las características de los sistemas elegidos, el movimiento de la línea de triple contacto es mejor descrita por un modelo de tipo molecular (Blake) que por uno de tipo hidrodinámico (Cox, de Gennes). Así concluimos que en las cercanías de la línea de triple contacto, los eventos moleculares de adsorción-desorción son tanto o más importantes que la disipación viscosa.

Posteriormente se realizaron experiencias de demojado de películas líquidas, planas y anulares, cuyos resultados centrales muestran que:

En ambas geometrías y para todos los sistemas estudiados, la velocidad de demojado se mantiene constante con el tiempo, a lo largo de una experiencia. El movimiento en la película se localiza en la zona cercana a la línea de triple contacto en la que se forma un montículo que crece de tamaño conforme avanza, nutriéndose de la película líquida. En el resto de la película no hay flujo salvo en el caso de películas anulares de espesores mayores que 0.1 veces el radio del capilar en las que se manifiesta la inestabilidad de Rayleigh, fenómeno que compite con el de demojado.

En geometría plana la velocidad de demojado de la película líquida disminuye con su espesor debido a los efectos gravitatorios, encontrándose dos comportamientos diferentes en tal dependencia de acuerdo a si la energía superficial se disipa (régimen viscoso) o se convierte en energía cinética (régimen inercial). Los números adimensionales definidos: Re y RL permiten predecir en cuál de estos dos regímenes se desarrolla el demojado. En los casos estudiados se observa que el demojado de películas de soluciones acuosas de glicerol y de dietilenglicol sobre planchas de PVC y en presencia de aire, está gobernado por los efectos viscosos mientras que en el de películas de agua predominan los efectos inerciales.

Para el régimen viscoso, la velocidad de demojado tiende a un valor constante para espesores finos. Ca_{d0} (número capilar para espesores finos) y $h_{c\ exp}$ (espesor máximo para el cual la película demoja) resultan parámetros adecuados para obtener una curva universal de la variación del número capilar de demojado, Ca_d , con el espesor de la película. Dicha variación experimental responde adecuadamente a la predicción teórica.

El modelo molecular de Blake describe cualitativamente bien la variación de Ca_{d0} con el ángulo de contacto estático para los sistemas estudiados en este trabajo mientras que el modelo hidrodinámico de Brochard y de Gennes hace lo propio con resultados previos. Esta aparente contradicción se explica a partir de la diferente influencia relativa de la disipación molecular y la viscosa en las cercanías de la línea de triple contacto.

Para el régimen inercial, tanto los resultados presentados en este trabajo como en un trabajo previo, son cualitativamente bien descritos por la ley que surge de despreciar el término viscoso en la ecuación de balance de fuerzas.

En geometría cilíndrica confinada (película extendida en la pared interior de tubos capilares), el espesor de la película juega un rol importante en la dinámica del proceso. A diferencia de lo que ocurre en películas planas, en películas anulares la velocidad de demojado crece a medida que el espesor de la película aumenta. Esto ocurre para películas con espesor $h < a/10$ donde a es el radio del tubo; a partir de ese valor la velocidad de demojado permanece constante con el espesor. También en esta geometría el número capilar de demojado resulta la variable adecuada para obtener una variación universal con el espesor de la película.

Se estimó teóricamente que cuando $h \cong a/10$ comienza a predominar la inestabilidad de Rayleigh, propia de la simetría cilíndrica, sobre los fenómenos superficiales, encargados de desarrollar el proceso de demojado. Se sugiere que, al inducir flujo a lo largo de toda la película, es la inestabilidad de Rayleigh la responsable del cambio en la variación de Ca_d con h .

En esta geometría se investigaron también sistemas líquido – líquido en los que la película líquida se retrae en contacto con otro líquido inmiscible. Se varió el cociente entre las viscosidades de ambos líquidos entre 10^{-6} y 10^3 y se encontró que, a espesores iguales, el número capilar se reduce levemente respecto del valor que toma cuando el demojado se realiza en contacto con aire. La relación entre el factor de reducción y las velocidades concuerda con lo estimado por un modelo semiempírico previo.

Se generalizó para geometría anular una aproximación teórica previa y se demostró que la fuerza capilar que impulsa la retracción de la película, crece con el cuadrado del espesor de ésta. Sin embargo, al no contar con una expresión analítica realista de la fuerza de disipación viscosa, esta dependencia no permite predecir la variación de Ca_d con h encontrada experimentalmente. Efectivamente, el modelo hidrodinámico de de Gennes y Brochard se basa en que durante el demojado, la disipación de energía se produce sólo en la cuña cercana a la LTC y en la zona en que el montículo se une a la película con lo que la fuerza viscosa no depende del espesor de la película.

Finalmente, partiendo de la hipótesis de que la disipación en el seno montículo no es despreciable comparada con la que se produce en las cercanías de la LTC, se desarrolló un modelo numérico aproximando el perfil del montículo por un polinomio de grado 8 al que se le impone conservación de energía y condiciones adicionales sobre el perfil de velocidad obtenido. El modelo da como resultado la velocidad de demojado en función del espesor de la película, en ambas geometrías.

El resultado más importante del modelo desarrollado es que reproduce la tendencia de los datos experimentales: en geometría plana el número capilar de demojado se mantiene constante con el espesor de la película mientras que en geometría cilíndrica, aumenta.

El otro aporte significativo del modelo numérico es que permite echar luz sobre el complejo mecanismo por el cual en películas anulares, la velocidad de demojado aumenta con el espesor:

- la potencia disipada en el seno del montículo por unidad de longitud de la línea de contacto, PV , no es despreciable comparada con la disipación en la zona cercana a la línea de contacto.
- PV depende de dos factores: uno geométrico o de forma y otro proporcional a la velocidad a la que se mueve la línea de contacto que es constante en el tiempo.
- PV permanece aproximadamente constante en el tiempo por lo que tampoco el factor de forma varía con t .
- El factor de forma no depende del espesor en geometría plana mientras que en cilíndrica disminuye con h debido a la diferente distribución de presión provocada por la creciente influencia de la curvatura azimutal a medida que h aumenta.

Sin embargo, el modelo debe ser mejorado para acordar no sólo con la tendencia de los datos experimentales sino también con sus valores y esta es una de las perspectivas inmediatas de este trabajo, cuyos primeros pasos se han descrito en el capítulo VI.

Quedan también abiertas otras líneas de investigación complementarias de lo aquí presentado entre las que mencionamos:

El diseño de una técnica experimental que permita la visualización del montículo en películas anulares y a distintos tiempos. Así se validarían los perfiles obtenidos con el modelo numérico y los resultados que de allí se desprenden (crecimientos de L y H_M con el tiempo, determinación del ángulo dinámico, etc.). Estas mediciones también serían muy importantes para mostrar si el modelo de Blake ajusta realmente las velocidades de demojado en geometría cilíndrica.

Investigar la influencia del radio del tubo capilar en la variación de la velocidad de demojado con el espesor de la película. Este punto es interesante ya que con el valor del radio del tubo utilizado en este trabajo la velocidad de demojado en geometría cilíndrica en uno de los sistemas estudiados no tiende a la de geometría plana cuando $h/a \rightarrow 0$. Esto se debe a que la curvatura que el tubo impone a la interfase no es despreciable pero es de esperar que si se

aumenta el valor del radio estas dos velocidades tiendan a acercarse. Es decir, es probable que Ca_d no varíe únicamente con h/a sino también con a en forma independiente.

La realización de experiencias de demojado en geometrías alternativas: celda de Hele Shaw y películas sobre fibras, para confirmar si el aumento de la velocidad de demojado con el espesor encontrado en películas anulares en el interior de tubos capilares se debe totalmente a la curvatura azimutal o si existe además, alguna influencia del confinamiento producido en el interior del tubo.

Utilizar sistemas experimentales en los cuales las propiedades fisicoquímicas sean tales que $\Delta G_s < \Delta G_v$ y verificar si, como aquí se sugiere, el modelo hidrodinámico propuesto por de Gennes y Brochard resulta más apropiado que el molecular de Blake.

Analizar cuantitativamente el efecto de la superposición de la inestabilidad de Rayleigh al proceso de demojado y demostrar que es la responsable del cambio de tendencia en la variación del número capilar con el espesor de una película anular.

Bibliografía

- [1] - J. W. Gibbs, Trans. Connecticut Acad., 3, 108, 1875.
- [2] - Israelachvili, "Intermolecular and surface forces", Cap. 11, Academic Press Limited, 1991.
- [3] - Israelachvili, "Intermolecular and surface forces", Cap. 11, Academic Press Limited, 1991 - Tabla 11.4
- [4] - Fowkes, Ind. Eng. Chem. 56 (12), 40-52, 1964.
- [5] - Good, Elbing Ind. Eng. Chem., 62 (3), 54-78, 1970.
- [6] - Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", Wiley-Interscience Publication, N.Y., 1976.
- [7] - Laplace, "Traité de Mécanique Céleste", reimpresión "Oeuvres Complètes de Laplace", Vol. 4, p. 349, Paris, Gautier-Villard, 1980
- [8] - W. Kooper, W. Nuttal, J. Agr. Sci., 7, 219, 1975.
- [9] - See, Zisman, Advances in Chemistry, 43, ACS, Washington D. C., 1964.
- [10] - P. G. G. De Gennes, Rev. Mod. Phys., 57, 827, 1985.
- [11] - Young, Phil. Trans. R. Soc., 95, 65, 1805.
- [12] - P. G. De Gennes, F. Brochard, D. Quere, "Gouttes, bulles, perles et ondes", Cap. 4, Edition Belin, 2002.
- [13] - A. M. Cazabat, Contemp. Phys., 28, 4, 347, 1987.
- [14] - G. Reiter, Phys. Rev. Lett., 68, 75, 1992.
- [15] - G. Reiter, Langmuir, 9, 1344, 1994.
- [16] - S. Villette-Asnacios, Ph D. Thesis, Université Paris VI, Francia, 1996.
- [17] - Redon, C., Brochard-Wyart, F. and Rondelez, F., Phys. Rev. Lett. 66, 715-718, 1992.
- [18] - J. Daillant, Ph. D. Thesis, Université Paris-Sud, Orsay, Francia, 1985.
- [19] - Sajiv, J. Am. Chem. Soc., 102, 92, 1980.
- [20] - J. B. Broszka, Ph. D. Thesis, Université Paris VI, 1993.
- [21] - R. N. Wenzel, J. Phys. Colloid Chem., 53, 1466, 1949.
- [22] - A. B. Cassie, Discuss. Faraday Soc., 3, 11, 1948.
- [23] - R. Shuttleworth, G. L. Bailey, Discuss. Faraday Soc., 3, 16, 1948.
- [24] - R. J. Good, J. Am. Chem. Soc., 74, 5041, 1952.

- [25] - J.D. Eick, R. J. Good, A. W. Newmann, J. Colloid Interface Sci., 53, 235, 1975.
- [26] - S. Baxter , A. B. D. Cassie, J. Textil Inst., 36, 67, 1945.
- [27] - A. B. D. Cassie, S. Baxter, Trans. Far. Soc., 40, 546, 1944.
- [28] - R. H. Dettre, R. E. Johnson, Advances in Chemistry, 43, 112, 1964.
- [29] - R. H. Dettre, R. E. Johnson, Symp. Contact Angle, Bristol, 1966.
- [30] - J. Drelich, J. D. Miller, J. Coll. Interf. Sci., 164, 252, 1994.
- [31] - A. Marmur, Adv. Coll. Interf. Sci., 50, 121, 1994.
- [32] - E. Bayralmi, S. Mason, Can. J. Chem., 59, 1962, 1981.
- [33] - T. D. Blake, M. J. Haynes, J. Colloid Interface Sci., 30, 421, 1969.
- [34] - J. M. Di Meglio, D. Quéré, Europhys. Lett., 11, 163, 1990.
- [35] - W. S. Vesselovsky, W. N. Pertzov, J.Phys. Chem.U.S.S.R., 8, 5, 1936.
- [36] - W. J. Herzberg, and J. E. Marian, J. Colloid Interface Sci., 33, 161, 1970.
- [37] - A. B. Ponter and A. P. Boyes, Can J. Chem , 50, 2419, 1972.
- [38] - A. P. Boyes and A. B. Ponter, J.Chem. Eng. Jpn., 7, 314, 1974.
- [39] - R. J. Good and M. N. Koo, J.Colloid Interface. Sci., 71, 283, 1979.
- [40] - A.B. Ponter, and M. Yekta-Fard, J. Colloid Polym. Sci., 263, 673, 1985.
- [41] - J. Gaydos, and A.W. Neumann, J. Colloid Interface. Sci., 120, 76, 1987.
- [42] - M. Yekta-Fard and A. B. Ponter, J. Colloid Interface. Sci., 126, 134, 1988.
- [43] - D. Li, and a.W. Neumann, Colloids Surf., 43, 307, 1990.
- [44] - J. A. Wallace adn S. Schurch, Colloids Surf., 43 207, 1990.
- [45] - D. Li, F. Y. H. Lin and A.W. Neumann, J. Colloid Interface. Sci., 142, 224, 1991.
- [46] - J. Drelich, and J. D. Miller, Part. Sci. Techol., 10, 1, 1992.
- [47] - J. Drelich, and J. D. Miller, Colloids Surf., 69,35, 1992.
- [48] - J. Drelich, J. D. Miller, and J. Hupka, J.Colloid Interface. Sci., 155, 379, 1993.
- [49] - B. A. Pethica, Rep. Prog. Appl. Chem., 46, 14, 1961.
- [50] - B. A. Pethica, J. Colloid Interface Sci., 62, 67, 1977.
- [51] - L. Boruvka and A. W. Neumann, J. Chem Phys., 66, 5464, 1977.
- [52] - C. A. Miller and E. Ruckenstein, J. Colloid Interface Sci., 48, 368, 1974.
- [53] - E. Ruckenstein and P.S. Lee, Surface Sci., 52, 298, 1975.
- [54] - G. J. Jameson and M. C. G. del Cerro, J. Chem. Soc. Faraday Trans., I, 72, 883, 1976.
- [55] - B. Janczuk, and T. Bialopiotrowicz, Polish J. Chem., 65, 487, 1991.

- [56] - J. Drelich, and J. D. Miller, *J. Colloid Interface Sci.*, 164, 252, 1994.
- [57] - J. Mingins, and A. Scheludko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 75, 1, 1979.
- [58] - H.J. Schultze, *Physico-Chemical Processes in Flotation*, p. 163, 253, Elsevier, Oxford, 1984.
- [59] - Z.Zorin, D. Platikanov, and T. Kolarov, *Colloids Surf.*, 22, 147, 1987.
- [60] - P.A. Kralchevsky, A. D. Nikolov, and I. B. Ivanov, *J. Colloid Interface Sci.*, 112, 132, 1986.
- [61] - N. L. Gershfeld and R. J. Good, *J.Theor. Biol.*, 17, 246, 1967.
- [62] - W.D. Harkins, *J. Chem Phys.*, 5, 135, 1937.
- [63] - J. A. De Feijter, and A. Vrij, *J. Electroanal. Chem.*, 37,9, 1972.
- [64] - J. S. Rowlinson, and B. Widom, in "Molecular Theory of Capillarity" p. 240, Oxford Sci. Pub., New York, 1984.
- [65] - A. Marmur, *J. Coll. Int. Sci.*, 168, 40, 1994.
- [66] - S. Brandon, A. Marmur, *J. Coll. Int. Sci.*, 183, 351, 1996.
- [67] - A. Marmur, *J. Coll. Int. Sci.*, 186, 462, 1997.
- [68] - S. Brandon, A. Wachs, A. Marmur, *J. Coll. Int. Sci.*, 191, 110, 1997.
- [69] - J. Drelich, J. D. Miller y R. Good, *J. Coll. Int. Sci.*, 179, 37, 1996.
- [70] - G. Callegari, Tesis de Licenciatura en Cs. Físicas, Universidad de Buenos Aires, 1995.
- [71] - C. Wessel, Tesis de Licenciatura en Cs. Físicas, Universidad de Buenos Aires, 1996.
- [72] - M. Cachile, Tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires, 2000.
- [73] - C. Sykes, C. Andrieu, V. D  tappe, S. Deniau, *J. Phys. III*, 4, 775, 1994
- [74] - R. Ablett, *Phil. Mag.*, 46, 244, 1923.
- [75] - G. Inverarity, Ph.D. Thesis, Univ. Manchester, 1969.
- [76] - G. Inverarity, *Brit. Polym. J.*, 1, 254, 1969.
- [77] - A. M. Schwartz, S. B. Tejada, *J. Colloid Interface Sci.*, 38, 359, 1972.
- [78] - R. Burley, B. S. Kennedy, *Brit. Polymer J.*, 8, 140, 1976.
- [79] - R. Burley, B. S. Kennedy, *Chem.. Eng. Sci.*, 31, 901, 1976.
- [80] - G. Strom, M. Fredriksson, P. Stenius, B. Radoev, *J. Colloid Interface Sci.*, 134, 107, 1990.
- [81] - G. Strom, M. Fredriksson, P. Stenius, *J. Colloid Interface Sci.*, 134, 117, 1990.
- [82] - T. D. Blake, M. Bracke, Y. D. Shikhmurzaev, *Phys. Fluids*, 11, 8, 1995, 1999.

- [83] - L. H. Tanner, J. Phys. D, 12, 1473, 1979.
- [84] - M. Lelah, A. Marmur, J. Colloid Interface Sci., 82, 518, 1981.
- [85] - A. M. Cazabat, Contemp. Phys., 28, 347, 1987.
- [86] - J. D. Chen, J. Colloid Interface Sci., 122, 60, 1988.
- [87] - R. L. Hoffman, J. Colloid Interface Sci., 50, 228, 1975.
- [88] - A. Calvo, A. Paterson, R. Chertcoff, M. Rosen, J. P. Hulin, J. Colloid Interf. Sci., 141, 2, 1991.
- [89] - M. Fermigier, Ph. D. Thesis, Universite Paris VI, Francia, 1989.
- [90] - G. Callegari, Anales AFA, 1995.
- [91] - G. E. P Elliot, A. C. Riddiford, J. Colloid Interface Sci., 23, 389, 1967.
- [92] - V. Dussan, S. H. Davis, J. Fluid Mec., 65, 71, 1974.
- [93] - V. Dussan, E. Ramé, S. Garoff, J. Fluid Mech., 230, 97, 1991.
- [94] - J. A. Marsh, S. Garoff, V. Dussan, Phys. Rev. Lett., 70, 2778, 1993.
- [95] - Q. Chen, E. Ramé, S. Garoff, Phys. Fluids, 7, 2631, 1995.
- [96] - C. Shen, D. Ruth, Phys. of Fluids, 10, 4, 789, 1998.
- [97] - J. B. Cain, D. W. Francis, R. D. Venter, A. W. Newman, J. Colloid Interface Sci., 94, 123, 1983.
- [98] - C. Huh, L. E. Scriven, J. Colloid Inteface Sci., 35, 85, 1971.
- [99] - L M Hocking, A D Rivers, J. Fluid Mech., 121, 425, 1982
- [100] - R G Cox, J. Fluid Mech., 168, 169, 1986
- [101] - V. Dussan, J. Fluid Mech., 77, 665, 1976.
- [102] - V. Dussan, Ann. Rev. Fluid Mech., 11, 371, 1979.
- [103] - L. M. Hocking, J. Fluid Mech., 76, 801, 1976.
- [104] - L. M. Hocking, J. Fluid Mech., 79, 209, 1977.
- [105] - C. Huh, S. G. Mason, J. Fluid Mech., 81, 401, 1977.
- [106] - H. P. Greenspan, J. Fluid Mech., 84, 125, 1978.
- [107] - S. Levine, J. Lowndes, E. J. Watson, G. Neale, J. Colloid Interface Sci., 73, 136, 1980.
- [108] - J. Lowndes, J. Fluid Mech., 101, 631, 1980.
- [109] - L. M. Hocking, Quart. J. Mech. Appl. Math., 34, 37, 1981.
- [110] - H. P. Greenspan, B. M. Mc Cay, Stud. Appl. Math., 64, 95, 1981.
- [111] - P. Neogi, C. A. Miller, J. Colloid Interface Sci., 92, 338, 1983.

- [112] - P. Bach, O. Hassager, J. Fluid Mech., 152, 173, 1985.
- [113] - P. A. Durbin, J. Fluid Mech., 197, 157, 1988.
- [114] - P. J. Haley, M. J. Miksis, J. Fluid Mech., 223, 57, 1991.
- [115] - Tilton, Chem. Eng. Sci., 43, 1371, 1988.
- [116] - D. M. Tolstoi, Dokl. Acad. Nauk., SSSR 85, 1089, 1952.
- [117] - E. Ruckenstein, C. S. Dunn, J. Colloid Interface Sci., 59, 135, 1977.
- [118] - E. Ruckenstein, P. Rajora, J. Colloid Interface Sci., 96, 488, 1983.
- [119] - P. Neogi, C. A. Miller, J. Colloid Interface Sci., 86, 525, 1982.
- [120] - B. V. Paranjape, R. E. Robson, Phys. Chem. Liq., 21, 147, 1990.
- [121] - E. Ruckenstein, Langmuir, 8, 3038, 1992.
- [122] - E. Ruckenstein, J. Colloid Interface Sci., 170, 284, 1995.
- [123] - J. Koplik, J. Banavar, J. Willemsen, Phys. Rev. Lett., 60, 1282, 1988.
- [124] - P. Thompson, M. Robbins, Phys. Rev. Lett., 63, 766, 1989.
- [125] - R. J. Hansen, T. Y. Toong, J. Colloid Interface Sci., 37, 196, 1971.
- [126] - C. G. Ngan, V. Dussan, J. Fluid Mech., 209, 191, 1989
- [127] - Y. D. Shikhmurzaev, Int. J. Multiphase Flow, 19, 589, 1993
- [128] - Y. D. Shikhmurzaev, J. Fluid Mech, 334, 211, 1997
- [129] - Y.D. Shikhmurzaev, Phys. Fluids, 9, 266, 1997
- [130] - Y. D. Shikhmurzaev, Fluid Dyn. Res., 13, 45, 1994
- [131] - Y. D. Shikhmurzaev, AIChE. J., 42, 601, 1996
- [132] - Y. D. Shikhmurzaev, J. Fluid Mech., 359,313, 1998
- [133] - G. Yarnold, B. Mason, Proc. Phys. Soc. (London), B 62, 121, 125, 1949.
- [134] - T. D. Blake, K. J. Ruschak, Nature 282, 489, 1979.
- [135] - Blake, Wettability, Berg (Ed.), Ch. 5, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [136] - T. D. Blake, Aiche International Symposium on the mechanics of thin film coating, New Orleans, "Wetting kinetics: how do lines moves?", 1988.
- [137] - M. R. Buhaenko, R. M. Richardson, Thin Solid Films, 159, 231, 1988.
- [138] - S Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, "The theory of rate processes", Mc Graw Hills, New York, 1941.
- [139] - E. Guyon, J. P. Hulin, L. Petit, "Hydrodynamique Physique", Savoirs actuels, Editiones du CNRS, 1991.
- [140] - F. Varela López, Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, 2000.

- [141] - C. Andrieu, C. Sykes, C. and Brochard, F., *J. Adhesion* **58**, 15-24, 1996.
- [142] - F. Brochard, E. Raphael, L. Vovelle, *C. R. Acad. Sci., Paris* **321**, 367, 1995.
- [143] - F. Brochard, P. Martin, C. Redon, *Langmuir*, **9**, 3682, 1993.
- [144] - Martin, P., Buguin, A. and Brochard-Wyart, F., *Europhys. Lett.* **28**, 421-26, 1994.
- [145] - L. Bacri, G. Debregeas, F. Brochard, *Langmuir*, **12**, 6708, 1996.
- [146] - Buguin, Vovelle, Brochard, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1183, 1999.
- [147] - G. Debregeas, P. Martin, F. Brochard, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3886, 1995.
- [148] - F. Debregeas, Ph. D. Thesis, Université Paris VI, 1998.
- [149] - G. I. Taylor y E. Michel, *J. Fluid Mechanics*, **58**, 625, 1973.
- [150] - A. Sharma, E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **137**, 443, 1990.
- [151] - C. Andrieu, C. Sykes, F. Brochard, *Langmuir*, **10**, 2077, 1994.
- [152] - F. Brochard, P. G. De Gennes, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **39**, 1, 1992.
- [153] - F. Brochard, C. Redon, F. Rondelez, *C. R. Acad. Sci.*, **306 II**, 1143, 1988.
- [154] - C. Andrieu, Ph. D. Thesis, Université Paris VI, Francia, 1995.
- [155] F. Fairbrother, A. Stubb, *J. Chem. Soc.*, **1**, 527-9, 1935.
- [156] G. Taylor, *J. Fluid Mech.*, **10**, 161, 1961.
- [157] L. Landau y B. Levich, *Acta Physicoch. USSR*, **17**, 42-54, 1942.
- [158] B. Derjaguin, *Acta Physicoch. USSR*, **20**, 349-352, 1943.
- [159] F. P. Bretherton, *J. Fluid Mech.*, **10**, 166-188, 1961.
- [160] J. D. Chen, *J. Coll. Int. Sci.*, **109**, 341-349, 1986.
- [161] G. Teletzke, H. Davis, L. Scriven, *Revue Phys. Appl.*, **23**, 989-1007, 1988.
- [162] C. W. Park, G. M. Homsy, *J. Fluid Mech.*, **139**, 291-308, 1984.
- [163] D. A. Reinelt, P. G. Saffman, *SIAM J. Sci. Stat. Computation*, **6**, 3, 542-561, 1985.
- [164] A. De Ryck, D. Queré, *Comptes Rendu de l'Academie des Sciences Paris II*, **317**, 891-7, 1993.
- [165] A. De Ryck, D. Queré, *J. Fluid Mech.*, **311**, 219-37, 1996.
- [166] A. Koulago, V. Shkadov, A. De Ryck, D. Queré, *Phys. Fluids*, **7**, 6, 1995.1995.
- [167] D. Queré, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **31**, 347, 1999.
- [168] - S. Rebouillat, B. Stefferino, B. Lettelier, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 15-24, 1999.
- [169] - S. Rebouillat, B. Steffenino, B. Salvador, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 3953-66, 2002
- [170] - Cachile M., Chertcoff R., Calvo A., Rosen M., Hulin J. P., Cazabat A. M., *J. Coll. Interf. Sci.*, **182**, 483, 1996.

- [171] - J. Plateau, *Statique expérimentale et theorique des liquides soumis aux seules forces moleculaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1873.
- [172] - Lord Rayleigh, *Scientifique Papers*, Cambridge University Press, Cambridge, 1899.
- [173] - R. W. Aul, W. L. Olbrich, *J. Fluid Mech.* 215,585, 1990.
- [174] - S. L. Goren, *J. Fluid Mech.*,12, 309, 1962
- [175] - H. L. Goldsmith, S. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.* 18, 237, 1963.
- [176] - P. S. Hammond, *J. Fluid Mech*, 137, 363, 1983.
- [177] - P. A. Gaulitz, C. J. Radke, *Chem. Engn. Sci.* 43, 1457, 1988.
- [178] – F. Brochard, *J. Chem. Phys.*, 84, 8, 1986.
- [179] - F. Brochard, J. M Di Meglio, D. Quéré, *C. R. Acad. Sci.*, Paris 304, 553, 1987.
- [180] – G. Callegari, A. Calvo, J. P. Hulin, F. Brochard, *Langmuir*, 18, 12, 4795, 2002.

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento para Adriana, mi Directora de Tesis, porque durante toda mi labor junto a ella compartió sus conocimientos conmigo en interminables discusiones académicas y no tanto. Me dedicó horas en su trabajo y en

sus ocios, incluyendo el tiempo de sus vacaciones ya que ni aún en la playa junto al mar pudo deshacerse de su tesis de "demojado" y soportó lectura y correcciones de este trabajo con infinita paciencia.

Para Jean Pierre quien me enriqueció
de su ciencia sin retacear su
mento ante mis
sar de sus

con el aporte invaluable
ayuda en ningún mo_
necesidades, a pe_
múltiples ocupa_
ciones. A las
Directoras de
Medios Po_
rosos Adriana
y Marta
posibilidades

por las
que me brinda
conocimientos al mundo
experiencia de mis trabajos en Francia,

ron de abrir mis
exterior con la
la participación en el

congreso de USA y las publicaciones en el extranjero. A Delia y a Alejandra que me dieron el apoyo
inestimable de su labor desinteresada, la una en la parte administrativa y la otra, eterna colaboradora,

ofreciendo su tiempo en los momentos en que más lo necesitaba. A Ricardo un guía muy especial en el intrincado mundo de la computación y a todo el grupo de Medios Porosos, compañeros y amigos que con su presencia y su paciencia

Contribuyeron
ambiente cálido
donde el trabajo
y más fácil de
último, pero

a formar un
de camaradería
duro fue más ameno
sobrellevar. Por
no por eso menos

importante,
muy especial
que me sostuvo

en todo momento con cariño, soportando mis nervios y mis humores cambiantes.

un agradecimiento
para mi familia
y me acompañó