

TESIS DOCTORALES

ANÁLISIS DE DISTRIBUCIONES DE CARGA ESPACIAL EMITIDAS POR ATOMIZACIÓN ELECTROHIDRODINÁMICA (ELECTROSPRAY) EN VACÍO

INTRODUCCIÓN

El método de atomización electrohidrodinámica (o electrospray) es una técnica usada para la obtención de gotas submicrométricas cargadas eléctricamente. Esta técnica es de uso común en la actualidad y va en aumento por sus innumerables aplicaciones en diversos campos de la tecnología, por ejemplo, en el recubrimiento de membranas con sustancias catalíticas, en micropropulsión espacial, en encapsulado de partículas, etc.

El fundamento teórico del electrospray está basado en la emisión de carga eléctrica desde líquidos conductores bajo la acción de campos eléctricos intensos, y puede explicarse de la siguiente manera. Consideremos un líquido suficientemente conductor en el interior de un tubo capilar metálico (o *emisor*), de forma que la superficie libre del líquido esté en contacto con un aislante (aire o vacío). Aplicamos una diferencia de potencial entre el tubo y un electrodo metálico lejano (o *extractor*). Cuando esta diferencia de potencial supera un cierto valor umbral, la interfase se hace inestable y evoluciona hacia una estructura cónica llamada cono de Taylor. En estas circunstancias, el vértice del cono es fuente de emisión de un spray de pequeñas gotas cargadas que es a lo que comúnmente se le llama electrospray.

El tamaño de las gotas que forman el electrospray depende fundamentalmente de la viscosidad, la conductividad eléctrica y la tensión superficial del líquido. En particular, las gotas producidas son más pequeñas conforme aumenta la conductividad del líquido. Por esta razón, el método de atomización electrohidrodinámica adquiere interés práctico sólo en líquidos conductores.

Según como se formen las gotas, tenemos distintos modos de funcionamiento. El más conocido, por sus aplicaciones, es el modo *cone-jet* o cono-chorro (ver Fi-

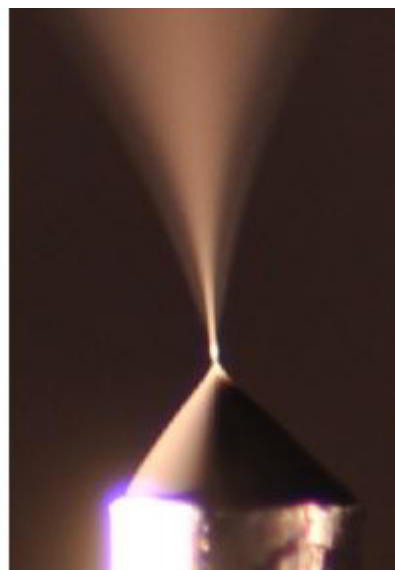


Figura 1. Cono-chorro y electrospray. De abajo a arriba, tubo capilar, cono-chorro y electrospray.

gura 1). En este modo, desde el vértice del cono se expelle un microchorro o *jet*, el cual rompe en gotas aguas abajo por inestabilidades capilares generando el spray. Son también frecuentes los modos de funcionamiento que incluyen evaporación de iones desde la interfase líquida.

Es muy importante distinguir entre electrosprays en aire (o atmosféricos) y electrosprays en vacío, puesto que sus propiedades son diferentes. En particular, en el caso de electrosprays en vacío las gotas cargadas están sometidas sólo a fuerzas electrostáticas y la inercia de las gotas es importante. Por el contrario, en el caso de electrosprays en aire, las gotas cargadas están sometidas tanto a fuerzas electrostáticas como a fuerzas de rozamiento. Las fuerzas de fricción sobre las gotas de los electrosprays atmosféricos reducen su velocidad, aumentan la importancia relativa de la repulsión entre las gotas y aumentan la anchura del haz emitido.

ANTECEDENTES

Las enormes potencialidades que ofrece la técnica de atomización electrohidrodinámica explica la cantidad de literatura disponible sobre esta cuestión, tanto desde el punto de vista experimental como desde el punto de vista teórico. A continuación citaremos algunas aporta-

ciones teóricas previas a nuestro trabajo, las cuales sirvieron de motivación para la realización del mismo.

En 1964 G. Taylor explica teóricamente la formación de conos en líquidos conductores en ausencia de carga espacial [1]. Su principal resultado es que el único campo eléctrico posible que puede existir en equilibrio con la superficie de un líquido conductor cónico es el externo a un cono de $49,29^\circ$ (llamado ángulo de Taylor).

En 1992 J. Fernández de la Mora establece un modelo euleriano, válido para sprays atmosféricos con inercia despreciable, que explica el efecto de la carga espacial sobre el ángulo del menisco [2]. En particular, su modelo predice la existencia de meniscos con ángulos inferiores al obtenido por Taylor, lo cual se observa experimentalmente.

El análisis de electrosprays atmosféricos pero con inercia significativa fue realizado por A.M. Gañán-Calvo *et al.* en 1994 usando un modelo lagrangiano [3] y por F.J. Higuera en 2012 usando un modelo euleriano [4].

En 2012 J. Fernández de la Mora sugiere la posibilidad de un modelo euleriano basado en un potencial de velocidad para electrosprays en vacío [5]. Su idea supuso el punto de partida del trabajo realizado en esta tesis.

DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El objetivo general de la tesis es el análisis teórico de electrosprays en vacío. En todo el trabajo se han asumido cinco hipótesis fundamentales:

1. Régimen estacionario.
2. Líquido conductor perfecto.
3. Electro spray monodisperso, esto es, constituido por gotas idénticas.
4. Hipótesis del continuo.
5. Electro spray axisimétrico, es decir, independencia con el ángulo azimutal.

El dominio de nuestro análisis incluye la región de carga espacial (es decir, la pequeña vecindad del vértice del cono donde los efectos de carga espacial son significativos), pero llega a distancias aún mucho menores que las dimensiones capilares. Esto trae dos consecuencias: por una parte, supone asumir que el cono líquido es infinito; y por otra, los efectos de carga espacial deben tenerse en cuenta.

En particular, nuestro estudio se ha centrado en la vaporización de iones producida desde interfases líquidas y perfectamente cónicas e inducida por un campo eléctrico externo. La Figura 2 muestra el esquema con la

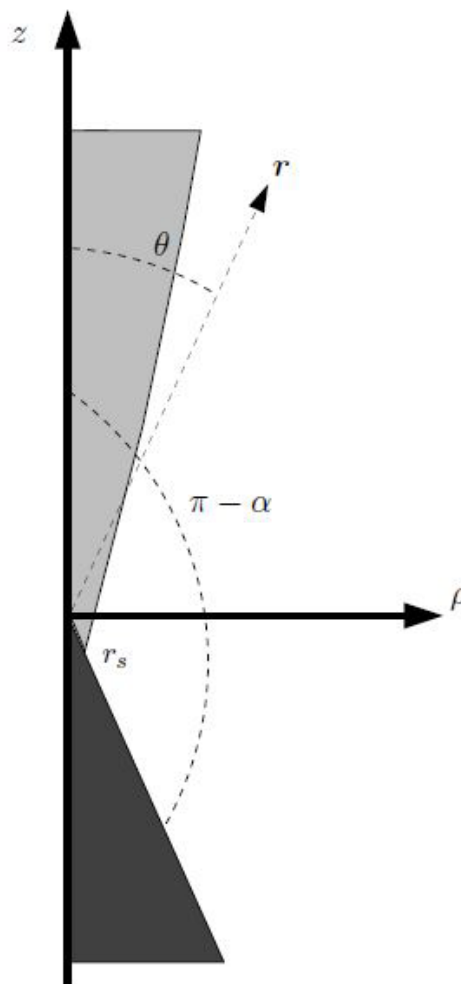


Figura 2. Geometría del problema.

geometría del problema. Se considera un cono de Taylor en vacío, con tensión superficial γ y cargado a un potencial positivo respecto al infinito, y un electro spray, el cual se emite desde una pequeña parte de la superficie lateral del cono. Se asume que las gotas tienen masa m_d y carga e (positiva) y son emitidas con velocidad nula y se supone que la corriente total emitida es I . Los objetivos particulares que se proponen en nuestro estudio son dos:

1. La descripción euleriana del electro spray.
2. El cálculo del semiángulo del cono, α , y el radio de la superficie de emisión, r_s .

METODOLOGÍA

La descripción euleriana del electro spray se hace por medio de tres campos fundamentales: la densidad numérica de gotas, n , el campo de velocidades del electro spray, \mathbf{v} , y el potencial eléctrico, ϕ , los cuales dependen de las dos coordenadas esféricas: r, θ (ver Figura 2). Las

ecuaciones fundamentales en este esquema euleriano son las bien conocidas ecuación del momento, ecuación de Gauss y ecuación de continuidad, las cuales proporcionan un sistema completo para los tres campos anteriores.

Recordando la hipótesis de conductividad infinita y que todas las gotas son emitidas con la misma velocidad, junto con la hipótesis de electro spray axisimétrico, se deduce que la velocidad del electro spray es irrotacional, es decir, deriva del gradiente de un potencial escalar de velocidad, ψ , denominado potencial de velocidad. Este resultado constituye el fundamento del Modelo Euleriano Simplificado (SEM) usado a lo largo de este trabajo. De acuerdo a este modelo, la descripción completa del sistema es posible con sólo tres campos escalares: el citado potencial de velocidad ψ , la densidad de gotas n , y el potencial eléctrico ϕ .

Teniendo en cuenta la irrotacionalidad de la velocidad, se deduce que la ecuación del momento se reduce a la ecuación de conservación de la energía. Así, las ecuaciones para los tres campos escalares ψ , n y ϕ son la citada ecuación de la energía, junto con la ecuación de Poisson y la ecuación de continuidad. Dichas ecuaciones deben considerarse en la región externa al cono y deben acompañarse de las correspondientes condiciones de contorno y de regularidad en el eje de simetría.

Las condiciones de contorno se fijan sobre la propia superficie del cono y en el infinito. Sobre la superficie del cono se prescribe la condición de equipotencialidad del potencial eléctrico ϕ (recordar la hipótesis de conductor perfecto), la condición de equipotencialidad del potencial de velocidad ψ y la condición de equilibrio mecánico (la cual expresa el balance exacto entre los esfuerzos eléctricos normales a la interfase y la presión capilar). Por otra parte, lejos del vértice se asume la ley de Taylor para el potencial eléctrico, esto es, ϕ sigue la ley $r^{1/2}$ en ausencia de carga espacial.

Una vez resuelto el problema matemático anterior obtenemos los tres campos escalares ψ , n y ϕ , y con ello la descripción euleriana del electro spray. Ello permite, a su vez, el análisis de la distribución espacial de la carga eléctrica emitida de acuerdo al presente SEM, lo cual es el objetivo fundamental de nuestro trabajo.

A pesar de la aparente simplicidad que consiste en describir el sistema por medio de sólo tres campos escalares, el problema ofrece dos dificultades de índole matemático. En primer lugar, el citado sistema de ecuaciones en derivadas parciales no es susceptible de ser

resuelto de manera analítica, ya que incluye ecuaciones no lineales, lo que implica que la resolución matemática del sistema de ecuaciones debe realizarse numéricamente. En segundo lugar, dado que la velocidad de emisión es cero y se emite corriente eléctrica, la densidad numérica de gotas n debe tender a infinito sobre la superficie de emisión (y, en particular, en el vértice del cono). Esto impide iniciar la integración numérica del problema a menos que resolvamos antes dicha singularidad.

Lo anterior motiva que el problema matemático deba resolverse en dos partes. En primer lugar, debemos resolver analíticamente la singularidad que presenta la densidad numérica n sobre la superficie de emisión, lo que permitirá, en particular, obtener la forma asintótica de la solución cerca del vértice (esta parte del problema se denomina *parte singular*). Una vez resuelta la singularidad, procederemos a resolver numéricamente el problema, usando la forma asintótica de los campos cerca del vértice (conocida una vez resuelta la parte singular) para iniciar la correspondiente integración (esta parte del problema se denomina *parte regular*).

Tabla I. Sistema de unidades características.

Magnitud	Valor característico
Potencial eléctrico	$\phi_{sc} = I^{2/3} m_d^{1/3} \epsilon_0^{-2/3} e^{-1/3}$
Potencial de velocidad	$\psi_{sc} = I^{5/3} m_d^{1/3} \epsilon_0^{-2/3} \gamma^{-1} e^{-1/3}$
Densidad numérica	$n_{sc} = \epsilon_0 \gamma^2 I^{-2} m_d^{-1}$
Longitud	$l = I^{4/3} m_d^{2/3} \epsilon_0^{-1/3} \gamma^{-1} e^{-2/3}$

Por último, el problema debe escribirse en forma adimensional. Pero en esta parte nos topamos con una dificultad añadida, ya que no existe una longitud geométrica característica disponible en el problema. La solución a esta dificultad es escalar todas las magnitudes con sus correspondientes valores en la región de carga espacial y establecer un sistema de unidades basado en los cuatro parámetros del problema (es decir, m_d, e, γ, I). En particular, tomamos como longitud característica el radio de la región de carga espacial, l . El valor característico de las magnitudes relevantes del problema se muestra en la Tabla I.

ANÁLISIS Y RESULTADOS MÁS RELEVANTES

Como se ha comentado con anterioridad, en un primer paso se resuelve la singularidad de la densidad numérica n sobre la superficie de emisión (o parte singular del problema). En este sentido, un hecho notable es la alta simetría que presenta el problema cerca del vértice del

cono. Esto sugiere que la singularidad pueda describirse por medio de soluciones autosemejantes, es decir, soluciones separables en coordenadas esféricas (r, θ) ; en particular, se asume que la dependencia radial está dada por leyes de potencias y la dependencia angular por funciones a determinar.

El análisis del sistema en términos de estas soluciones autosemejantes proporciona una serie de resultados importantes, entre los que destacamos los siguientes:

1. La única dependencia radial compatible con la condición de equilibrio mecánico es la dada por $\varphi \propto r^{-1/2}$, $\psi \propto r^{5/4}$ y $n \propto r^{-3/2}$.
2. El semiángulo α sólo puede tomar valores entre un ángulo mínimo, $\alpha_M \cong 21,89^\circ$, y el ángulo de Taylor, $\alpha_T \cong 49,29^\circ$.
3. La densidad numérica n no está acotada sobre la superficie de emisión, pero de una forma tal que la densidad de corriente, $\mathbf{J} = en\mathbf{v}$, permanece acotada.
4. El radio de la superficie de emisión r_s muestra una fuerte dependencia con el ángulo α , con un comportamiento tal que $r_s \rightarrow 0$ cuando $\alpha \rightarrow \alpha_M$ y $r_s \rightarrow \infty$ cuando $\alpha \rightarrow \alpha_T$ (ver Figura 3).

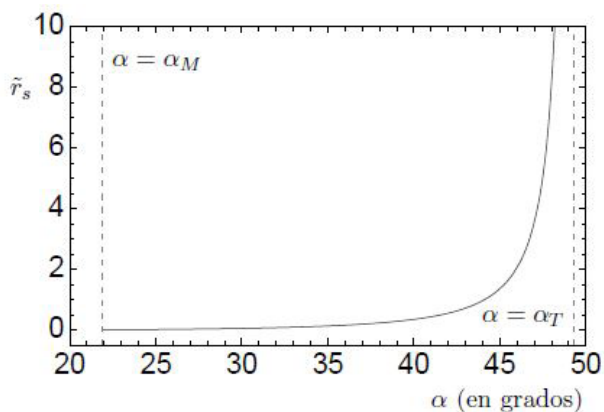


Figura 3. Valor adimensional del radio r_s ($\tilde{r}_s = r_s/l$) como función del semiángulo α .

Es importante resaltar que las funciones autosemejantes obtenidas ($\varphi \propto r^{-1/2}$, $\psi \propto r^{5/4}$ y $n \propto r^{-3/2}$) sólo proporcionan el comportamiento asintótico del sistema cerca del vértice (esto es, a distancias $r \ll r_s$), donde la alta simetría del problema permite su uso. No obstante, estos resultados son aún necesarios para resolver numéricamente la parte regular del problema. En particular, la solución obtenida en términos de funciones autosemejantes, la cual es correcta en el límite $r \rightarrow 0$, debe usarse para iniciar la correspondiente integración que permita calcular numéricamente la solución del presente problema lejos del vértice (a distancias de orden r_s o mayores).

La resolución numérica de la parte regular del problema se aborda usando el Método de Diferencias Finitas. Es importante hacer algunas observaciones a este respecto. Primero, la discretización del dominio se hace usando un esquema en diferencias finitas de orden dos. Por otra parte, la condición de campo lejano se fija a una distancia finita $r=r_l$, con $r_l > r_s$. Finalmente, para evitar la singularidad geométrica existente en el vértice, el cálculo se inicia a una cierta distancia $r=r_0$, con $r_0 < r_s$, usando el comportamiento asintótico cerca del vértice proporcionado por las soluciones autosemejantes, tal y como se ha comentado con anterioridad.

El método se ha aplicado para un conjunto de valores del ángulo α dentro del intervalo físicamente admisible (entre $\alpha_M \cong 21,89^\circ$ y $\alpha_T \cong 49,29^\circ$), de donde se obtiene, en cada caso, las tres funciones escalares ψ , n y φ . Finalmente, esto permite hacer el correspondiente análisis de la distribución angular de la carga emitida.

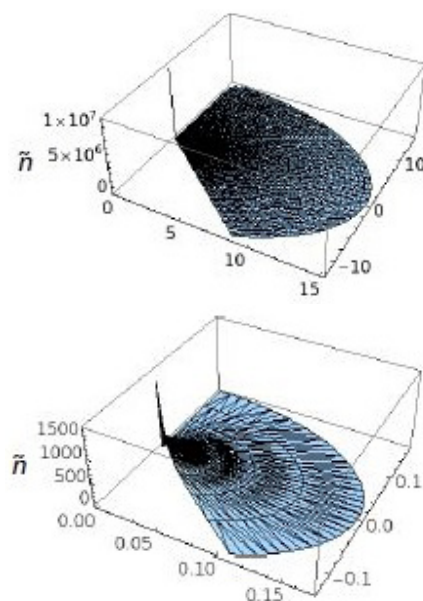


Figura 4. Gráfica del campo $\tilde{n} = n/n_{sc}$ para $\alpha = 36^\circ$. Debajo se muestra el detalle cerca del vértice, y sin llegar a tocar la superficie de emisión para evitar la divergencia y apreciar mejor la variación espacial del campo.

La Figura 4 muestra la forma del campo n para el caso $\alpha = 36^\circ$, donde podemos apreciar la divergencia que presenta el campo sobre la superficie de emisión, en particular, en el vértice. Se observa además que la densidad de carga decae al aumentar la distancia al vértice y a la superficie de emisión, y es nula en el eje de simetría. Además, los haces emitidos tienen una frontera física más o menos nítida. Resultados similares se obtienen para otros valores del ángulo α dentro del intervalo físicamente admisible.

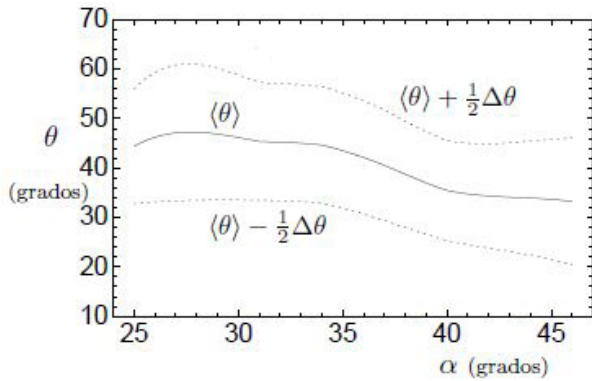


Figura 5. Distribución angular del electrospray en función del semiángulo del cono α . En todos los valores del ángulo α la condición de campo lejano se ha fijado a la distancia adimensional $\tilde{r}_1=100\tilde{r}_s$.

Finalmente, el análisis de la distribución angular de la carga emitida se hace por medio del valor medio del ángulo, $\langle\theta\rangle$, y su correspondiente desviación estándar, $\delta\theta$. En particular, la anchura angular del electrospray emitido puede caracterizarse aproximadamente por el intervalo

$$\left(\langle\theta\rangle-\left(\frac{1}{2}\right)\delta\theta,\langle\theta\rangle+\left(\frac{1}{2}\right)\delta\theta\right).$$

Como se aprecia en la Figura 5, nuestros cálculos muestran haces más anchos conforme se consideran conos con menor ángulo, tendencia que está de acuerdo con lo observado en los experimentos.

LIMITACIONES Y TRABAJO FUTURO

Las limitaciones de nuestro SEM proceden principalmente del alto número de hipótesis simplificadoras admitidas (superficie de emisión cónica, conductividad infinita, velocidad de inyección nula...). En particular, las dos principales limitaciones son las siguientes:

1. No existe ningún valor del ángulo α dentro del intervalo físicamente admisible que sea compatible con la condición de equilibrio mecánico más allá de la estricta vecindad del vértice del cono.

2. El ángulo α ha quedado en todo el análisis como un parámetro libre. De hecho, nuestro modelo no proporciona la relación $\alpha=\alpha(I)$.

El trabajo futuro debe estar encaminado a superar las dos limitaciones anteriores. En particular, la primera limitación es consecuencia de haber admitido la hipótesis ideal de una interfase líquida perfectamente cónica. En este sentido se plantea el denominado SEM generalizado, en el cual la interfase líquida es desconocida a priori y debe obtenerse como parte de la solución del problema. Por su parte, la relación requerida $\alpha=\alpha(I)$ debería obtenerse extendiendo el dominio a distancias de orden el radio del tubo capilar, fijando la condición de campo lejano en el electrodo extractor.

REFERENCIAS

- [1] Taylor G (1964). Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 280, 383–397.
- [2] Fernández de la Mora J (1992). The effect of charge emission from electrified liquid cones. *Journal of Fluid Mechanics* 243, 561–574.
- [3] Gañán-Calvo AM, Lasheras JC, Dávila J, Barrero A (1994). The electrostatic spray emitted from an electrified conical meniscus. *Journal of Aerosol Science* 25, 1121–1142.
- [4] Higuera JF (2012). Eulerian model of a dilute spray of charged droplets. *Journal of Aerosol Science* 48, 34–45.
- [5] Fernández de la Mora J (2012). Design and testing of accelerating electrodes in colloidal thruster arrays: Controlling space charge limits to power density. Private Communications.

Casiano Hernández San José
Dpto. de Física Matemática y de Fluidos