



Universidad de Navarra

Facultad de Ciencias

**Condensación de vapor de agua sobre sustratos
desordenados**

Ruddy Eglee Urbina Sulbarán



Universidad de Navarra

Facultad de Ciencias

Condensación de vapor de agua sobre sustratos desordenados

Memoria presentada por **Dª. Ruddy Eglee Urbina Sulbarán** para aspirar al grado de Doctora por la Universidad de Navarra

Firmado por URBINA SULBARAN RUDDY EGLEE - ****9139* el
día 19/09/2024 con un certificado emitido por AC FNMT
Usuarios

A blue ink signature of the name "Ruddy Eglee Urbina Sulbarán".

El presente trabajo ha sido realizado bajo mi dirección en el Programa de Doctorado en Ciencias Naturales y Aplicadas, y doy mi visto bueno para que sea presentado ante el Tribunal que lo ha de juzgar.

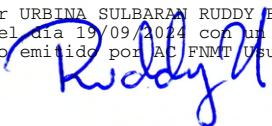
Firmado por Wenceslao
GONZÁLEZ VIÑAS el día
20/09/2024 (certificado AC FNMT
Usuarios)

Dr. Wenceslao González Viñas

Declaración:

Por la presente yo, **Dª. Ruddy Eglee Urbina Sulbarán**, declaro que esta tesis es fruto de mi propio trabajo y que en mi conocimiento, no contiene ni material previamente publicado o escrito por otra persona, ni material que sustancialmente haya formado parte de los requerimientos para obtener cualquier otro título en cualquier centro de educación superior, excepto en los lugares del texto en los que se ha hecho referencia explícita a la fuente de la información.

Firmado por URBINA SULBARAN RUDDY EGLEE -
****9139* el día 19/09/2024 con un
certificado emitido por AC FNMT Usuarios



Dª. Ruddy Eglee Urbina Sulbarán

Fecha: 30 de junio de 2024

Agradecimientos

Para comenzar, quiero agradecer a La Universidad de Navarra y a La Facultad de Ciencias por el programa de doctorado en Ciencias Naturales y Aplicadas. Gracias por permitirme formar parte del programa y por ser mi hogar durante la realización de esta investigación.

Agradezco a La Asociación de Amigos de La Universidad de Navarra, por financiar mi beca de estudios durante cuatro años. ¡Muchísimas gracias porque sin ustedes no habría sido posible estar aquí hoy!. Gracias a los proyectos FIS2014-54101-P y FIS2017-83401-P de la AEI (Agencia Española de investigación), por costear materiales y equipos de laboratorio necesarios para desarrollar los experimentos de esta tesis y mi movilidad para realizar una estancia de investigación en el extranjero.

A Wenceslao González Viñas, le estoy profundamente agradecida por aceptar ser mi director de tesis. Por todas sus enseñanzas, paciencia y la dedicación mostrados durante estos años. No tengo palabras para expresar lo mucho que valoro que no solo se ha dedicado a guiarme sino que se ha implicado activamente en cada paso de la investigación. ¡Gracias por haber sido un gran apoyo y amigo en este largo viaje!.

Al gran equipo con el que tuve el agrado de trabajar durante mi estancia, en el PMMH-ESPCI, en Paris: Daniel Beysens, Anne Mongruel, Laurent Royon y Stefano Lefavrais. Gracias por recibirme como parte de ese grupo, por ofrecerme todos los recursos necesarios para realizar los experimentos y, por toda su colaboración, asesoramiento.

Aprecio también toda la cooperación y la compañía brindada por los miembros del Departamento de Física y Matemática Aplicada, compañeros del programa, antiguos PIF y profesores; gracias por hacerme sentir a gusto, por los ratos de charlas, café y risas, y por estar dispuestos a ayudar en cualquier momento. Especialmente agradezco a: Sergio Aranza por todas las discusiones sobre homología persistente; a Javier Burguete y a Diego Maza por estar siempre dispuestos a ofrecer ideas y prestar equipo de laboratorio (impresoras 3D, higrómetro, cámaras, herramientas, etc.); y a LuisFer por todo el apoyo técnico en la elaboración de cada uno de los intentos de montajes experimentales que diseñábamos, además de estar siempre al pendiente de cualquier necesidad en el laboratorio.

También quiero dar las gracias a Montserrat Ana Miranda por su colaboración y por aportar valiosos comentarios al artículo. Además de esto, sé que, aunque hemos compartido muy poco, siempre has estado sirviendo de apoyo.

A los maravillosos amigos que hice en el camino: Karol, Claudia, Carlos, Ilberto, Dariel, María, Karina, Rodrigo. Gracias por tan buenos momentos dentro y fuera de la universidad.

Gracias a mi familia, por apoyarme siempre aunque la distancia entre nosotros es bastante grande.

Y por supuesto, a Bruno, mi esposo, muchísimas gracias por escucharme, cuidarme y acompañarme en cada paso de esta aventura.

Mi más sincero agradecimiento a todos.

Índice general

1	Introducción	1
1.1	Nucleación homogénea	1
1.2	Nucleación heterogénea	2
1.3	Etapas de crecimiento de los patrones en forma de gotas	4
1.4	Perfiles de concentración de vapor y región de inhibición de la condensación (RIC)	6
1.5	Modelización del crecimiento de gotas	8
1.6	Aspectos que afectan la dinámica de crecimiento	9
1.7	Objetivos de la investigación	9
2	Sustratos con distintas densidades de núcleos de condensación: Análisis clásico	11
2.1	Sistema experimental	11
2.2	Preparación de los sustratos	15
2.3	Protocolo de cada experimento	16
2.4	Caracterización de los sustratos	17
2.5	Medición del tamaño y posición de las gotas	21
2.6	Comportamiento en tiempos iniciales	22
2.7	Distribución espacial de los núcleos de condensación	25
2.8	Densidad de gotas	25
2.9	Definición de una densidad inicial y un tiempo característico	27
2.10	Conclusiones	34
3	Sustratos con distintas densidades de núcleos de condensación: Análisis topológico	35
3.1	Introducción a la homología persistente	35
3.2	Homología persistente en dinámica de BF	38
3.3	Resultados	40
3.4	Conclusiones	48
4	Condensación en presencia de hidrogeles	51
4.1	Protocolo experimental	52
4.2	Proceso de absorción de los hidrogeles	55
4.3	Resultados por encima del punto de rocío	56
4.4	Debajo del punto de rocío: absorción en estado sobresaturado	59
4.4.1	Presencia de una RIC	61

4.5 Conclusiones	64
Conclusiones y perspectivas	65
Bibliografía	69
Resumen	75
Summary	77

Capítulo 1

Introducción

El proceso de condensación de vapor de agua es un fenómeno con el que seguramente el lector está familiarizado ya que, además de encontrarse detrás de la formación de nubes y sus consecuentes precipitaciones, se observa en múltiples lugares en nuestro día a día: en el rocío acumulado en plantas y ventanas tras una mañana fría, en los cristales y espejos luego de una ducha caliente, en el exterior de un vaso cuando contiene una bebida fría, etc. Y es que una superficie en un entorno húmedo es el lugar idóneo para observar una transición de fase de primer orden, donde el vapor presente en la atmósfera pasa a su estado líquido. Los patrones de condensación formados por la fase líquida pueden distribuirse sobre la superficie en forma de gotas de distintos tamaños, lo que se conoce como Breath Figures (BF) por las figuras de aliento [1]. La forma de estos patrones puede ser muy variada, desde pequeñas gotas semiesféricas en una ventana hasta patrones complejos entre películas delgadas y charcos de agua, dependiendo de las impurezas presentes en la superficie por lo que su inspección puede usarse para detectar el nivel de limpieza de las mismas [2].

En las siguientes secciones presentamos una descripción de los aspectos que intervienen en la condensación de vapor de agua¹. Comenzando con la definición de nucleación, de la que se pueden distinguir dos tipos: homogénea y heterogénea (en la que nos centraremos en esta tesis). Continuaremos con las etapas de la dinámica de los patrones de condensación y la interacción entre las gotas. Hacemos una breve revisión de las variables del sistema empleadas en la literatura para caracterizar la evolución de las BF, así como de las propiedades del sustrato que afectan dichas variables. Finalizamos el capítulo exponiendo el argumento de esta tesis y sus objetivos.

1.1 Nucleación homogénea

La nucleación es el inicio de la transición de fase y consiste en la aparición de agrupamientos de moléculas que constituyen la semilla para el desarrollo de la nueva fase (en nuestro caso sería el punto de partida para la formación de gotas de agua). Este fenómeno solo es posible si los átomos o moléculas componentes de la fase inicial pueden reorganizarse, ya sea por fluctuaciones locales o por difusión, y acumularse lo suficiente para formar un núcleo estable [4].

¹Para una vista más detallada del proceso de condensación, sus características y el estado del tema en la actualidad puede consultar el libro "The physics of dew, breath figures and dropwise condensation" [3].

Para que ocurra lo anterior se debe cumplir lo siguiente: el gas debe superar la condición de saturación (punto de rocío), la concentración de moléculas de agua en el aire (c_v) debe ser mayor que la capacidad de concentración máxima (c_S), de forma que haya mayores probabilidades de que las moléculas comiencen a crear agrupamientos metaestables. Esto puede darse debido a un incremento de la concentración de moléculas; a que la presión de vapor (P_v) del gas sea mayor que la presión de saturación (P_s) del mismo, a la temperatura (T_m) del medio dada; o a que la temperatura del gas sea menor que la temperatura de rocío (T_d), temperatura por debajo de la cual el gas con una concentración dada comenzaría a condensar.

Adicionalmente, dichos núcleos deben superar la barrera de energía necesaria para que el núcleo creado sea estable. Termodinámicamente esto significa que debe existir un cambio de entalpía libre ΔG_n como producto de la transición.

$$\Delta G_n = V_n \Delta g_v + S_n \gamma \quad (1.1)$$

donde Δg_v corresponde a la variación de entalpía por el paso de un volumen de moléculas (V_n) que pasan de una fase a la otra, y el segundo término se asocia con la creación de la superficie S_n con una tensión superficial σ . Si se asume que el proceso de nucleación comienza con un núcleo esférico, la expresión anterior resultaría en:

$$\Delta G_n = -\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.2)$$

que será estable cuando el agrupamiento de moléculas supere el radio crítico $r^* = \frac{2\sigma}{\Delta g_v}$. Específicamente, la transición a la fase líquida ocurre a la temperatura T_d y conlleva un cambio de temperatura ΔT al remover una cantidad de calor del ambiente igual a $mL_v = \rho_l V_n L_v$, con m la masa de líquido producido, ρ_l su densidad y L_v el calor latente de vaporización (con valor aproximado de $2.5 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$). Con lo que se obtendría una expresión aproximada para el radio crítico de nucleación [3]:

$$r^* \approx \frac{2\sigma T_d}{\rho_l L_v \Delta T} \quad (1.3)$$

De lo anterior vemos que resulta útil reservar la definición de la temperatura T_d , conocida como temperatura de rocío y la que nos referiremos más adelante. Esta temperatura puede ser calculada (en unidades de K) como [3]:

$$T_d = T_a \left[1 - \frac{T_a \ln \left(\frac{RH}{100} \right)}{L_v / r_w} \right]^{-1} \quad (1.4)$$

donde T_a es la temperatura del aire, RH es la humedad relativa y r_w la constante específica del agua (al considerar el vapor de agua como un gas ideal, es la constante universal de los gases entre la masa molar del agua) que tiene un valor aproximado de $462 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a 0°C .

1.2 Nucleación heterogénea

Este tipo de nucleación tiene lugar cuando el proceso ocurre sobre una superficie, que puede ser incluso una partícula de polvo sobre la que se acumulen las moléculas hasta alcanzar el tamaño crítico

de la ecuación 1.3. De la ecuación 1.1 se tiene que el cambio de energía depende de la forma de las interfases formadas. En el caso de la nucleación homogénea, solo existe interfase entre líquido y gas; mientras que en presencia de una superficie se deben considerar adicionalmente las interfases líquido-sólido y sólido-gas.

Ante la descripción de estas interfases se requiere que nos detengamos un momento para definir el ángulo de contacto, θ_c , que es el ángulo entre la superficie de líquido y la superficie sólida sobre la que se ha depositado. Durante la acumulación de moléculas de agua sobre la superficie sólida, el núcleo creado puede adoptar distintas formas que van desde una película totalmente plana ($\theta_c = 0^\circ$) expandida sobre el sólido hasta una esfera ($\theta_c = 180^\circ$) situada sobre la superficie (ver figura 1.1).

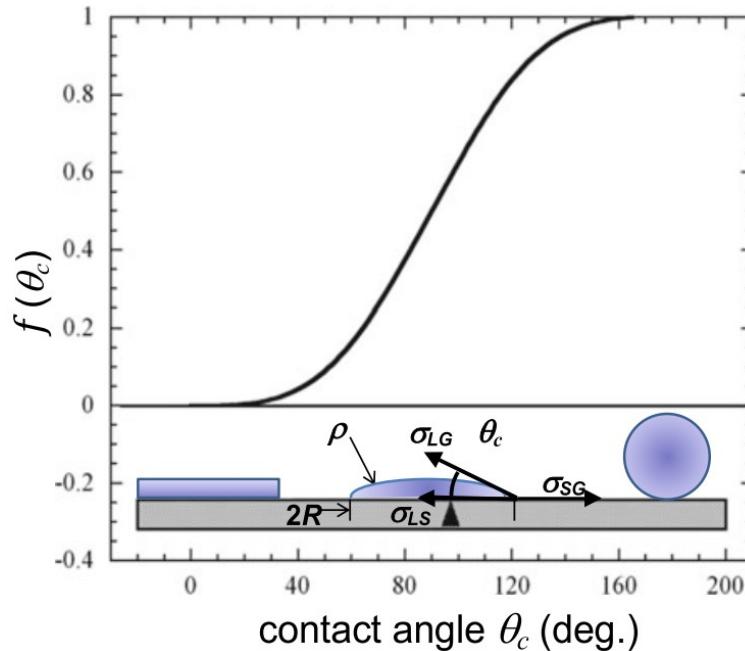


Figura 1.1: Variación del costo de energía empleada para la creación de la superficie del núcleo, en función del ángulo de contacto con el sólido. En la parte inferior se esquematizan el cambio de forma, y vemos que para ángulos cercanos a 0° se obtiene una película y a medida que aumenta el ángulo de contacto, se adopta una forma más esférica. Imagen extraída de [3].

La figura 1.1 esquematiza el costo ($f(\theta_c)$) para formar un núcleo de volumen (V), dependiendo del ángulo de contacto con la superficie. De manera generalizada se puede definir el volumen de un casquete esférico (véase figura 1.2) de radio ρ , y radio del perímetro de contacto R como:

$$V = \pi \rho^3 F(\theta_c) \quad (1.5)$$

con

$$F(\theta_c) = \begin{cases} \frac{2-3\cos\theta_c+\cos\theta_c^3}{3} & \text{si } \theta_c \geq 90^\circ \\ \frac{(1-\cos\theta_c)(2+\cos\theta_c)}{3(1+\cos\theta_c)\sin\theta_c} & \text{si } \theta_c < 90^\circ \end{cases} \quad (1.6)$$

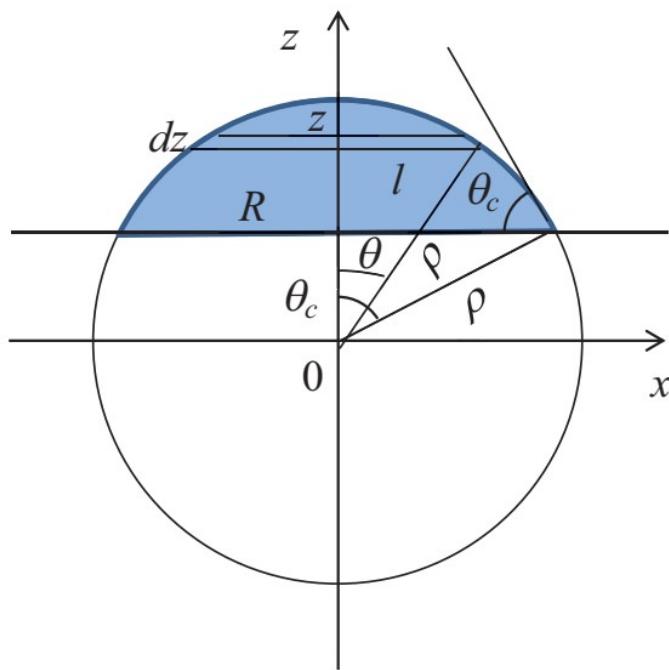


Figura 1.2: Diagrama de la representación de coordenadas de un casquete esférico. El volumen de la zona azul vendrá dado en función del ángulo de contacto θ_c y del radio ρ como se indica en la ecuación 1.5. Imagen extraída de [5].

Una vez formados, los núcleos continuarán absorbiendo humedad del entorno (mientras se cumpla la condición de saturación) y continuarán creciendo sobre el sustrato. En superficies homogéneas, la interacción entre el líquido y el sólido seguirá siendo la misma por lo que el ángulo de contacto pasaría a observarse en el patrón macroscópico. Con ángulos de contacto bajos se produce una capa delgada (film) y ángulos altos darán lugar a la obtención de gotas semi-esféricas. A estos dos tipos de patrones se les conoce como condensación en forma de película o en forma de gotas (en inglés, filmwise and dropwise condensation). Las superficies que presentan bajos ángulos de contacto con el agua se conocen como superficies hidrofílicas (con alta mojabilidad) mientras que aquellas con ángulos mayores a 90° son hidrofóbicas, y aquellas con ángulos de contacto cercanos a 180° se denominan superhidrofóbicas (de mojabilidad muy baja o nula).

1.3 Etapas de crecimiento de los patrones en forma de gotas

En la literatura acerca del estudio de este tipo de patrones de condensación se reconocen 6 etapas [5]:

1. Nucleación: En 1965, McCormick mostró evidencias de que la nucleación se daba preferiblemente en lugares como cavidades o rayas donde puede haber agua líquida [6]. De esta manera, al modificarse las propiedades de la superficie se pueden producir zonas con mayor nucleación; como observaron Schäfle et. al en zonas liofílicas [7]; y Varanasi et. al, en zonas hidrofílicas de sustratos producidos con ordenamientos específicos [8]. Además de depender de la mojabilidad de

la superficie, la tasa de nucleación (cambio del número de sitios de nucleación en el tiempo) es función de la diferencia de presiones de vapor, del aire respecto de la presión de saturación (o equivalente de la diferencia de temperaturas), siendo más elevada con mayor saturación [9].

2. Crecimiento de gotas aisladas: Luego de la formación de las gotas, estas seguirán creciendo a expensas de la humedad del entorno, alejadas de las gotas vecinas (salvo raras coalescencias) y separadas en promedio entre sí por una distancia $\langle d \rangle$. En [10] estiman que las gotas pueden considerarse aisladas cuando están separadas por una distancia mayor a 10 veces su diámetro o al menos $40 \mu\text{m}$. En esta etapa se observa que el radio de contacto de las gotas (r) varía de acuerdo a una ley de potencia de la forma $r \sim t^{1/2}$.
3. Crecimiento de gotas con solapamiento de perfiles de concentración: Cuando las gotas están suficientemente cerca (a menos de 10 veces su diámetro), interactúan a través de la atmósfera mediante el solapamiento de los perfiles de presión de vapor de cada una. En esta etapa hay una disminución de la tasa de crecimiento del radio de las gotas, que ahora siguen $r \sim t^{1/3}$.
4. Coalescencias: La distancia entre gotas continúa disminuyendo debido al crecimiento de las mismas, por lo que en el momento en el que dos gotas entran en contacto, coalescerán y formarán una nueva gota, cuyo volumen será la suma de los volúmenes de las gotas justo antes de coalescer. Este aumento del radio en la distribución de gotas se ve reflejado al observar el comportamiento de $\langle r \rangle$, que aunque las gotas individualmente sigan creciendo con exponente $1/3$ el comportamiento de radio promedio se verá acelerado por la presencia de múltiples coalescencias, y aumentará de manera proporcional a t . Con cada coalescencia hay una disminución del área del sustrato ocupada por las gotas, esto se ve equilibrado por el crecimiento de las gotas. De esta manera, al observar la variación de la superficie ocupada por las gotas (ϵ^2) se encuentra que en esta etapa aumentará hasta alcanzar un valor máximo (con fluctuaciones). Adicionalmente, el sistema muestra un comportamiento autosimilar espacio-temporal, ya que las gotas continúan creciendo y coalescendo por lo que el patrón de gotas observado es similar al encontrado a otra escala en tiempos posteriores, así las características de la distribución de gotas se vuelven indistinguibles en el tiempo [11]. En la literatura, no hay un acuerdo para definir un indicador absoluto para el momento en el que se alcanza la autosimilaridad. Por ejemplo, algunos autores usan como referencia el tiempo para el que la fracción de superficie ocupada alcanza el valor límite [11], lo que condiciona el crecimiento del radio promedio proporcionalmente a t [3]; o que la fracción de espacio disponible en la superficie (porosidad), que de manera asintótica va hacia un valor de alrededor 0.2-0.3 [12]; o cuando la densidad numérica de gotas escala como el inverso del radio promedio elevado a la dimensionalidad del sistema [13].
5. Nuevas nucleaciones: En los espacios vacíos que quedan luego de las coalescencias podrán ocurrir nuevas nucleaciones. Esto no ocurrirá tras las primeras coalescencias sino en una etapa posterior, en donde las gotas que han coalescido tienen un tamaño lo bastante grande como para que el espacio liberado tras la coalescencia sea suficiente para dar paso a nuevas nucleaciones (en [14] reportan distancias mayores a $50 \mu\text{m}$). Estas nuevas familias de gotas crecerán siguiendo las mismas etapas que la familia anterior y eventualmente, cuando se vuelva a liberar espacio suficiente entre gotas se crearán nuevas generaciones de gotas con las mismas características.

6. Eventualmente las gotas llegan a ser tan grandes que se ven afectadas por la gravedad y terminan deformándose e incluso, deslizándose fuera del sustrato. Este efecto podrá observarse en superficies colocadas verticalmente (al menos ligeramente) como en superficies horizontales (en gotas que estén cerca de los bordes).

La aparición de estas etapas depende de las propiedades del sustrato, lo que hace que en algunos sistemas se pueda observar simultáneamente características de más de una etapa o en su defecto, que haya ausencia de algunas de ellas. Algunos de los aspectos que afectan la dinámica de crecimiento se recogen en la sección 1.6.

1.4 Perfiles de concentración de vapor y región de inhibición de la condensación (RIC)

Como se ha indicado, una vez formadas, las gotas continúan alimentándose de la humedad de su entorno, siempre que se mantenga la condición de saturación. Asumiendo que su forma es la de una hemiesfera de radio R , se espera que la concentración de vapor a su alrededor siga una funcionalidad hiperbólica dada por:

$$c = c_{\infty} - (c_{\infty} - c_s) \frac{R}{r} \quad (1.7)$$

donde c_{∞} es la concentración de vapor de agua en el aire (lejos de la gota), c_s la concentración de saturación a la temperatura de la gota (ver esquema en la figura 1.3). Para casos en los que no se trate de una hemiesfera tendría que introducirse un factor de corrección como el mostrado en la ecuación 1.5, que modificará la superficie a través de la que ocurre el flujo.

Si en lugar de una gota aislada se tiene un arreglo de gotas, separadas una distancia $\langle d \rangle$, sus perfiles de concentración se solaparán dando paso a una variación lineal en el perfil efectivo de la forma:

$$c = c_s + (c_{\infty} - c_s) \frac{z - h}{\zeta} \quad (1.8)$$

donde ζ es la capa límite de concentración de vapor de agua, que equivale a la extensión alrededor de las gotas desde la que ocurre el flujo de moléculas de agua [15].

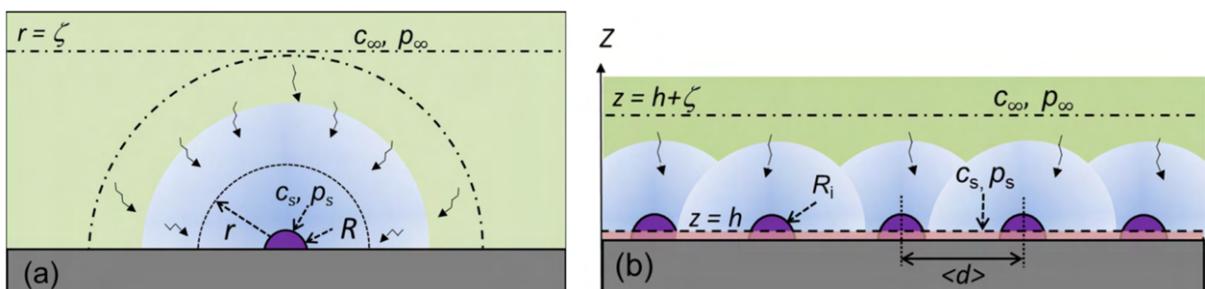


Figura 1.3: Perfiles de concentración de moléculas de agua alrededor de gotas hemiesféricas. (a) Caso de gota aislada. (b) Grupo de gotas cuyos perfiles de concentración muestran un solapamiento. Extraída de [15].

El solapamiento de los perfiles de concentración produce una disminución de la concentración de moléculas de agua disponibles en el aire alrededor de las gotas (en comparación con el caso de gotas aisladas). Cada gota tendrá por lo tanto una zona de alcance de la que absorberá la humedad presente. Esto no solo implica que gotas vecinas no podrán acceder a esas moléculas de agua sino que ni siquiera podría llegar a aparecer nuevas nucleaciones ya que no habrá acumulación suficiente de moléculas de agua para formar un nuevo núcleo dentro de dicha RIC (región de inhibición de la condensación).

Este tipo de región es encontrada en otros sistemas, por ejemplo en el crecimiento de cristales. Considerando un modelo de crecimiento simple, puede asumirse que la deposición de moléculas ocurre directamente sobre la superficie del cristal o que pueden acumularse alrededor del mismo y luego difundir hacia ella. Cada cristal establece su "territorio" en donde excluye la nucleación de otros cristales [16]. Si ahora consideramos un cristal de cloruro de sodio, sobre una superficie fría (con temperatura por debajo del punto de rocío), las gotas formadas por condensación aparecen fuera de una zona de inhibición generada alrededor del cristal de sal [17]. Debido a su higroscopidad, la sal atraerá humedad e irá transformándose en una gota de agua salada, cuya concentración disminuye progresivamente una vez que se ha disuelto el cristal. Por tanto, a partir de ese momento, a medida que aumenta el radio de la gota salada, se reduce el tamaño de la zona de depleción. Además, cabe resaltar que el ancho de dicha región depende de la temperatura T_s del sustrato: a mayor T_s mayor es el ancho de la RIC [18]. Lo anterior podemos entenderlo si pensamos que al disminuir la temperatura del sustrato disminuye también la presión de saturación cerca de la superficie, con lo que es más probable que haya condensación (disminuyendo el efecto de sumidero de la sal).

La diferencia de presiones de vapor entre los elementos involucrados puede producir un efecto de inhibición más acentuado, como ocurre al congelar una "Breath Figure". Guadarrama et al. [19] mostraron que inicialmente se puede producir condensación de gotas (agua sobre-enfriada), cuyo crecimiento es interrumpido tras la congelación de gotas vecinas. Y, debido a que la presión de vapor del hielo es más baja que la del agua, se observa (simultáneamente) la evaporación de la fase líquida mientras se acelera el crecimiento del hielo (en dirección a dicha gota). Realizando este experimento en presencia de sal, a una temperatura suficientemente baja como para permitir la formación de hielo, se observa que la presencia de la sal inhibe la condensación de vapor de agua y con ella la formación de hielo [20].

Sun et al. [21] muestran que aprovechando el efecto de las zonas de inhibición, se pueden diseñar arreglos de sustancias higroscópicas cuyas RIC individuales se solapen entre sí, de manera que se detenga la formación de hielo en regiones más extensas. Nath et al. [22] realizaron un análisis sobre la RIC formada alrededor de gotas congeladas, y mostraron que el resultado de dicha región puede separarse en dos efectos: inhibir la nucleación o disminuir el crecimiento de las gotas que allí se formen y producir la evaporación. Muestran que si no hay condensación alguna sobre el sustrato en dichas zonas, puede producirse la nucleación de gotas que posteriormente se evaporen y finalmente se define la zona seca a la que se conoce como RIC; en contraposición con la preconceptualización de que la RIC necesariamente inhibe la nucleación.

1.5 Modelización del crecimiento de gotas

Además de analizar algunas de las características de las distintas etapas de la sección 1.3, Beysens y Knobler [23] estudiaron la formación de una capa de agua y la distribución de gotas semi-esféricas sobre superficies hidrofílicas e hidrofóbicas respectivamente, concluyendo que el proceso de condensación en ambos casos involucraba distintos mecanismos. En el primer caso, el espesor de la capa crece linealmente en el tiempo. Y propusieron un modelo de difusión para describir el proceso en el segundo caso, asumiendo que las moléculas pueden difundir sobre el sustrato hacia gotas en crecimiento. De esta manera estiman que el gradiente de concentración vendría a estar definido como la tasa de nucleación (dependiente del ángulo de contacto, la presión de vapor y la tensión superficial) entre la distancia entre gotas. Más adelante, Sokuler et al. [10] compararon la dinámica para gotas aisladas y arreglos de gotas, encontrando que la tasa de crecimiento de las mismas se ve afectada por el espaciamiento entre ellas, y este a su vez por el radio de las gotas; proporcionando una explicación alternativa de las diferencias observadas por Beysens. Recientemente se ha venido trabajando en modelos que consideran que cada gota se comporta como un sumidero de humedad en su localidad, lo que produce una interacción entre gotas que debe ser considerada para la dinámica de crecimiento global como muestran Castillo et al. [24].

Con el fin de elucidar más detalles respecto de las fenomenologías de estos sistemas, en la literatura de las BF se reportan distintas cantidades con el propósito de analizar la dinámica de estos patrones. Entre dichas cantidades tenemos: La densidad numérica de gotas, o directamente, el número de gotas [12, 25–27], la fracción de superficie ocupada por las gotas (ϵ^2) o, su contraparte, la porosidad (φ , que mide el espacio que está disponible para la condensación), distribuciones de tamaño [28, 29], evolución del radio promedio de gotas, entre otras.

De la observación del patrón de condensación en una superficie vertical con distintas familias de gotas, se encontró que cada generación muestra una uniformidad de tamaño y distancia entre gotas (al excluir las gotas que sufren efecto por gravedad). Además, se tiene que la fracción de ocupación es igual para todas las generaciones, sumado a que gotas de menor tamaño crecen a un ritmo más rápido (acompañado con que la separación entre gotas pequeñas es menor, y por tanto las coalescencias más probables). Además, encuentran que la transferencia de calor en gotas grandes es determinada por la conducción mientras que en gotas pequeñas hay un efecto de la superficie de curvatura sobre la temperatura y presión de saturación. [30].

En el régimen a tiempos largos, los datos escalan usando leyes de potencia con exponentes no triviales (denotado como "exponente de polidispersidad"). El número de gotas y la porosidad decaen con el mismo exponente; cuando la etapa 5 está totalmente desarrollada, el valor del exponente pasa a ser $-1/4$ [12]. Teóricamente (de autores como Family [31], Viovy [13], Beysens [23]) el exponente sería universal y dependería únicamente de la dimensionalidad del sistema. Stricker et al. [12] corroboran la existencia del escalamiento universal con simulaciones de Monte Carlo.

Revisando el escalamiento de la densidad del número de gotas: Al evaluar la distribución de tamaños s de las gotas $n(s, t)$ (De Family se espera que la porción intermedia de la distribución, sin considerar las colas, escale como $n(s, t) \sim [s/\Sigma(t)]^{-\tau} \Sigma(t)^{-\theta}$, donde τ es el exponente de polidispersidad, θ un exponente trivial que depende de la dimensionalidad y $\Sigma(t)$ el máximo tamaño de gota al tiempo t).

1.6 Aspectos que afectan la dinámica de crecimiento

Hay diversos aspectos que afectan las características de los patrones de condensación, a las variables que los caracterizan y a la interacción entre el condensado y el sustrato.

- En [32] fue hallada una relación empírica entre la superficie cubierta por las gotas y el ángulo de contacto θ : $\epsilon^2 \approx 1 - \theta(^{\circ})/200$. Por lo tanto, se tiene que la fracción de área ocupada por las gotas no es un valor constante universal sino que depende del ángulo de contacto (que en superficies con histéresis del ángulo de contacto, aquel que describe mejor el comportamiento es ser mayoritariamente el ángulo promedio). El ángulo de contacto determina el patrón de condensación formado, pero también existe un efecto de la condensación sobre el ángulo de contacto de la superficie con el condensado [33] que es modificado tras la formación de gotas.
- La distribución y crecimiento de gotas en el sustrato puede ser alterada por modificaciones del sustrato tanto química como físicamente [15, 34].
- El crecimiento es acelerado por la rugosidad, y aunque el radio crítico para el desprendimiento de gotas aumente, en estas circunstancias, se alcanza más rápido [35].
- En plano inclinados, la presencia de ranuras en la superficie acelera el crecimiento y desprendimiento de gotas [36].

Por ejemplo, en superficies con baja conductividad térmica puede darse el caso de que ocurran variaciones locales en la temperatura de la superficie debido al calor absorbido durante la condensación de las gotas, esto a su vez puede modificar la difusión de las moléculas de agua y en consecuencia la tasa de crecimiento de las gotas. En la sección 5.3 del libro "Dew water" de D. Beysens [5] se discute que la alta conductividad térmica y el uso de un baño térmico puede asegurar un perfil de concentración de humedad como los mostrados en la figura 1.3 y dar lugar a las etapas de crecimientos descritas arriba.

Adicionalmente, Ucar y Erbil al comparar el crecimiento de gotas en superficies con distintas propiedades observaron que los exponentes de las tasas de crecimiento cambian si se modifica la separación entre gotas [37].

1.7 Objetivos de la investigación

Como hemos mostrado en las secciones precedentes, diversos estudios han mostrado que el proceso de condensación de vapor de agua depende de las condiciones del entorno y de las propiedades de la superficie sobre la que se produce la condensación. Sin embargo, queda por elucidar los mecanismos microscópicos (como los gradientes de concentración y temperatura, así como los detalles del proceso de difusión) que están presentes en las distintas etapas de crecimiento de las gotas. Por este motivo, consideramos oportuno llevar a cabo un estudio experimental realizado con condiciones controladas, enfocado en analizar la dinámica inicial del proceso de condensación en sistemas no ordenados. En este trabajo empleamos sustratos con recubrimientos que aceleran el proceso de condensación, respecto del que se observaría sobre el propio sustrato sin recubrimientos bajo las mismas condiciones. Hemos

seleccionado dos tipos de sustratos: El primero consiste en láminas de vidrio recubiertas mediante técnicas de inmersión, por una solución que produce una película con propiedades macroscópicamente hidrofóbicas pero que a su vez presenta localizaciones fuertemente hidrofílicas. Este tipo de recubrimientos ha sido usado en investigaciones anteriores [38] por lo que, basados en dichas observaciones, se espera obtener una alta densidad de núcleos de condensación. El segundo recubrimiento, que no se mantiene adherido al sustrato, es una capa de hidrogel granulado dispuesta sobre el sustrato. De ahora en adelante, por claridad nos referiremos al primer tipo como sustratos con recubrimientos y al segundo tipo como sustrato con hidrogeles.

El objetivo general de esta tesis es: Analizar el proceso de condensación sobre sustratos con recubrimientos y con hidrogeles, para determinar qué aspectos de los que intervienen en la etapa inicial permiten estimar la evolución en etapas posteriores. Para alcanzar dicho objetivo nos planteamos varios objetivos específicos:

1. Caracterizar las estructuras en los sustratos con recubrimientos que promuevan la aparición de núcleos de condensación.
2. Determinar qué etapas de crecimiento de las BF están presentes en la condensación sobre los sustratos con recubrimientos.
3. Comparar la dinámica de crecimiento de gotas para distintas densidades de sitios de nucleación y determinar si la tasa de crecimiento se ve afectada por dichas densidades.
4. Realizar un análisis de la evolución de las características topológicas del patrón de condensación en busca de información adicional a las variables estadísticas clásicas.
5. Comparar la dinámica de condensación en sustratos con y sin hidrogeles, estudiando la masa de agua absorbida por el sustrato.
6. Determinar si, a temperaturas por encima del punto de rocío, el hidrogel es capaz de absorber vapor de agua directamente del ambiente.
7. Examinar qué efecto tiene el tamaño de grano de los hidrogeles usados, que se refleje en la cantidad de agua acumulada.

Este manuscrito de tesis comprende la introducción (capítulo actual), tres capítulos de resultados centrados en los dos sistemas de estudio: dos sobre sustratos con recubrimientos (el primero ofrece un análisis clásico y el segundo emplea herramientas de homología persistente) y un capítulo acerca de los sustratos con hidrogeles. Finalmente se detallan las conclusiones y perspectivas futuras de este trabajo.

Capítulo 2

Sustratos con distintas densidades de núcleos de condensación: Análisis clásico

En este capítulo estudiamos la evolución de los patrones de condensación formados sobre superficies con recubrimientos con distintas densidades de sitios de nucleación. El recubrimiento empleado incrementa la aparición de núcleos respecto de los que se producirían en superficies limpias (sin bordes ni impurezas) bajo las mismas condiciones experimentales. Comparamos cuatro casos de distintas densidades mediante un análisis clásico, es decir usando variables estadísticas como el radio promedio, la densidad de número de gotas y la superficie ocupada por las gotas en función del tiempo; que son empleadas habitualmente en el estudio de Breath Figures. Encontramos que la distribución inicial de sitios de nucleación y la densidad del número de gotas juegan un papel muy importante en la evolución del sistema definiendo una escala temporal en cada caso [39].

2.1 Sistema experimental

Los experimentos reportados en este capítulo han sido realizados en una cámara de condensación que consiste en un contenedor cilíndrico cerrado (no hermético). En el interior se ubica una placa de enfriamiento (sobre la que se coloca el sustrato) dejando un espacio lleno de aire (2 cm de altura en nuestro caso) hasta la tapa del contenedor. La cámara cuenta con un par de orificios por donde introducimos un flujo continuo de aire húmedo. Dichos orificios están situados en lados diametralmente opuestos y a la altura del sustrato. La tapa superior de la cámara posee una ventana de vidrio transparente que permite visualizar el proceso de condensación. La figura 2.1 presenta un esquema con los elementos principales del montaje.

Contenedor de la cámara de condensación

El contenedor que usamos está hecho con dos piezas cilíndricas de 10 cm de diámetro interno. La primera pieza, hecha de Polimetilmetacrilato (PMMA), posee una altura de 5 cm y es donde se coloca el dispositivo de enfriamiento. La segunda pieza, que sirve como tapa del contenedor se ha impreso con poliácido láctico (PLA, un polímero biodegradable usado en impresiones 3D) y tiene una altura de 3 cm. A los lados se hallan las entradas de aire y en su parte superior posee un agujero de 3 cm de

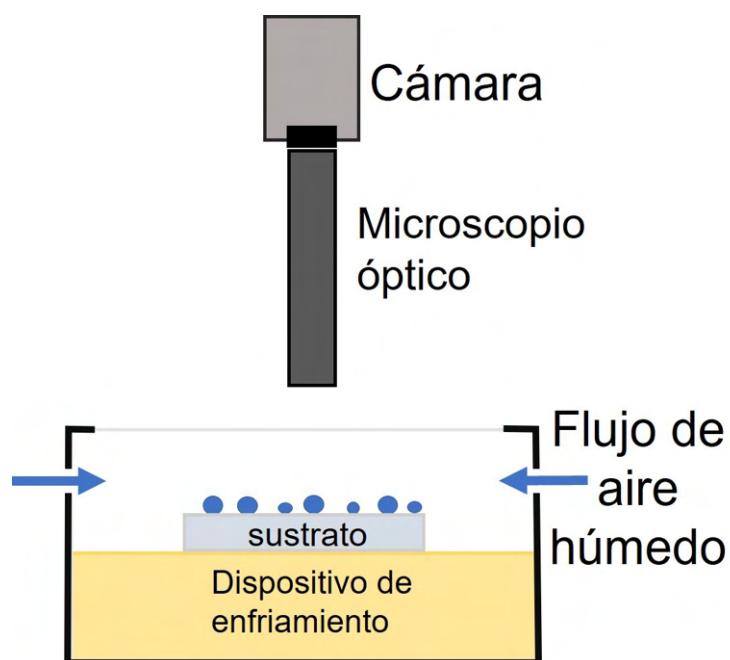


Figura 2.1: Esquema del montaje experimental empleado. El sustrato es colocado sobre un dispositivo de enfriamiento (peltier y tanque de refrigeración) dentro de un contenedor cerrado. A la altura del sustrato se introduce un flujo constante de aire húmedo, desde dos entradas opuestas diametralmente. Al disminuir la temperatura del sustrato podemos observar la formación de gotas cuya evolución es registrada con una cámara adaptada a un microscopio.

diámetro donde se coloca una ventana óptica de espesor 0.1 mm (este tipo de ventanas ofrece la ventaja de permitir obtener imágenes nítidas incluso para ampliaciones con un objetivo de 50x, que usamos en la etapa inicial de los experimentos).

Placa de enfriamiento

La temperatura del sustrato se controla usando un dispositivo peltier cuadrado, de 3 cm de lado. Dicho dispositivo está compuesto de un arreglo de semiconductores dispuestos de forma ordenada entre dos láminas de cerámica. Cuando se hace pasar una corriente a través de los semiconductores, se genera un flujo de calor de una cara del peltier hacia la otra, lo que produce una diferencia de temperatura entre las dos láminas de cerámica. El flujo de calor entre las dos caras del peltier aumenta con la intensidad de la corriente. Sobre la cara fría del peltier se coloca el sustrato, mientras que la cara caliente se pone en contacto (usando pasta térmica) con un tanque de cobre para favorecer la extracción de calor y aumentar la eficiencia del dispositivo. El tanque (cilindro de cobre cerrado 10 cm de diámetro y 5 cm de altura) se coloca en la base de la celda de condensación y se conecta a un baño térmico con refrigerador que mantiene circulando agua a una temperatura de (18 ± 0.5) °C. Utilizando una corriente de 0.32 A podemos conseguir que la cara fría del peltier llegue a 10 °C en un par de segundos. Las temperaturas se verifican con un termopar ubicado en el baño térmico y otro al lado del sustrato en el borde del peltier.

Fuente de aire húmedo

El aire que introducimos en la cámara de condensación proviene de una fuente de aire comprimido y filtrado, es transportado a través de tubos de Policloruro de vinilo (PVC) y, con un fluxímetro AALBORG (que opera entre 0 y 500 mL/min), mantenemos un flujo continuo de (140 ± 0.2) mL/min. Dicho flujo de aire lo injectamos al fondo de un recipiente a medio llenar con agua ultrapura y trozos de esponja, el agua burbujea unos minutos, incrementando la concentración de humedad del aire que posteriormente entrará a la cámara de condensación. Finalmente, este aire húmedo va llenando la cámara hasta que dentro de ella se alcanza un nivel de humedad relativa considerable (mayor al 60 % RH). El tiempo que tarda en alcanzar un cierto nivel de humedad depende de las condiciones de ambientales iniciales y del tamaño de la cámara. Con las condiciones habituales del laboratorio (20 °C y 40 % RH) se puede alcanzar una humedad relativa dentro de la cámara de condensación en torno al 70 % RH. La figura 2.2 muestra una medición de la humedad relativa dentro de la cámara de condensación, usando un higrómetro portátil, y podemos observar que alcanza un poco menos del 70 % RH en 20 minutos. Es importante mencionar que para el momento de los experimentos reportados en este capítulo no se contaba con un higrómetro con una sonda apropiada para monitorear la humedad continuamente durante los experimentos. Sin embargo, medidas puntuales durante los experimentos y otras como la de la figura 2.2 que fueron realizadas posteriormente nos permiten reafirmar las condiciones reportadas en este capítulo.

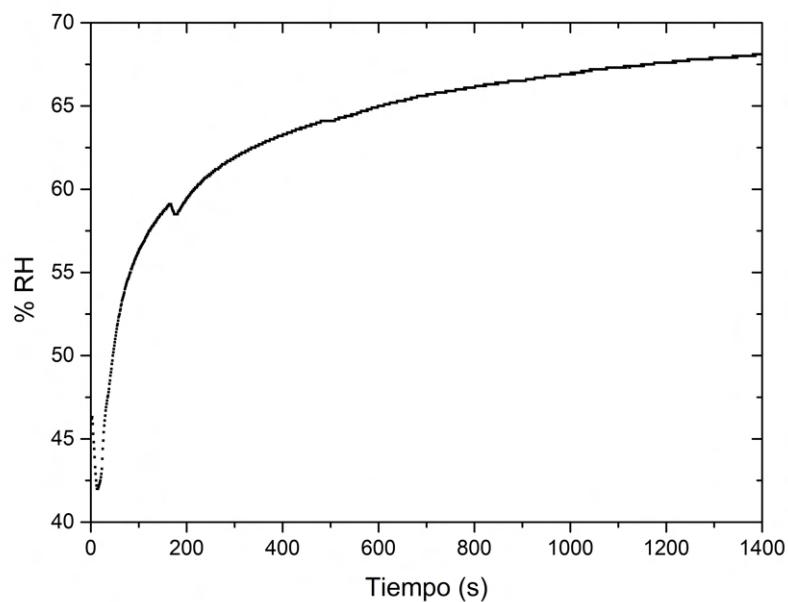


Figura 2.2: Variación típica de la humedad relativa dentro de la cámara de condensación al iniciar el flujo de aire húmedo. La medida fue realizada con un higrómetro portátil colocado dentro de la cámara con las condiciones típicas de un experimento, aunque no había ninguno en curso. El aire entra a la cámara con un flujo de 140 mL/min. La temperatura del laboratorio era 20 °C y se registraba una humedad relativa del 40 %.

Sujección de la cámara de condensación

La cámara de condensación se coloca sobre una plataforma móvil que nos permite realizar desplazamientos (entre 0.01 y 2 mm) en tres direcciones perpendiculares: De forma que podemos cambiar la región de observación cómodamente, así como modificar el enfoque del microscopio (al desplazarnos en el eje vertical). Dicha plataforma se encuentra en una base con tornillos que permite verificar la nivelación del sistema.

Sistema de visualización

Para registrar la evolución de los patrones de condensación formados, disponemos de un microscopio óptico de reflexión con objetivos de ampliaciones 50x, 20x y 10x. El microscopio está anclado a un soporte de forma que su eje de visión es perpendicular al sustrato, una fuente de iluminación se conecta al eje del microscopio de forma que la iluminación del sustrato se realiza también desde arriba. Al final del ocular se coloca una cámara (modelo DFK-33UX264 de Imaging Source) conectada a un ordenador que permite almacenar imágenes con una resolución de 2448x2048, lo que representa una región de observación de $220 \times 184 \mu\text{m}^2$, $558 \times 467 \mu\text{m}^2$ y $1101 \times 924 \mu\text{m}^2$ con las ampliaciones de 50x, 20x y 10x respectivamente.

2.2 Preparación de los sustratos

El primer paso en cada experimento consiste en la preparación de los sustratos, que se realiza de manera individual. Para ello hemos empleado vidrios portaobjetos cortados, con dimensiones 25 mm x 30 mm, a los que se le aplica un recubrimiento similar al usado por Seco-Gudiña en [38]. Este procedimiento le atribuye a la superficie un comportamiento macroscópicamente hidrofóbico pero con pequeños puntos de propiedades hidrofílicas que incrementan la tasa de nucleación. Antes de ello realizamos un procedimiento de limpieza del sustrato que consiste en: 1) Enjuagar el vidrio de forma vigorosa con chorros a presión (para arrastrar cualquier impureza presente), primero con acetona, luego con alcohol y posteriormente con agua ultrapura. 2) Sumergirlo en piraña básica (solución preparada al momento, con una proporción de volúmenes 5/3/1 de agua ultrapura, peróxido de hidrógeno al 33% m/v y amoniaco acuoso al 25 % m/m) en un baño térmico a 67 °C durante 40 minutos. 3) Enjuagarlo con agua ultrapura. 4) Secarlo con un chorro de aire comprimido filtrado.

Posteriormente se realiza un recubrimiento por inmersión: 1) En un recipiente pequeño, pero con espacio suficiente para sumergir el sustrato, colocamos 25 mL de HMDSO (hexametildisiloxano con 98 % de pureza), 2) añadimos 250 μL de OTS (octadeciltriclorosilano de pureza > 90 %) y mezclamos rápidamente con una varilla durante un par de segundos (La cantidad de OTS fue variada para comparar el resultado con distintas concentraciones, los valores definitivos utilizados se indican en la tabla 2.1). De esta mezcla, las zonas hidrofílicas serán producto de la presencia del OTS que tiene moléculas de carácter anfifílico, mientras que el HMDSO producirá el comportamiento hidrofóbico. 3) inmediatamente después de preparar la mezcla, sumergimos el sustrato y lo dejamos entre (5 y 10 minutos), posteriormente lo retiramos cuidadosamente quitando el exceso de líquido con aire comprimido filtrado. 4) lo llevamos a una estufa precalentada a 60 °C, en donde se deja secar durante 30 minutos. Aquí el

sustrato ya estaría listo para ser usado y debe manejarse con cuidado para no remover el recubrimiento (que podría ser eliminado parcialmente mediante fricción).

Como punto de comparación analizamos también un Breath Figure clásico, realizado con un vidrio sin el recubrimiento de HMDSO-OTS. En este caso empleamos un vidrio con un recubrimiento de óxido de indio y estaño (ITO - por sus siglas en inglés: Indium Tin Oxide) que hace que la superficie sea hidrofóbica (elegimos este tipo de sustrato ya que ha sido usado previamente en otros estudios del grupo de laboratorio como [17, 38]). Para asegurar la limpieza del sustrato seguimos los puntos 1 y 4 del procedimiento descrito en el primer párrafo de esta sección. Omitimos los pasos 2 y 3 ya que tras la piraña la superficie se vuelve muy hidrofílica (lo que es útil para realizar un recubrimiento adicional, pero no para este caso).

2.3 Protocolo de cada experimento

- Se enciende el baño térmico para la refrigeración del peltier y se mantiene la circulación de agua con una temperatura de (18 ± 0.5) °C durante todo el experimento.
- Colocamos el sustrato dentro de la cámara, fijándolo al peltier con una gota de $60 \mu\text{L}$ de agua ultrapura, asegurándonos de eliminar cualquier burbuja de aire entre el sustrato y el peltier. De pruebas preliminares hemos observado que esta cantidad de agua es suficiente para producir una capa, de espesor $\approx 0.08\text{mm}$, que cubre toda la superficie inferior del sustrato. Aunque pueda existir variabilidad en su espesor, el uso de la capa de agua es eliminar la presencia del aire entre el sustrato y el peltier mejorando la eficiencia en la conductividad. Si se observaba la presencia de aire, se retiraba el sustrato (secándolo junto con el peltier) y se volvía a repetir la colocación del sustrato con otra gota de agua.
- Enfocamos la superficie, aproximadamente en el centro del sustrato. Como referencia, tomamos una foto a varias ampliaciones y comenzamos el experimento con la ampliación de 50x.
- Activamos el flujo de aire húmedo, manteniéndolo fijo a 140 mL/min y esperamos un par de minutos para que la humedad dentro de la cámara haya aumentado apreciablemente.
- Comenzamos la captura de imágenes, a intervalos regulares.
- Activamos la corriente del peltier, que ha sido previamente calibrada para producir un temperatura de 10 °C en el sustrato. Dicha temperatura se alcanza en aproximadamente 2 segundos.
- Dejamos evolucionar el patrón de gotas hasta un momento en el que el tamaño de gotas ha crecido lo suficiente como para cubrir más de la mitad de la superficie de observación. Llegados a ese punto realizamos un cambio de objetivo a una ampliación menor. En nuestro caso pasamos de 50x a 20x y dejamos avanzar la dinámica hasta que se obtiene de nuevo el mismo nivel de llenado.
- Al finalizar el experimento se inspecciona de nuevo el sustrato a distintas escalas para comprobar si han habido cambios en el recubrimiento como producto de la condensación. Las fotografías obtenidas confirman que no ha sido así.

2.4 Caracterización de los sustratos

Como indicador de la mojabilidad conseguida en los sustratos, propiedad que modifica la tasa de nucleación [11], el ritmo de crecimiento de la BF y el porcentaje de llenado máximo [32]; estimamos el ángulo de contacto de una gota de agua ultrapura con la superficie. Usamos el método de inclinación de la superficie que consiste en: colocar una gota pequeña (nosotros usamos una gota de 20 μL) sobre el sustrato en posición horizontal en una plataforma cuya inclinación podemos cambiar gradualmente hasta dejar el sustrato en posición vertical. Usamos una pantalla para iluminar la gota y crear un buen contraste de la superficie de la gota. Luego grabamos un vídeo de la gota (a una velocidad de 10 fps), mientras inclinamos la superficie lentamente, hasta que la gota comienza a desplazarse bajo efecto de la gravedad. Medimos los ángulos de contacto de avance (θ_a) y de retroceso (θ_r) en el fotograma previo al desplazamiento de la línea de contacto de la gota con la superficie (ver figura 2.3).

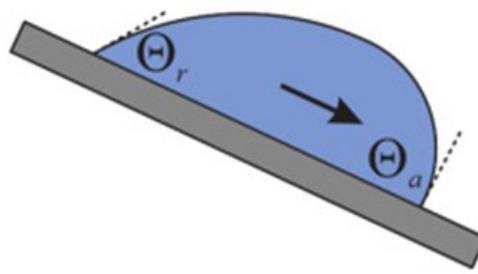


Figura 2.3: Esquema que representa los ángulos de contacto de avance y retroceso de una gota, medidos con el método de la superficie inclinada. Luego de que la superficie ha alcanzado cierta inclinación, la gota inicia su desplazamiento. El ángulo de avance se obtiene del lado al que se mueve la gota y el de retroceso del lado opuesto.

Si la gota está muy adherida a la superficie se observa que la línea de contacto puede haberse desplazado de un lado, pero no del lado contrario (deformando la gota, estirándola si se ha desplazado la línea de avance o comprimiéndola si se ha movido la línea de retroceso). En esos casos se sigue inclinando lentamente la superficie hasta que el lado fijado comience a desplazarse, el ángulo de cada lado se mide en la foto anterior al desplazamiento de su lado correspondiente. Usamos el ángulo de contacto promedio, $(\theta_a + \theta_r)/2$, como indicador de la hidrofobicidad de las superficies empleadas, aunque se asume que el ángulo de contacto de cada gota en la distribución oscila entre θ_a y θ_r durante el experimento. Cuando la gota esté creciendo por absorción de humedad predominará el ángulo de contacto de avance, asumiendo que la línea de contacto se desplaza radialmente hacia afuera; mientras que si el crecimiento de la gota ha sido producto de coalescencias, la línea de contacto se desplazará de manera asimétrica hacia el centro de la nueva gota y en este caso el ángulo de contacto de retroceso tendrá más peso. La tabla 2.1 muestra los ángulos de contacto medidos para cada superficie, con su desviación standar a partir de diez mediciones.

Antes y después de cada experimento inspeccionamos la apariencia de la superficie, registrando imágenes de la zona de observación a distintas ampliaciones. La figura 2.4 muestra la imagen previa a los experimentos, con una ampliación de 10x, de los cuatro casos analizados etiquetados como: Clásico (a), Bajo (b), Intermedio (c) y Alto (d). El primero de ellos es el caso sin recubrimiento (por eso la etiqueta

Tabla 2.1: Ángulos de contacto de avance (θ_a) y retroceso (θ_r) de una gota de agua con los sustratos analizados. También se incluye la concentración de la solución y el tiempo de inmersión de los sustratos para obtener los recubrimientos.

Sustrato	θ_a (°) ±SD	θ_r (°) ±SD	c. (% (v/v))	Tiempo en sol. (min)
Clásico	91 ± 3	62 ± 2	NA	NA
Bajo	130 ± 6	79 ± 5	0.8	10
Intermedio	120 ± 3	93 ± 6	0.5	10
Alto	124 ± 3	96 ± 3	1.0	5

"clásico") y los demás son etiquetados según la densidad de núcleos de condensación que presentan al inicio de los experimentos (y no según la cantidad aparente de impurezas, como es discutido en el siguiente párrafo). En la figura se puede apreciar que los recubrimientos dejan una colección de puntos y/o manchas en el sustrato, que asociamos son "impurezas" producto de la sedimentación de la mezcla usada, consideramos que es más probable que se forme un núcleo de condensación en dichas zonas debido a la propiedad hidrófila del OTS. Sin embargo, como se muestra más adelante, no todos estos puntos dan lugar a la formación de una gota de tamaño relevante durante los experimentos. En la figura se marca con un recuadro negro la ROI para 50x, que es la usada al inicio de los experimentos con los recubrimientos; con flechas azules se indican un par de defectos del microscopio que también están presentes en las imágenes del caso Clásico.

En la figura 2.5, se muestran las micrografías para 50x y puede observarse más claramente que el caso Alto muestra una cantidad elevada de impurezas, lo que además coincide con el hecho de que dicho sustrato presenta el mayor número de núcleos de condensación entre los casos analizados. No obstante, de la inspección de estas imágenes puede observarse el caso Bajo posee una densidad de impurezas aparentemente mayor que la del sustrato Intermedio; y aún así los hemos etiquetado de manera contraria. El motivo es que en realidad el caso Intermedio muestra un mayor número de sitios de nucleación, que es en lo que nos enfocamos en este estudio.

La elección de las etiquetas de los casos se aprecia más claramente observando las distribuciones de gotas en los instantes 6 s, 120 s y 180 s de la figura 2.6. Si nos enfocamos en el fondo de cada secuencia, vemos no solo que el sustrato del caso Bajo tiene más impurezas que el etiquetado como Intermedio, sino que los tres sustratos con recubrimientos muestran gran cantidad de impurezas en las que no ha llegado a formarse ninguna gota. La densidad de número gotas presentes a los pocos segundos (12 s) de haber comenzado el experimento es la que usamos como referencia para etiquetar los casos.

Al comparar las fotos para tiempos similares en la figura 2.6 puede notarse que las gotas formadas son de mayor tamaño en casos con menor densidad de núcleos de condensación. Este hecho puede entenderse como la repartición de la humedad entre los sitios disponibles: ya que el volumen condensado durante un intervalo de tiempo depende del flujo y de la concentración de humedad en el aire. Como todos los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones, la concentración de humedad tendría que ser similar en todos los casos y, a mayor cantidad de núcleos menor será la humedad disponible

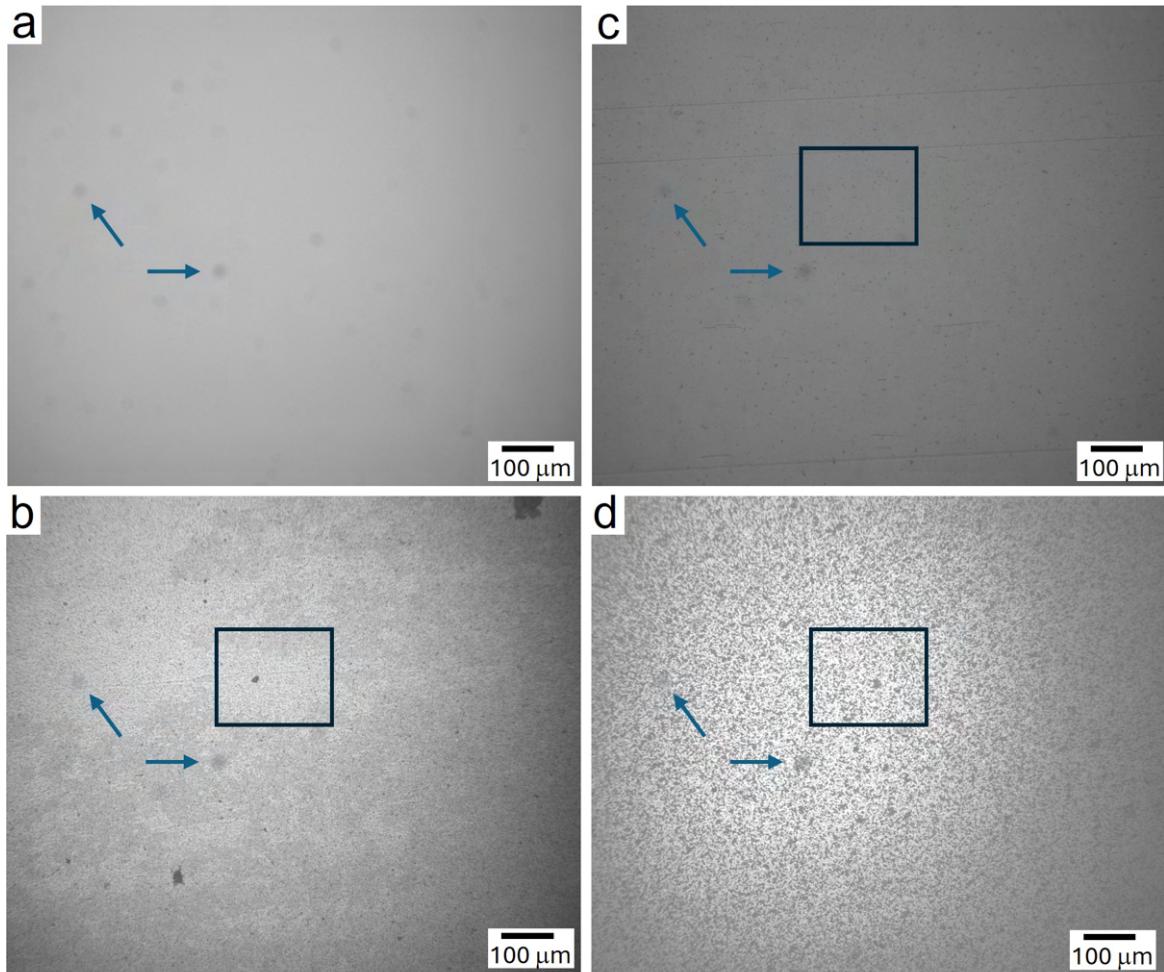


Figura 2.4: Micrografías de los sustratos usados, para comparar sus superficies previamente a los experimentos. En la foto del caso Clásico (a) se observan unas manchas oscuras que están presentes en el instrumento óptico (por ello se encuentran en todas las imágenes), un par de ellas están señaladas por las flechas. Mientras que en los demás casos se observan múltiples impurezas producto de la sedimentación del recubrimiento. Las imágenes completas se capturaron bajo una ampliación de 10x. Los recuadros en los casos Bajo (b), Intermedio (c) y Alto(d), representan la ROI inicial para dichos experimentos (con ampliación 50x). En el caso Clásico se utiliza la zona completa de 10x.

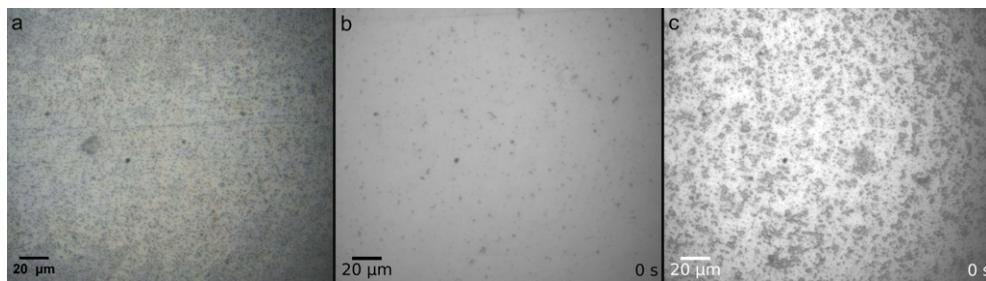


Figura 2.5: Micrografías con ampliación de 50 x para los sustratos con recubrimientos. Los casos son etiquetados como Bajo (a), Intermedio (b) y Alto (c), debido al número de sitios de nucleación durante la dinámica. La densidad inicial de puntos observados no representa la densidad de núcleos reales. Nótese por ejemplo que hay más puntos en (a) que en (b).

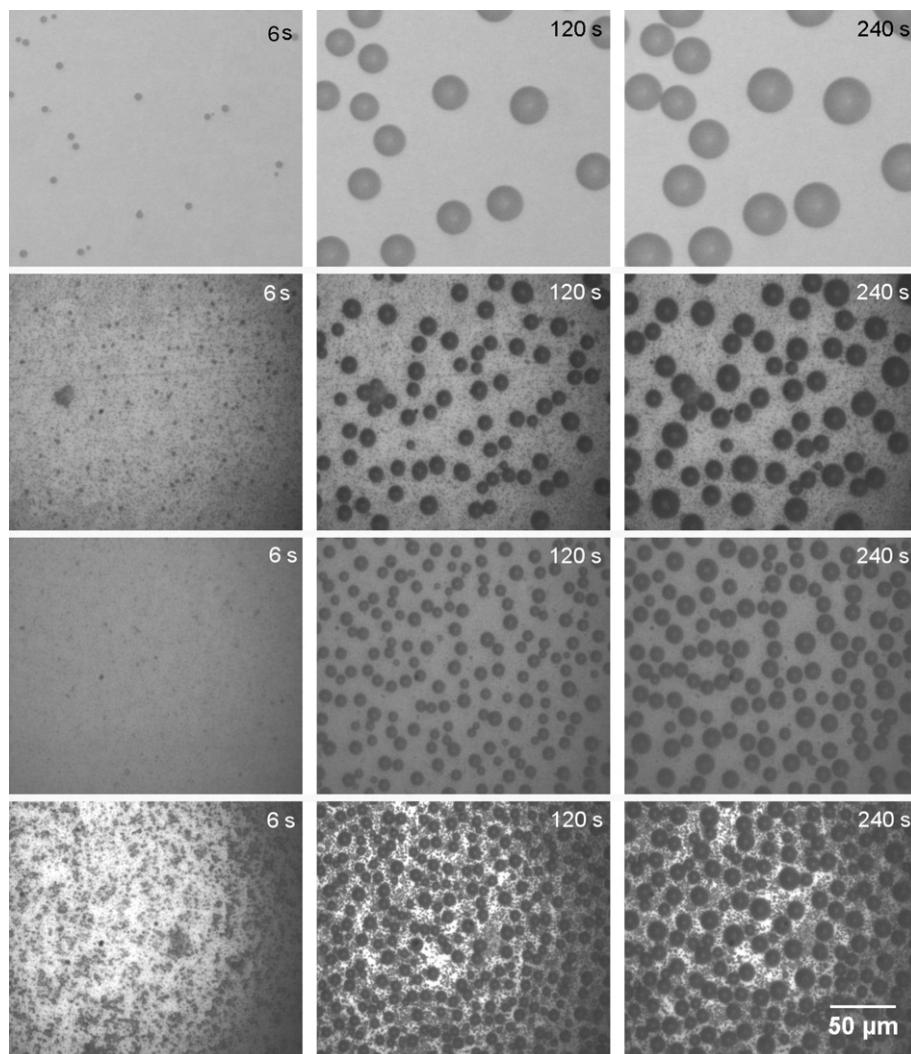


Figura 2.6: Micrografías de la distribución de gotas para distintos tiempos del experimento ($t = 6\text{ s}$, 120 s y 240 s). Vemos que aunque inicialmente hay un gran número de impurezas, solo en una fracción de ellas predomina el crecimiento y serán los puntos que reconoceremos como núcleos de condensación.

para ser absorbida por cada uno de ellos.

2.5 Medición del tamaño y posición de las gotas

El procesamiento de las imágenes se realiza con programas desarrollados en Python, haciendo uso de diversas rutinas de paquetes libres como: scikit-image, imageio, scipy, entre otras. Con estos programas podemos estimar las posiciones y tamaños de las gotas presentes en cada imagen pero como todas las fotografías del sistema son capturadas desde arriba, medimos el área de la proyección de la gota sobre el sustrato (sin considerar deformación en el eje vertical). Adicionalmente, hemos observado que las gotas condensadas tienen forma de casquete esférico, por simplicidad, en la implementación de las rutinas de detección priorizamos la búsqueda de elementos circulares (con excepción para el sustrato clásico, en donde las gotas presentan mayor fijación y pueden presentar formas oblongas tras coalescer). Si una gota presenta una forma no esférica se estima su superficie y se le asocia el radio de un círculo con la misma área, por ejemplo en el caso de detectemos una elipse con semiejes a y b , el radio equivalente sería $r = \sqrt{ab}$.

Con los datos obtenidos calculamos las variables usadas clásicamente en la literatura para comparar la evolución de la BF en los distintos casos. Para comenzar, vemos en la figura 2.7a la estimación del promedio del radio al cubo de las gotas, que sería una representación del volumen promedio de las gotas para los distintos casos si lo multiplicamos por el factor correctivo γ (que depende del ángulo de contacto θ , donde para una semiesfera sería: $\frac{2\pi}{3}$, y, de forma general:

$$\gamma = \begin{cases} \frac{\pi}{3}(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) & \text{si } \theta_m \geq 90^\circ \\ \frac{\pi(1-\cos \theta)(2+\cos \theta)}{3(1+\cos \theta) \sin \theta} & \text{si } \theta_m < 90^\circ \end{cases} \quad (2.1)$$

En la figura 2.7a observamos que inicialmente el tamaño de las gotas es mayor a medida que se disminuye la densidad de núcleos (consistente con la figura 2.6) pero, a tiempos largos, el tamaño de gotas registrado y su velocidad de crecimiento, se asemeja cada vez más entre los sustratos con recubrimiento. En la figura 2.7b representamos una idea de volumen total de condensado (esto es la suma de todos los radios al cubo, de las gotas en cada instante pero también sin considerar γ), y vemos que este "cuasi volumen total" crece linealmente en el tiempo la mayor parte del periodo analizado, lo que puede indicar que se encuentra en un estado estacionario. En ninguna de las situaciones realizamos la corrección con el factor γ porque no sabemos su evolución exacta sino que solo podemos estimar los valores límite a partir de los ángulos θ_a y θ_r . La diferencia mostrada por el sustrato clásico y los demás puede estar asociada a que, a tiempos largos, el caso clásico presenta grandes gotas que demoran más tiempo en recuperar la forma esférica generando una mayor desviación del radio de relajación promedio¹. Otra hipótesis que tiene sentido plantear aquí, es que exista una gran variabilidad en el ángulo de contacto a lo largo de todo el experimento y que además sea dependiente del tamaño de las gotas y su interacción con las impurezas.

¹Con radio de relajación me refiero al que alcanzarán las gotas tras su crecimiento luego del finalizar el fenómeno de "stick-slip" [37, 40] o si no lo presentasen.

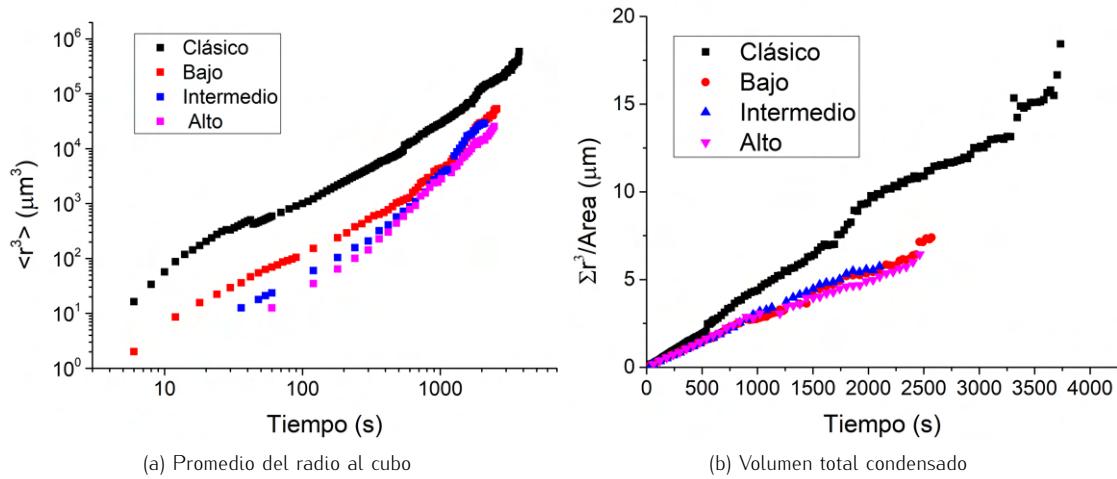


Figura 2.7: Izquierda: Radio al cubo promedio de la distribución de gotas. Bajo las mismas condiciones, bajas densidades de núcleos producen gotas más grandes en intervalos de tiempo similares. Derecha: Idea de "volumen total condensado", estimado como la suma de los radios al cubo de todas las gotas en el tiempo dado, por área de observación. Presenta un comportamiento aproximadamente lineal en el tiempo, característico de un sistema en estado estacionario. La desviación del caso clásico respecto del resto puede ser atribuida a su valor bajo del ángulo de retroceso, lo que ocasiona que las gotas mantengan formas no esféricas tras las coalescencias durante más tiempo que los otros casos.

2.6 Comportamiento en tiempos iniciales

Para definir la densidad de núcleos nos enfocamos en los cambios ocurridos durante los primeros 12 s, aunque hemos observado que puede haber nuevas nucleaciones a tiempos posteriores que no se deben a la creación de nuevas familias de gotas tras la liberación del sustrato por coalescencias. Esto solo ha sido observado en los sustratos con recubrimientos mientras que en el caso clásico, como es usual, la etapa de nucleación ocurre al inicio y en un intervalo de tiempo corto. En nuestros resultados para este sustrato todas las gotas de la primera familia provienen de gotas que ya son visibles a los 6 s.

En los casos con recubrimientos nos encontramos con que las impurezas dificultan la identificación de gotas de menor tamaño que las que podríamos detectar si se tratara del caso clásico (donde la presencia de impurezas debería ser escasa). Este inconveniente hace que no podamos obtener un análisis claro para tiempos cortos cuando la densidad de impurezas es elevada: razón por la que el tiempo más corto para el que hemos medido la distribución de gotas es de: 6s, para los casos clásico y bajo, 36 s para el caso intermedio y 60 s para el alto.

Otro fenómeno interesante que se presenta en los casos con recubrimiento, es que algunas gotas llegan a formarse, y crecer hasta un tamaño apreciable, pero se evaporan pasados unos segundos. Esto puede deberse a que haya núcleos más "fuertes" que otros, donde la distribución de moléculas de las sustancias del recubrimiento disminuya la energía superficial más que en otros puntos. Otro motivo que podría contribuir a la evaporación de gotas es la cercanía de los núcleos de condensación, lo que podría producir una mayor disminución de humedad entre las gotas debido al solapamiento de los

perfíles de concentración de cada gota. Aunque la separación entre gotas sea un factor aparentemente importante para definir la tasa de crecimiento [37], no creemos que sea motivo suficiente porque, por un lado, no observamos un umbral de distancias entre núcleos por debajo del cuál se observe evaporación. Y, por otro lado, este fenómeno no ha sido observado en la literatura en trabajos con distancias entre gotas considerablemente pequeñas [41]; a menos que se presente un gradiente o aspecto que fomente la creación de un sumidero de vapor [20, 22]. Castillo y Weibel, exponen que una estimación apropiada debería considerar también el tamaño de la gota en estudio, de tal manera que la tasa de crecimiento la tasa de crecimiento sea proporcional al radio e inversamente proporcional a la distancia entre gotas. Así gotas vecinas aún separadas entre sí significativamente, deben ser consideradas si se desea hacer una estimación precisa de la dinámica de crecimiento [24].

En la figura 2.8 se muestra una secuencia de imágenes para el caso intermedio en el que vemos (indicadas con flechas blancas) algunas gotas que solo sobreviven unos pocos segundos. Este fenómeno no solo ocurre al inicio del experimento sino que, como puede verse en el caso de la gota marcada con el recuadro blanco, puede continuar su crecimiento durante varios minutos y luego de que muchas otras gotas ya se hubiesen evaporado y de repente deje de crecer y comienza a evaporarse.

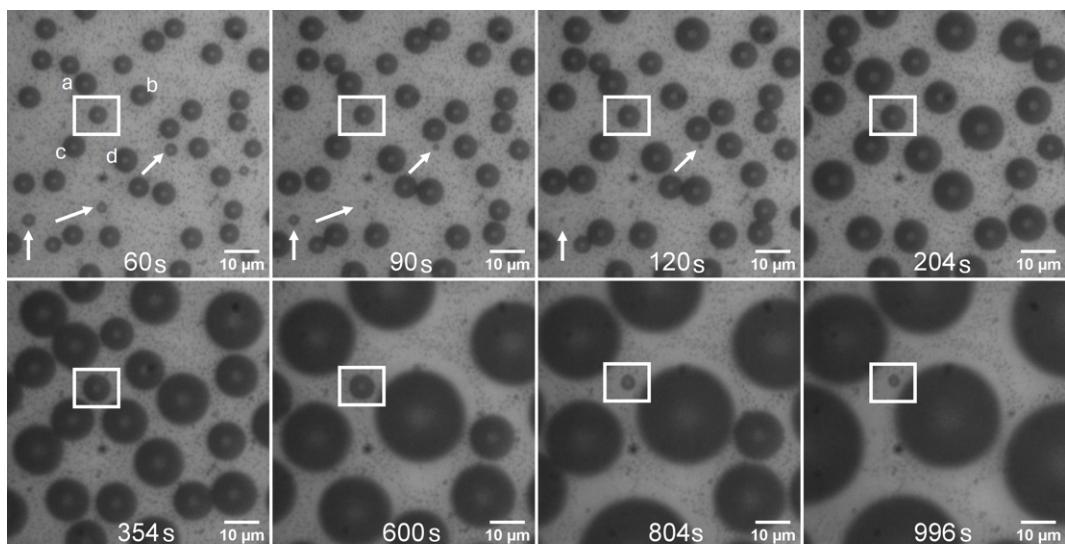


Figura 2.8: Fotografías de la distribución de gotas para distintos tiempos en donde se observa que la mayoría de las gotas crecen por absorción de vapor de agua o por coalescencias, pero hay algunas que se evaporan a los pocos segundos (señaladas con flechas) y algunas incluso pueden crecer durante un período más largo para evaporarse posteriormente (ver recuadro blanco). Estas imágenes corresponden al caso intermedio.

Una situación que pensamos que podría brindar una idea acerca de la estabilidad de los núcleos sería evaluar si las nuevas nucleaciones (de nuevas familias) ocurren en los mismos puntos en los que han habido núcleos al inicio. En nuestros experimentos no se observa que nuevas gotas condensen en sitios previamente identificados como núcleos; esto solo lo hemos observado en situaciones donde hay una impureza muy pronunciada como la encontrada en el caso Bajo (ver figura 2.5 (a)). La figura 2.9 muestra la evolución del radio de gotas en función del tiempo. Como se espera, el radio de las gotas

individualmente va creciendo como $t^{1/3}$, aunque una de las gotas (la número 25) muestra inicialmente la misma tasa de crecimiento pero pasados los 100 s presenta un cambio en su dinámica y comienza a disminuir de tamaño. Las otras gotas en el gráfico corresponden a las vecinas más cercanas alrededor de dicha gota, y ninguna de estas otras gotas muestra aceleración en su crecimiento debido a la absorción del vapor de la gota que se evapora. Consideramos la cercanía entre bordes de gotas. Al elegir una gota como central, definimos como referencia la posición de su centro (P_c) y su radio (r_c) en el tiempo t_c . Decimos que la gota i se encuentra a una distancia d_{ci} definida como la distancia entre sus centros menos la suma de sus radios $d_{ci} = |P_c - P_i| - (r_c + r_i)$. Seleccionamos como vecinas más cercanas aquellas con menor d_{ci} en un tiempo dado. En tiempos posteriores los vecinos más cercanos pueden cambiar debido a colescencias, o cambios de tamaño de gotas por evaporación o variación en su ritmo de crecimiento.

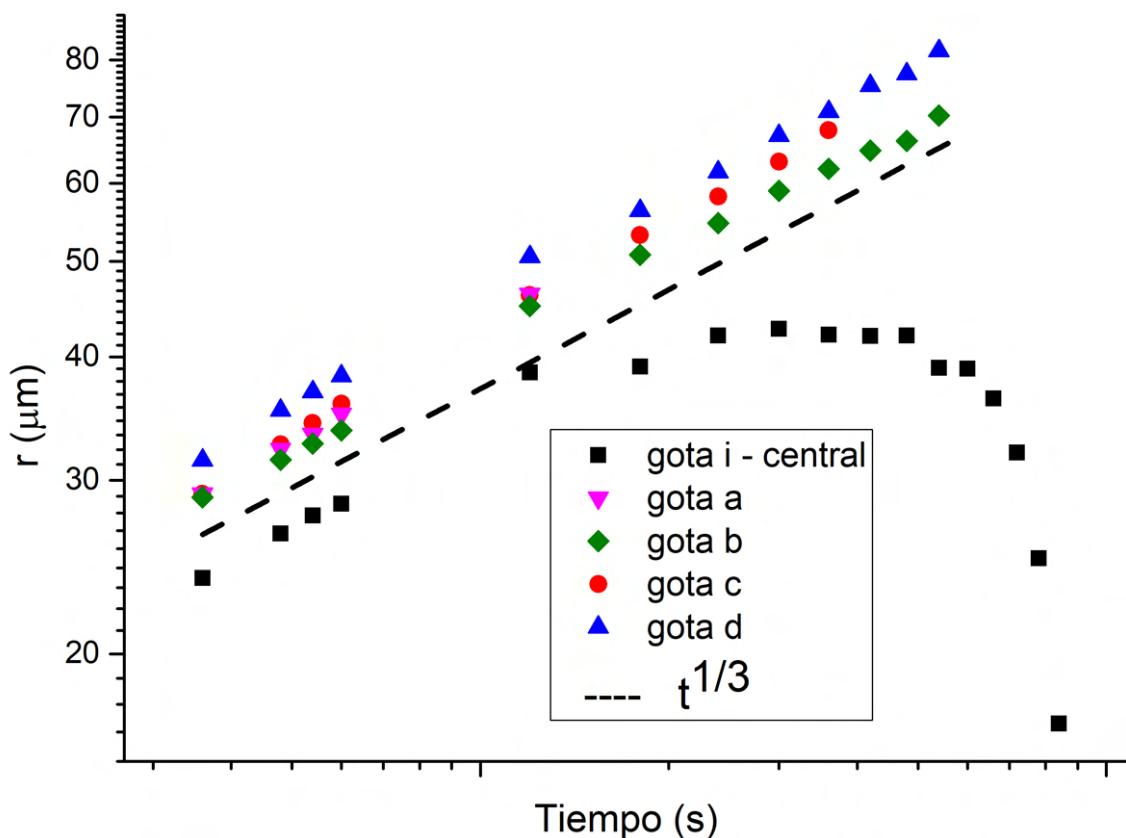


Figura 2.9: Evolución del radio estimado para la gota del recuadro blanco en la figura 2.8 (gota 25) y la evolución del radio de sus vecinas más cercanas en el tiempo inicial (36s). La línea a trazos representa un comportamiento proporcional a $t^{1/3}$. Caso intermedio.

En un caso mucho más denso, que no fue analizado, no es posible distinguir si los cambios mostrados hasta los 18 s se deben a crecimiento de gotas exclusivamente o si también hay nuevas nucleaciones. Sin embargo, sí se observa el crecimiento acelerado de unas pocas gotas respecto del resto lo que conlleva una cantidad elevada de coalescencias en tiempos muy cortos. Lo interesante en este caso es que no se detecta la evaporación de gotas sino que muchas parecen detener su crecimiento y desaparecer solo tras coalescer.

2.7 Distribución espacial de los núcleos de condensación

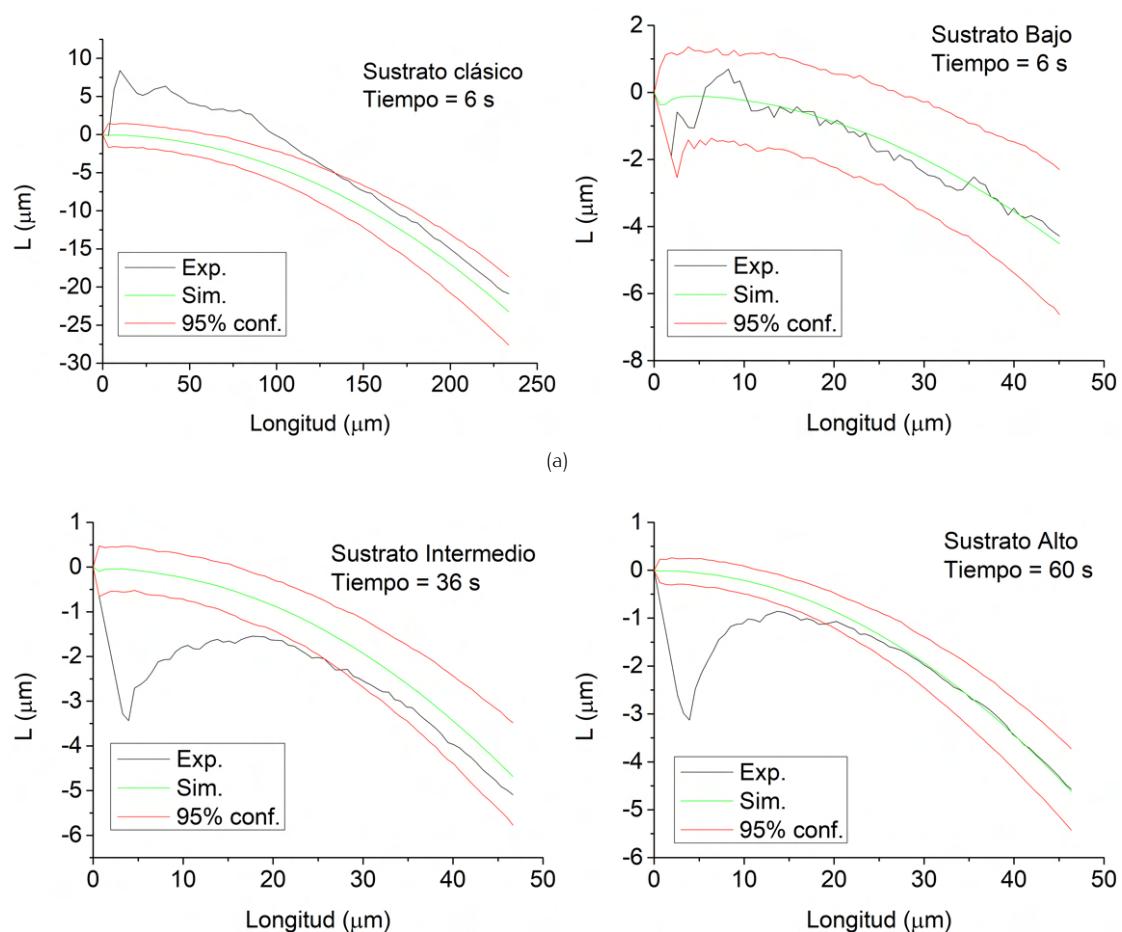
La distribución de núcleos en un sustrato homogéneo debería ser completamente aleatoria ya que no habría ninguna posición preferencial para que ocurran las fluctuaciones que dan lugar a una transición de fase. En el caso de los recubrimientos que empleamos en nuestros experimentos, si bien es cierto que existen impurezas que pueden reducir la energía para la formación de núcleos en dichos lugares su distribución debería ser aleatoria. Un chequeo que se puede realizar, para verificar la aleatoriedad de una distribución de puntos, es ver si pueden ser modelados como un proceso de Poisson homogéneo e isotrópico. Para ello realizamos el modelado de una población de puntos aleatorios, con la misma densidad que las poblaciones de gotas de cada sustrato para los tiempos iniciales, y comparamos la función L de Ripley-Besag ([42–44]) de los puntos experimentales y los de la simulación (añadimos los límites del intervalo de confianza al 95%). La función L de Ripley-Besag es una medida espacial utilizada para analizar la distribución de puntos en un área determinada y determinar si es aleatoria, agrupada o uniforme. Se calcula mediante la proporción de puntos en un área dada que se encuentran alrededor de cada punto dentro de una cierta distancia.

En la figura 2.10a presentamos la función L , calculada con la distribución de centros para cada tiempo. Mostramos el menor de los tiempos analizados en cada caso y observamos que el sustrato clásico posee una densidad de puntos más elevada a distancias cortas indicando que hay agrupamientos de gotas a los 6 s. El sustrato bajo presenta una distribución que se comporta como aleatoria dentro del intervalo de confianza; mientras que los sustratos altos e intermedio poseen una distribución de puntos con mayor dispersión de lo esperado. El hecho de que los últimos dos sustratos presenten menos gotas puede deberse a las coalescencias que han ocurrido en los tiempos iniciales, así como a las gotas que se han evaporado en instantes anteriores. En la figura 2.11 mostramos la función L para un tiempo posterior (180 s) del caso Alto, y vemos que presenta el mismo comportamiento de dispersión respecto de la simulación. A los 180 s, la función L de los demás casos presenta un comportamiento similar difiriendo entre ellas solamente en el rango de distancias que está claramente definido por el tamaño de gotas.

2.8 Densidad de gotas

El comportamiento de la densidad número superficial de gotas se muestra en la figura 2.12. Debido a que los experimentos fueron realizados con escalas de observación distintas, representamos el gráfico con doble eje para poder enfocarnos en la forma de las curvas más que en los valores concretos. El eje de la derecha (que alcanza menores valores de densidad) corresponde al sustrato clásico, mientras que las densidades de los sustratos con recubrimientos se reflejan en el eje izquierdo. De la forma de las curvas cabe resaltar que el sustrato clásico comienza con una disminución del número de gotas para luego alcanzar una zona de densidad casi constante antes de que vuelva a disminuir. Este comportamiento es consistente con la presencia de agrupamientos de gotas a tiempos iniciales (ver función L de la figura 2.10a), estos grupos de gotas comienzan a crecer y a coalescer creando nuevas gotas que ahora estarán muy separadas entre sí. Así se obtiene un período sin coalescencias hasta que las gotas son lo suficientemente grandes como para entrar en contacto con gotas vecinas.

El sustrato bajo, no muestra decrecimiento inicial de la densidad de gotas pero sí una zona casi

Figura 2.10: Funciones L iniciales

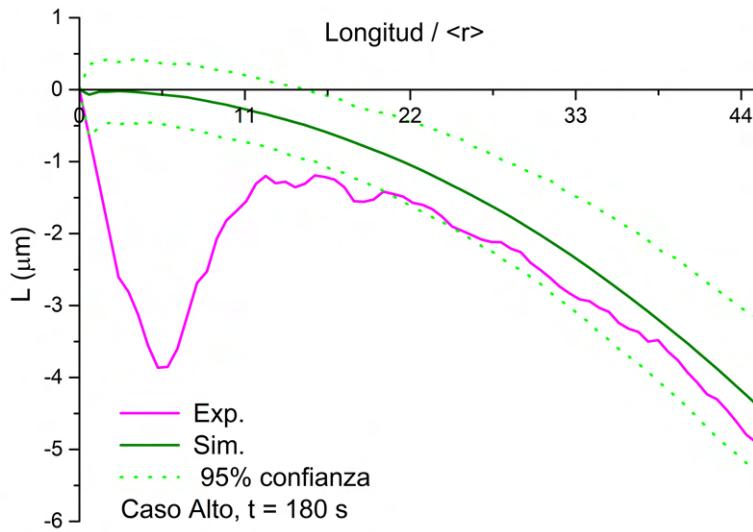


Figura 2.11: Función L a los 180 s, escalada con el radio promedio de las gotas en ese instante. Se puede observar que presenta el mismo comportamiento que en los primeros tiempos analizados, con lo que inferimos que mantiene el mismo comportamiento aleatorio.

constante. Como se mostró anteriormente, la distribución inicial de gotas de este sustrato es la que se asemeja más a una distribución aleatoria. Sin embargo, en la sección 2.6 describimos que en este sustrato se observa la formación de pequeñas gotas que crecen o se mantienen invariantes durante unos poco segundos y luego desaparecen. Considerar dichas gotas, aunque sobrevivan por períodos de tiempo más cortos que otras gotas, compensará las coalescencias que puedan ocurrir durante ese tiempo, resultando en una densidad casi constante.

Los casos intermedio y alto, tendrían pocas coalescencias al inicio (siguiendo la misma idea de que su función L, figura 2.10a, muestra que hay dispersión a cortas distancias) pero hay más gotas que se evaporan durante los primeros segundos. La cantidad de gotas que se evaporan se reduce considerablemente luego de unos pocos minutos del experimento, así que para enfocarnos en analizar distribuciones de gotas donde predomine el crecimiento (dejamos el análisis correspondiente del período de coexistencia entre condensación y evaporación para futuros trabajos) exploraremos lo que ocurre a tiempos posteriores a 3 minutos desde que inició el experimento.

2.9 Definición de una densidad inicial y un tiempo característico

Una vez que ya hemos establecido que analizaremos los datos a partir de los tres minutos, que ya hemos chequeado la función L para los tiempos 180 s de todos los sustratos y comprobamos su compatibilidad con un proceso de Poisson, de tal manera que podemos suponer que a partir de dicho tiempo nuestras distribuciones de gotas presentan aleatoriedad espacial completa (CSR, por sus siglas en inglés). Además del gráfico de densidad original vemos que a partir del tiempo 180 s el comportamiento es monótono, ya se habrían eliminado las gotas de comportamientos “anómalos” y los clústers y la etapa de nucleación ya habría cesado. Por lo que a partir de ese momento el único motivo por el que exista un cambio en la densidad de gotas es que ocurran coalescencias. De esta manera, podemos

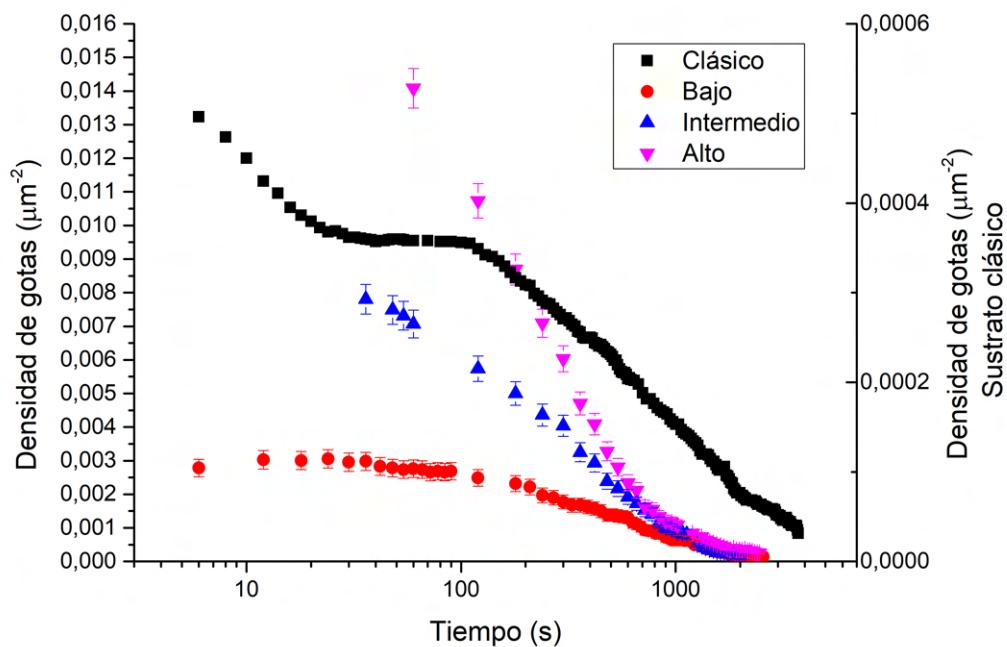


Figura 2.12: En la figura se muestra la densidad de gotas como función del tiempo para cada sustrato. Ya que el área de observación del sustrato clásico es mayor que el resto, se representan dos escalas: el eje derecho corresponde al sustrato clásico y el izquierdo a los sustratos con recubrimiento. Las curvas para los casos con menor densidad muestran una zona de poca variabilidad de la densidad después de la que existe una disminución continua de la densidad de gotas.

imaginar que si tenemos una distribución de núcleos con una densidad inicial ρ_0 sobre un sustrato de área S habrá, en promedio, $\rho_0\pi\Delta^2$ núcleos en un área circular de radio Δ . Y por lo tanto, una gota de radio Δ habrá sufrido ese número de coalescencias (menos uno, por ella misma). Si ahora consideramos que existe un cambio infinitesimal en el círculo dado, habrá una disminución de la densidad debido a coalescencias que será proporcional a $\rho d(\pi\Delta^2)$. Podríamos aproximar que el sistema completo seguiría:

$$d\rho = -\rho\rho_0 d(\pi\Delta^2) \Rightarrow \frac{\rho}{\rho_0} = e^{-\rho_0\pi\Delta^2} \quad (2.2)$$

donde, el lado derecho de la expresión representa la probabilidad de que una gota no tenga ningún vecino a distancias menores que Δ .

Adicionalmente, de la literatura [3] sabemos que una buena aproximación para describir el crecimiento de una gota sería con $r_i(t) = (r_i^\alpha + At)^{1/\alpha}$. Y como vimos en el gráfico 2.9, incluso en la presencia de gotas de comportamiento "anómalo", las gotas individuales siguen una ley de potencia que va como t^α . Asumamos ahora que en este tiempo de observación todas las gotas tienen el mismo tamaño aproximado $(At)^{1/3}$ (ya que los eventos de coalescencias son escasos). Una coalescencia entre dos gotas ocurrirá cuando la distancia que las separa $d_{ij} = r_i + r_j$, entonces dos gotas del radios iguales coalescen si están a una distancia $d_{ij} = 2(At)^{1/3}$. En el caso que estamos considerando A es proporcional a $(\gamma\rho_0)^{-1}$ (sección 4 de [3]), es decir $A = C(\gamma\rho_0)^{-1}$. De este modo, para tiempos cortos (cuando las coalescencias no dominan la dinámica) podemos obtener:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = e^{-\rho_0 4\pi (At)^{2/3}} = e^{-\rho_0^{1-2/3} 4\pi (Ct/\gamma)^{2/3}} \quad (2.3)$$

que podemos expresar como una función de Kohlrausch–Williams–Watts [45] de la forma:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = e^{-(t/\tau)^{2/3}} \quad (2.4)$$

con $\tau = \gamma(4\pi)^{-3/2}C^{-1}\rho_0^{1-3/2}$. Utilizando esta función podemos ajustar los datos para la densidad de gotas en tiempos superiores a 180 s, a partir de los cuales obtenemos para cada sustrato un valor de densidad inicial ρ_0 y uno de tiempo característico τ . Los valores obtenidos en los ajustes se muestran en la tabla 2.2, que como se muestra en la figura 2.13 el mejor ajuste de los puntos, indica que están relacionados mediante la expresión: $\tau/\gamma = 6\rho_0^{-0.55}$ con lo que se puede aceptar que corresponde con el exponente esperado de 1/2. Luego de verificar la compatibilidad de los exponentes, podemos también calcular el coeficiente de ajuste fijando el exponente a 0.5 para el que obtenemos un coeficiente de 7.7 (ambos ajustes se muestran en la figura 2.13).

La figura 2.14 es la representación de la densidad de gotas en función del tiempo, pesando ambas variables con los valores de ρ_0 y τ obtenidos de los ajustes para cada caso. Podemos ver que todas las curvas colapsan en una sola incluso para tiempos largos (excepto para el final del caso alto, en el que comienzan a haber nuevas nucleaciones y ya no satisfacen las suposiciones que hemos impuesto).

Ahora que hemos obtenido una forma adecuada de escalar y comparar los datos para las distintas densidades de sitios de nucleación producidas en el laboratorio, analizaremos otras dos cantidades que se usan ampliamente para describir la evolución de este tipo de sistemas. Dichas cantidades son el radio promedio y la fracción de área ocupada por las gotas (definida como la suma del área de todas las gotas en un instante dado, se asume que las gotas son semiesféricas por lo que el área ocupada

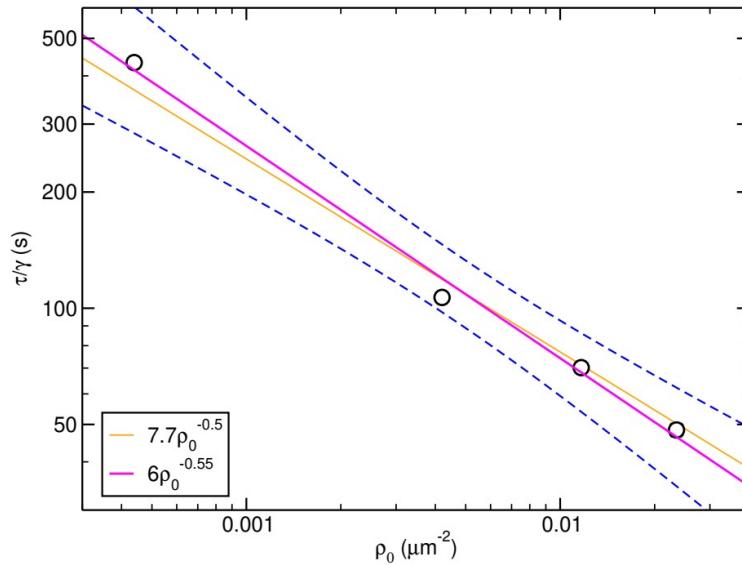


Figura 2.13: Relación en los valores de ajuste ρ_0 y τ obtenidos para cada sustrato. Imagen adaptada de [39].

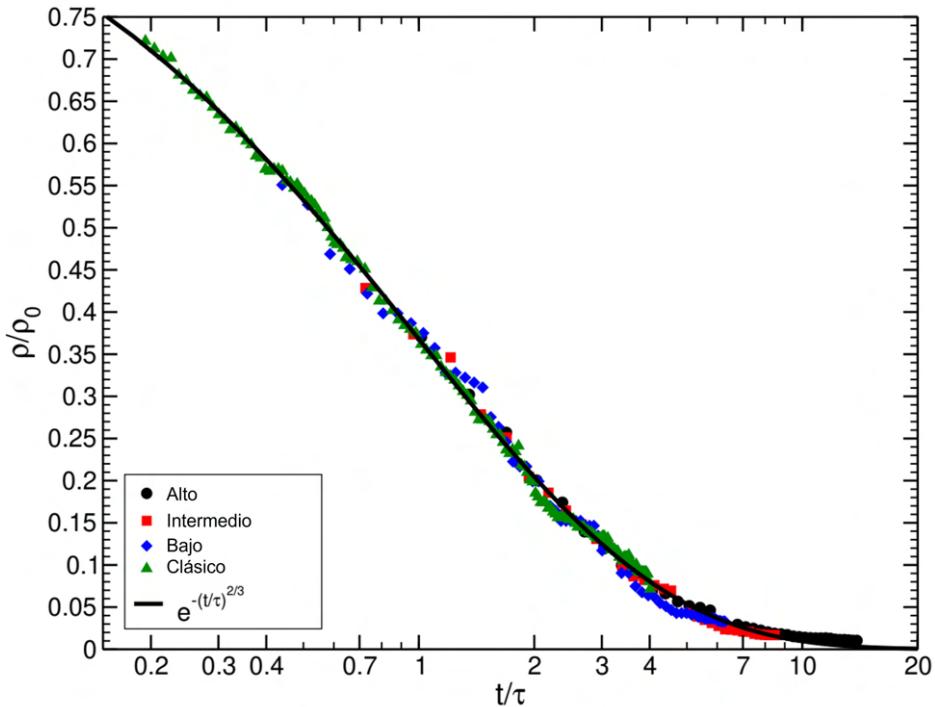


Figura 2.14: Densidad de gotas adimensionalizada con la densidad inicial (extraída del ajuste de los datos de la densidad de gotas en un rango para tiempos mayores a 180s) en función del tiempo adimensionalizado con el tiempo característico (también del ajuste). Imagen adaptada de [39].

Caso	$\tau (10^2 \text{ s})$	$\rho_0 (\mu\text{m}^{-2})$
Clásico	9.30	$4.39 \cdot 10^{-4}$
Bajo	4.09	$4.2 \cdot 10^{-3}$
Intermedio	2.48	$1.17 \cdot 10^{-2}$
Alto	1.77	$2.3 \cdot 10^{-2}$

Tabla 2.2: Valores de ajuste ρ_0 y τ obtenidos para cada sustrato a partir del ajuste de los datos con la forma de la ecuación 2.4.

por la gota i será $\pi(r_i)^2$, dividido entre el área total de observación). El gráfico pequeño de la figura 2.15, muestra el comportamiento del radio promedio sin la adimensionalización. Mientras que en el gráfico principal, se muestra el radio promedio de las distribuciones de gotas adimensionalizado con la raíz cuadrada de densidad característica ρ_0 para cada caso, como función del tiempo adimensional. La cantidad $\sqrt{\rho_0}$, representa la distancia media entre gotas en el tiempo inicial ya que asumimos que la densidad es completamente aleatoria. En el gráfico principal de la figura 2.15 presentamos dos líneas de tendencia: la primera, $\propto t^{1/2}$ describe el crecimiento de gotas aisladas, que en nuestro caso coincide con el comportamiento de los tiempos iniciales incluso cuando claramente hay interacción entre las gotas. De hecho nuestra suposición inicial es que aunque aparentemente se encuentran en la tercera etapa de crecimiento, la presencia de las coalescencias tempranas obligan a que el cambio de potencia en el crecimiento sea más notorio creando una etapa de transición. La segunda línea de tendencia, $\propto t$, correspondería a la cuarta etapa de crecimiento. La dinámica es "acelerada" como producto de las frecuentes coalescencias. Los valores característicos usados para adimensionalizar las curvas funcionan tan bien que todas ellas colapsan en una sola y se extiende cubriendo ambas etapas de crecimiento.

El ajuste realizado en la figura 2.15, $\langle r \rangle \rho_0^{1/2} = A \left(t + e^{(t^+)^{2/3}} \right)^{\frac{1}{3}}$, con la constante de ajuste $A = 0.41$, está sustentado en la medida en la que $\langle r^3 \rangle$ escala con el tiempo de la misma forma que $\langle r \rangle^3$. Lo cual es cierto solo si la función de distribución de probabilidades $f(r, t)$ cumple con:

$$f(r, t) = \frac{a}{\langle r \rangle} \chi \left(b \frac{r}{\langle r \rangle} \right) \quad (2.5)$$

donde χ es cualquier función real (no negativa) con momentos finitos μ_j hasta orden 3, cuyos momentos se definen como:

$$\mu_j \equiv \int_0^\infty x^j \chi(x) dx < +\infty \quad (2.6)$$

en la ecuación 2.5 $a = \frac{\mu_1}{\mu_0^2}$ y $b = \frac{\mu_2}{\mu_0}$. En nuestro caso, toda la dependencia temporal de f viene dada a través de $\langle r \rangle$.

La siguiente variable clásica que analizamos es la fracción de área ocupada por las gotas, que es usada comúnmente para analizar la eficiencia del proceso de condensación ya que permite estimar el espacio disponible para la nucleación de nuevas gotas y, es uno de los indicadores empleados en la literatura para verificar si se ha alcanzado la etapa de auto-similaridad en el sistema. Como se muestra en la figura 2.16, aumenta rápidamente a medida que las gotas crecen hasta que se acerca a un valor

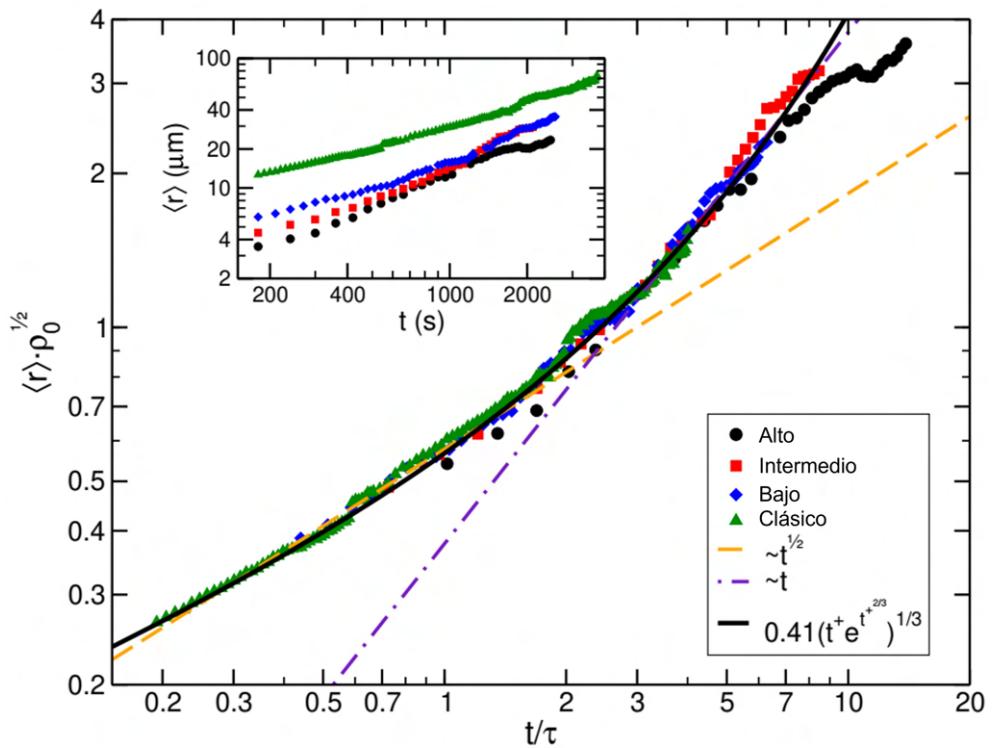


Figura 2.15: Radio promedio adimensional vs el tiempo adimensional para todos los casos analizados. Vemos que todas las curvas colapsan en una durante todo el experimento. La línea sólida es un ajuste que describe una función exponencial estirada cuyos coeficientes se muestran en la leyenda. Por comparación mostramos también dos líneas de tendencia que describen el comportamiento a tiempos iniciales ($\propto t^{1/2}$) o al final ($\propto t$), mientras que nuestro ajuste cubre toda la región estudiada. Imagen adaptada de [39].

máximo que depende del ángulo de contacto de la superficie. Dichos valores máximos son estimados por [32]:

$$\epsilon_\infty^2 = \begin{cases} 1 - \frac{\theta_m}{200} & \text{si } \theta_m \geq 90^\circ \\ 0.55 \sin^2 \theta_m & \text{si } \theta_m \leq 90^\circ \end{cases} \quad (2.7)$$

Luego de alcanzar dicho valor máximo, puede observarse una disminución progresiva antes de alcanzar la etapa 5 (de la formación de nuevas familias de gotas, donde la descripción basada en la densidad de núcleos inicial ya no se mantendría). En la figura 2.16 la curva negra se obtiene al asumir que $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ sigue el mismo ajuste obtenido de la figura 2.15, usando la ecuación 2.5. De forma que podamos expresar la fracción de área ocupada como:

$$\epsilon^2 \equiv \frac{\sum_{i=1}^N \pi r_i^2}{S} = \frac{\pi N \langle r^2 \rangle}{S} = \pi \rho \langle r^2 \rangle \quad (2.8)$$

La recta amarilla al final del gráfico de la figura 2.16 se calcula para el caso Alto, en el que ya comienzan a haber nuevas nucleaciones. Aunque no consideramos que el sistema se encuentre en dicha etapa aún, o al menos que no esté avanzada, vemos que estos datos son consistentes con el escalamiento propuesto por Stricker et. al en [12]: en el que la porosidad $p \equiv 1 - \epsilon^2$ sigue una ley de potencia con un exponente $-1/4$.

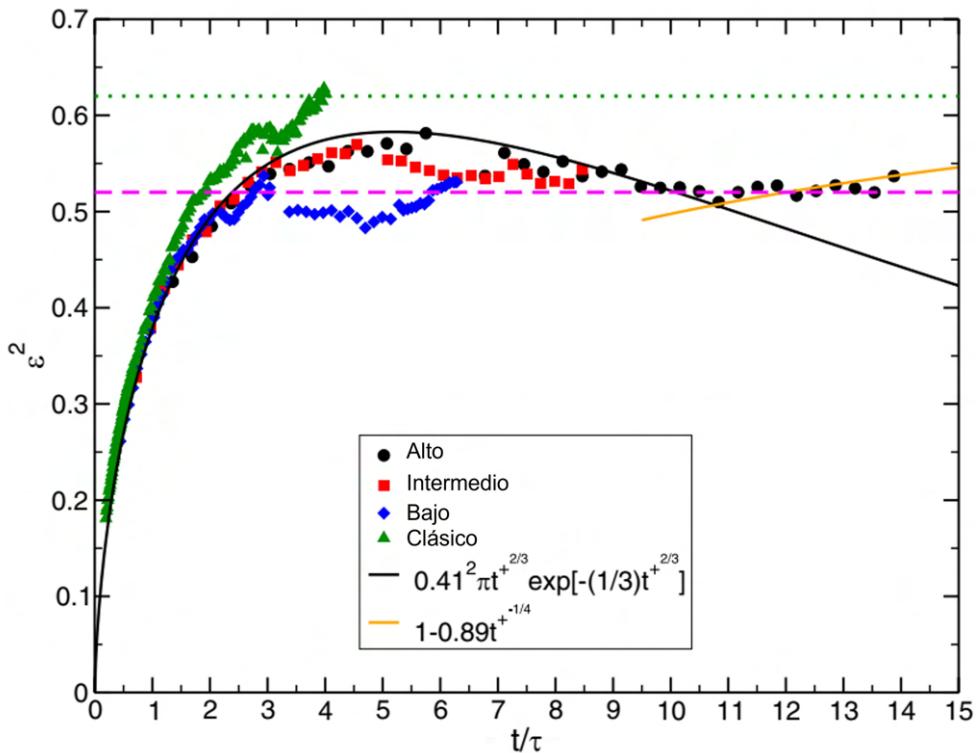


Figura 2.16: Fracción de área ocupada por las gotas como función del tiempo adimensional. Las líneas discontinuas muestran los valores límite dependientes del ángulo de contacto medio. El valor más alto correspondería al caso clásico y el más bajo a los sustratos con recubrimientos que poseen ángulos de contacto medio similares. Imagen adaptada de [39].

2.10 Conclusiones

En este capítulo hemos mostrado algunas de las diferencias de las BF producidas en sustratos con distintas densidades de núcleos de condensación. Al enfocarnos en la dinámica inicial (tiempos menores a 180s) observamos un comportamiento interesante (a estas temperaturas). Dicho comportamiento es la simultaneidad de la evaporación de algunas gotas, con la condensación del resto de la población de gotas. Tenemos varias hipótesis que intervienen en este fenómeno:

- que exista una variación en el gradiente de concentraciones de humedad, alrededor de la gota que se evapora, que produzca un efecto de sumidero a distancias cortas (afectando a gotas vecinas). Esta hipótesis estaría respaldada al considerar el trabajo de Castillo y Weibel [24], en donde reportan la disminución de la tasa de crecimiento de algunas gotas, y argumentan que incluso gotas alejadas tienen un efecto sobre la tasa de crecimiento del resto de gotas en la distribución.
- que sea un efecto de la RIC de otras gotas pero que se produzca con un tiempo de retraso porque la dinámica de las nucleaciones sea más rápida en nuestros casos con recubrimientos. Algo similar a la región de inhibición propuesta por Nath et al. [22] en la que llega a ocurrir la nucleación pero posteriormente se da la evaporación de las gotas formadas. Aún así, este punto y el anterior estarían ligados a la interacción con gotas vecinas.
- que haya una interacción química en algunos puntos, entre las sustancias del recubrimiento y el agua, que produzca un gradiente de manera local que favorezca la evaporación.
- que esté relacionado con la no estacionariedad del nivel de humedad dentro de la cámara a tiempos iniciales.

Al comparar la dinámica de las BF producidas hemos encontrado que a medida que se tiene una mayor densidad de núcleos, el crecimiento de las gotas formadas es más rápido que en los demás casos, incluso sin llegar a mostrar el exponente típico para el crecimiento en la etapa 3. Sin embargo la etapa de nucleación es considerablemente más larga que los otros casos (llegando a una duración de hasta 2 minutos) y por supuesto, respecto del sustrato clásico (donde todas las coalescencias ocurren en un tiempo menor a 6 s). Con esto, encontramos que las etapas de crecimiento en nuestro sistema están aparentemente solapadas.

Finalmente, a partir de un modelo de crecimiento basado en una distribución aleatoria de núcleos de condensación (con densidad correspondiente a la obtenida experimentalmente) se puede encontrar una relación de la evolución de la densidad de gotas, empleando una función de estiramiento exponencial. Encontrando que una función de este tipo permite definir una densidad inicial y tiempo característicos, que usados junto con dicha función, describen el comportamiento de todas las variables calculadas para un gran rango de tiempo amplio (englobando las etapas de crecimiento 1-4 descritas en 1.3).

Capítulo 3

Sustratos con distintas densidades de núcleos de condensación: Análisis topológico

En el capítulo 2 se realiza un análisis de los patrones de condensación en sustratos con distinta densidad de núcleos de condensación, encontrando que todos los casos evolucionan de la misma forma si se considera el tiempo y la densidad característicos en cada caso. Sin embargo, en la sección 2.6 se discute que sí existen diferencias en el comportamiento a tiempos iniciales entre densidades distintas, aunque posteriormente se homogeneizan y se hacen indistinguibles al comparar cantidades promedio. En este capítulo queremos extraer información adicional sobre el efecto de la densidad inicial de gotas en la distribución de las mismas a tiempos posteriores y en su dinámica de crecimiento. Para ello hacemos un análisis topológico a partir de la homología persistente y encontramos que, al menos a tiempos cortos, es posible relacionar las propiedades topológicas (a un tiempo particular) con coalescencias a tiempos posteriores [39].

3.1 Introducción a la homología persistente

La homología persistente es una herramienta topológica que permite detectar estructuras que permanecen en un grafo durante un rango de escalas (no necesariamente espaciales). En [46], los autores realizan un resumen de las definiciones detrás del uso de esta herramienta, mostrando también algunas posibles variaciones en su interpretación y algunas aplicaciones. Basándonos en ese trabajo podemos resaltar algunos aspectos clave a continuación.

Partamos de un grafo, conjunto de puntos unidos por enlaces, en el que se pueden identificar distintos objetos según su conectividad como: puntos aislados, cadenas de puntos, uniones en forma de polígonos, etc. Esta idea de "conectividad" también puede ser vista como la dimensión de cada objeto, lo que permite re-etiquetarlos como d -símplices donde d es la dimensión del simplice (objeto); por ejemplo, un 0-símplice es un punto, un 1-símplice es una línea, un 2-símplice es un triángulo. En resumen, un d -símplice es un subgrafo completo de orden d . El conjunto completo de simplices en el grafo define un complejo simplicial que a su vez puede ser tratado como un objeto topológico. En un complejo simplicial

todas las caras de un simplice deben estar incluidas dentro del complejo; también se debe cumplir que la intersección de dos simplices sea una cara en los dos simplices.

En topología, un complejo simplicial puede diferenciarse de otro comparando la presencia de sus "agujeros" estructurales, que son espacios del complejo en los que no hay presencia de ningún simplice, o que no forman parte de uno o más simplices. Dichos agujeros, son invariantes topológicos ya que no pueden modificarse mediante deformaciones continuas sobre el espacio¹⁾. Aquí es donde entra la homología, que permite asociar espacios vectoriales a un complejo simplicial de manera que se pueda analizar la relación entre sus elementos, incluyendo la definición de cadenas de elementos, ciclos y fronteras a partir de combinaciones de elementos base en cada dimensión. Por ejemplo, ver la figura 3.1: los puntos son elementos de dimensión 0, la unión de dos puntos (a y e) forma una línea (ae) de dimensión 1, la suma de varias líneas que parten y finalizan en el mismo punto crea un ciclo (líneas ea, de, cd, cb y ab forman el pentágono en la tercera sección de la figura) que es un agujero de dimensión 1; mientras que un ciclo compuesto solo con tres líneas será la frontera de un elemento de dimensión 2 (como el triángulo marcado en rosa de la figura 3.1) y cadenas de todos ellos pueden generar elementos en dimensiones superiores.

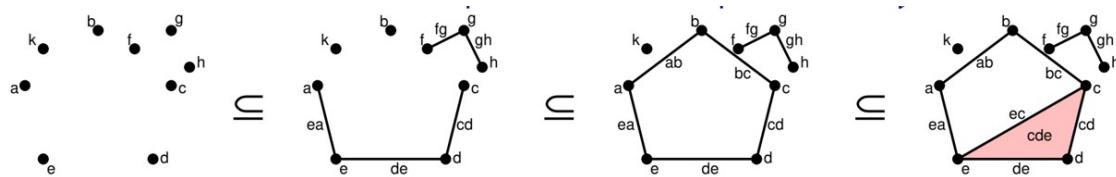


Figura 3.1: Ejemplo de un conjunto de complejos simpliciales definidos a partir de un arreglo de puntos. Las uniones de los puntos da lugar a la formación de distintos elementos, como líneas o polígonos. De izquierda a derecha: Puntos desconexos; puntos y cadenas de puntos; cadenas de puntos donde una es un ciclo y la otra no; cadena de puntos "abierta", ciclo y triángulo. Cortesía de Wenceslao González Viñas.

Los espacios vectoriales en el complejo simplicial definirán grupos de homología H_s de distintas dimensiones $s = 0, 1, 2, 3\dots$; y la dimensión de cada uno, β_s (conocida como su número de Betti), representa la cantidad de agujeros estructurales de dimensión s . β_0 es el número de elementos conexos, β_1 el número de ciclos, β_2 el número de "huecos" rodeados por cadenas de triángulos y otros poliedros; y así en dimensiones posteriores, etc. Para extraer información adicional conviene hacer uso de una filtración, que permita acentuar aquellas estructuras relevantes (por ejemplo zonas de conectividad específicas que se observen en cierto rango de parámetros) y separarlas del resto. Dichas filtraciones serán complejos simpliciales ordenados de manera lineal, de forma que simplices presentes en filtraciones "inferiores" se encuentren siempre contenidos en aquellos de filtraciones "superiores". Véase la figura 3.1, todos los enlaces y puntos presentes en las viñetas de la izquierda están presentes en aquellas a su derecha. Para un arreglo de puntos, como los de la viñeta de la izquierda en la figura 3.2, se puede definir un parámetro de filtración a partir de la distancia entre los puntos, de manera que la filtración para una distancia " x " (representada en azul en la figura) será el complejo formado tras dibujar todos los enlaces

¹⁾El objeto puede ser estirado, doblado y enrollado sobre sí mismo o sufrir cualquier otra transformación que no implique crear ni destruir uniones que hubiesen existido originalmente.

de aquellos puntos que se encuentren a una distancia menor o igual que "x". A medida que la distancia usada para la filtración es más grande, se crean nuevos enlaces y 2-símplices (triángulos) y se observa que hay un agujero central que persiste durante ese rango de distancias. Los complejos formados con este tipo de filtración métrica a partir de un arreglo de puntos se denominan complejos de Vietoris-Rips [46].

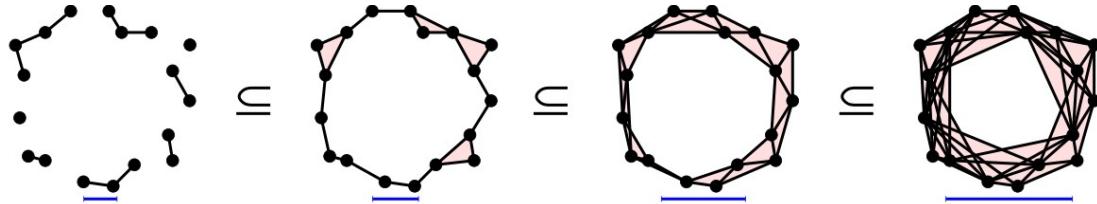


Figura 3.2: Ejemplo de filtración en un complejo de Vietoris-Rips: En cada viñeta se dibujan los enlaces de los puntos que se encuentren a una distancia menor a la señalada en azul. Los complejos de la izquierda están contenidos en aquellos más a su derecha, es decir que mayores filtraciones contienen a las menores. Finalmente, se observa que un agujero central persiste a lo largo de ese rango de filtraciones. Imagen extraída de [39].

Este tipo de herramienta ha sido empleada en diversos sistemas para obtener información adicional a la que se extrae de los análisis clásicos. Por ejemplo: En medios granulares compactados por medio de vibración se usa comúnmente la fracción de llenado, σ , sin embargo se ha observado que distintas amplitudes de vibración pueden producir un mismo nivel de compactación. En [47] usan esta herramienta para distinguir propiedades en estados compactados con igual fracción de empaquetamiento pero obtenidos con distinta intensidad de agitación. Evalúan un complejo de Vietoris-Rips ubicando los puntos en los centros de las partículas y se coloca un enlace si la distancia es menor que la distancia euclídea entre los centros. Si tres centros están unidos mediante sus tres enlaces respectivos se forma un triángulo que se marcará como un símplice 2-D. Un análisis de la homología persistente en dicho sistema muestra que casos con un mismo σ pueden poseer características topológicas diferentes. Se encuentra que difieren en la cantidad de símplices de dimensión 2 (triángulos) que se forman durante la compactación a intensidades más altas, lo que es relevante ya que este tipo de arreglos produce empaquetamientos más estables.

El trabajo de Kondic et al. [48] muestra el uso de homología persistente para distinguir estructuras en arreglos de discos piezo-eléctricos, pero en lugar de emplear la distancia entre elementos para las filtraciones usan las magnitudes en las cadenas de fuerzas. Los puntos del grafo se ubican considerando las posiciones de los granos pero los enlaces se crean o no dependiendo de la fuerza que ejercida sobre cada partícula debido a su vecinas. Ellos extraen diagramas de persistencia y comparan la supervivencia (lifespan) de ciertas estructuras, a partir de esta cantidad pueden calcular una distancia entre diagramas de persistencia pudiendo construir matrices de distancias para compararlos.

Aslam et al. [49], emplean homología persistente para caracterizar el tipo de desorden en muestras coloidales. Afirman que requieren otra herramienta ya que los métodos existentes hasta el momento eran más apropiados en estructuras con alto grado de orden cristalino. Usan las posiciones de las partículas para construir el complejo. De evaluar la funcionalidad de β_1 con el parámetro de filtración observan una diferencia entre estructuras con un ordenamiento más cuadrado que presentan un "plateau" (una

meseta) mientras que las estructuras triangulares poseen un pico más definido. La homología persistente también ha sido empleada para distinguir funciones en series temporales [50], para detectar regiones cromosomáticas asociadas a cáncer de mama [51] y otras múltiples aplicaciones (ver por ejemplo la sección de aplicaciones en [52]).

3.2 Homología persistente en dinámica de BF

Para aplicar el análisis de homología persistente en nuestro sistema empleamos un complejo de Vietoris-Rips Modificado (CVRM). En él los complejos son formados considerando las posiciones de los centros de las gotas y las distancias entre ellas, pero los enlaces entre gotas se establecerán si la distancia entre bordes (en lugar de la distancia entre centros) de gotas vecinas es menor a un parámetro de filtración. Dicha distancia se calcula como $d - r_1 - r_2$ con r_1 y r_2 los radios de las gotas 1 y 2 y d la distancia entre sus centros. Esto hace que para ciertas filtraciones podemos tener uniones de gotas grandes aunque sus centros estén muy separados, pero desconectadas gotas pequeñas con centros más cercanos entre sí. Un sistema con estas distancias entre gotas no conforma un espacio métrico (ya que con esta definición de distancias, puede no satisfacerse la desigualdad triangular). Se debe realizar esta modificación porque durante el crecimiento de las gotas ocurre un desplazamiento de la línea de contacto con la superficie pero su centro geométrico permanece prácticamente en la misma posición (el desplazamiento de los centros ocurre tras coalescencias con gotas vecinas) y usando la distancia entre centros se perdería la información correspondiente a la evolución de la BF cuando no tienen lugar coalescencias. En este sentido, las distancias entre bordes son relevantes ya que una menor distancia indicaría que esas dos gotas tienen una mayor probabilidad de coalescer entre ellas que con otras vecinas.

Otro aspecto a considerar en nuestro estudio es que, a diferencia de otros sistemas en donde se emplean técnicas de homología persistente, no se tiene una distancia física relacionada al tamaño de los elementos usados que sea constante (o que se pueda obtener independientemente del tiempo de los experimentos) durante todo el experimento y que pueda ser empleada para escalar las longitudes y comparar directamente todos los casos (como ocurre en estudios con partículas de tamaños fijos). Sin embargo, realizamos un escalamiento de las distancias con el recíproco de la raíz cuadrada de la densidad característica (que es un valor aproximado a la distancia media entre centros para el tiempo inicial del experimento). De igual manera, empleamos el tiempo típico calculado en el capítulo 2 para comparar la escala temporal entre distintos casos.

La figura 3.3 muestra la representación de un CVRM sobre la fotografía de la distribución de gotas para las que fue calculado, se muestran los casos de: alta, intermedia, baja y clásica densidad de gotas; todos para un mismo tiempo adimensional de 1.01 y valor de filtración adimensional $\delta\rho_0^{1/2} = 0.78 \pm 0.08$ (valor medio y desviación estándar de las cuatro filtraciones más cercanas a 0.78). Con líneas rojas se representan los 1-símplices, que marcan pares de gotas cuyos bordes se encuentran a una distancia menor a la filtración dada. Para mayor claridad se dibujan los enlaces desde los centros de cada gota, aunque el radio de las gotas no se considera para las distancias, y que a partir de ahora llamaremos distancia entre gotas. Con el sombreado en rosa se identifican los 2-símplices, rellenando el área rodeada por tres 1-símplices que forman un triángulo. Estos 2-símplices no se consideran ciclos 1-d. Como es esperable, para valores de filtración similares, se forma un mayor número de 1-símplices

en casos con mayor densidad de gotas (ya que las gotas están más cerca entre sí). Además también aparece un mayor número absoluto de ciclos.

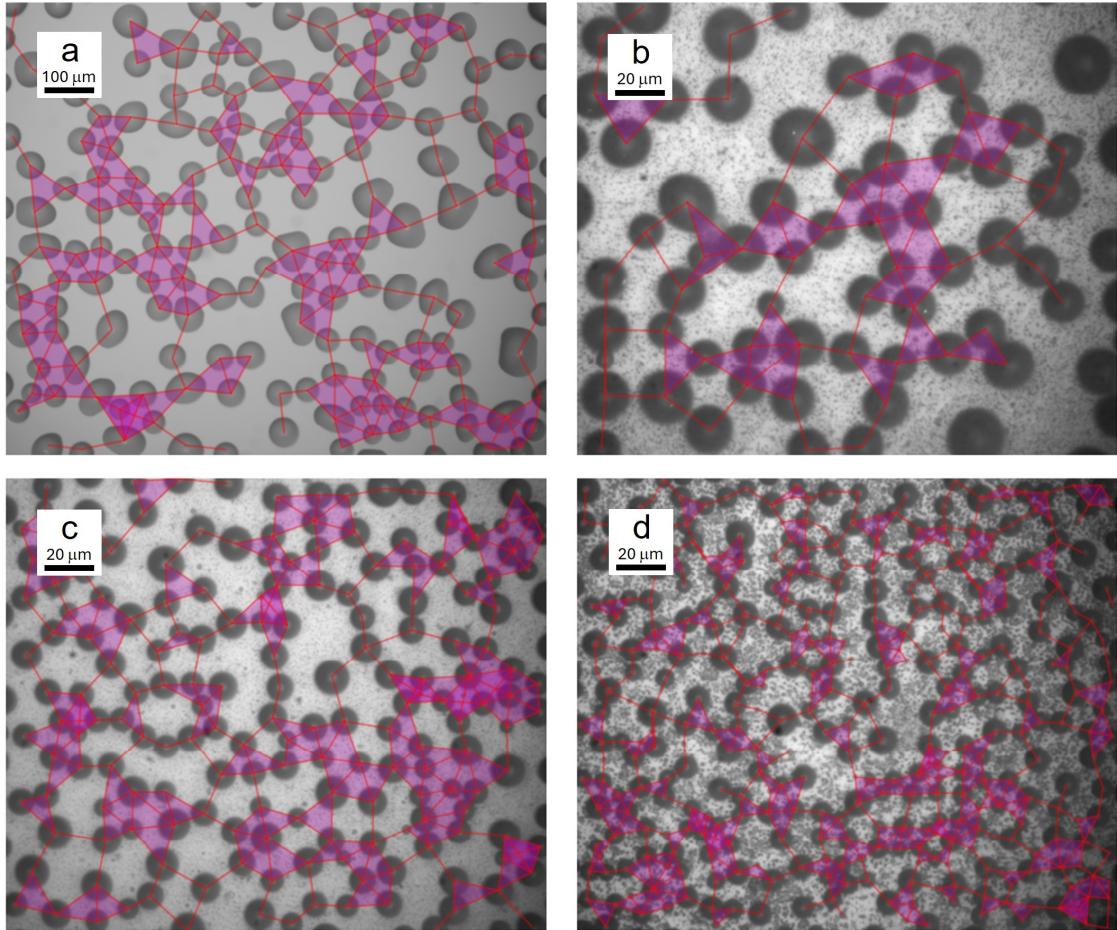


Figura 3.3: Esqueletos del complejo de Vietoris-Rips para las distintas densidades de gotas formadas a un tiempo adimensional de 1.01 y para la filtración 0.78 ± 0.08 . Densidades Alta (a), Intermedia (b), Baja (c) y Clásica (d).

Ya que las distribuciones de gotas van evolucionando, para cada instante construimos la serie de filtraciones que va desde la mínima distancia entre gotas hasta la distancia para la que todas las gotas están conectadas y se obtiene solo una componente conexa y ningún ciclo. Los pasos de las filtraciones no se realizan a saltos constantes sino que se considera una nueva filtración cada vez que se establezca un nuevo enlace. Para ello se calculan previamente todas las distancias entre gotas y se consideran como filtración todos los valores distintos de forma ordenada y toda la información de homología se construye usando la librería de código abierto, ripser, para Python [53].

En cada CVRM se construyen: los 0-símplices, puntos asignados a las posiciones de los centros de las gotas; los 1-símplices, cadenas de gotas separadas sucesivamente por una distancia $\leq \delta$ y los 2-símplices, triángulos. Ya que se trata de una sistema planar, extraeremos los números de Betti de las dimensiones 0 y 1 únicamente. Donde β_0 representará el número de elementos conexos, que inicialmente coincide con el número de gotas para el tiempo dado; y β_1 el número de ciclos de más

de tres gotas. La figura 3.4 muestra los números de Betti para todo el conjunto de filtraciones en los Complejos de Vietoris-Rips clásicos (considerando las distancias entre centros de gotas) y los CVR Modificados (considerando las distancias entre bordes), para el caso de alta densidad a los 180 s del experimento. Puede observarse que el efecto más notorio de usar el CVRM es que las estructuras existen en rangos de distancias más pequeños que en los complejos clásicos, en β_0 incluso hay cambios en valores muy cercanos a cero.

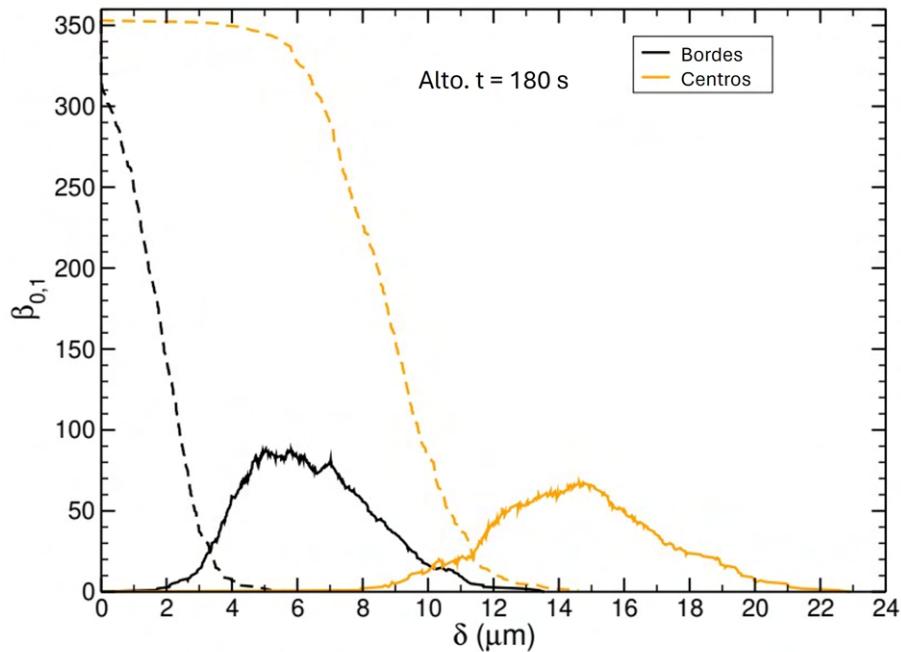


Figura 3.4: Comparación de los números de Betti de dimensión 0 (líneas discontinuas) y 1 (líneas continuas), cuando se utiliza una distancia entre centros (líneas amarillas) o entre bordes (líneas negras) para el caso de alta densidad a los 180 s de haber iniciado el experimento. Cuando se usan las distancias entre centros hay un desplazamiento hacia distancias mayores, pero hay un umbral de distancias (correspondiente a la menor separación entre gotas) para las que no existe ningún cambio. Imagen adaptada de [39].

3.3 Resultados

Como hemos dicho anteriormente, realizamos la comparación de la topología de los casos con distintas densidades de gotas y nos centramos en observar los números de Betti para valores de tiempos adimensionales similares. Debido a que contamos con poblaciones de gotas distintas en cada caso, es esperable que el número de elementos que se pueda construir sea muy diferente, por lo que necesitamos realizar un escalamiento en los números de Betti que nos permita realizar comparaciones entre las distintas densidades. Como β_0 representa inicialmente el número de gotas, su escalamiento será realizado con esta cantidad para el tiempo correspondiente. Mientras que β_1 , que contabiliza el número de ciclos, será pesado con $N + 1 - 2\sqrt{N}$ que es el máximo número de ciclos de cuatro elementos que podrían formarse con N elementos si se disponen en un arreglo cuadrado simple perfecto. Aunque

este último escalamiento represente una sobreestimación del número máximo de ciclos, ya que al tener una distribución aleatoria de gotas no podremos acercarnos a ese arreglo cuadrado, sigue siendo bastante útil para los fines que tenemos. Ambas cantidades se presentarán de forma normalizada para facilitar la comparación entre los distintos casos, y serán renombradas como β_0^* y β_1^* para distinguirlas de las cantidades sin normalización.

Los gráficos de β_0^* (líneas discontinuas) y β_1^* (líneas continuas) obtenidos de los distintos casos para tres tiempos adimensionales: 1.01, 2.40 y 4.07, se muestran en la figura 3.5. De estos gráficos puede observarse que en los tiempos 1.01 y 2.40, los comportamientos de todas las curvas son muy parecidos: el rango de valores distintos a cero en β_1^* va de las distancias 0.3 a 1.8 aproximadamente en todos los casos y las curvas de β_0^* muestran también poca variación entre sí. La única diferencia importante es que la proporción de ciclos alcanzada es ligeramente mayor durante el instante $t/\tau = 2.40$ y que la forma del pico es más pronunciada.

A tiempos avanzados, véase el gráfico para $t/\tau = 4.07$ de la figura 3.5, existe una mayor variación entre las curvas tanto para β_0^* como para β_1^* . La mayor proporción de ciclos alcanzada sigue estando en torno al 30 % del valor máximo, pero tanto la forma como el rango de distancias en el que los ciclos sobreviven es distinto en cada caso y no se observa una tendencia relacionada con la densidad de gotas. Sin embargo, es necesario mencionar que para estos valores de tiempo es posible que el número de gotas sea insuficiente para realizar el análisis topológico con una buena estadística. Además, es conveniente destacar que los números de Betti no capturan todas las características estructurales del sistema. Por lo tanto, aunque dos grafos puedan mostrar números de Betti similares, como es el caso de los numeros de Betti mostrados para distintos tiempos en 3.5, aún pueden diferir en otras propiedades importantes. Aún así, el hecho de que dos configuraciones muestren números de Betti similares, indica que es probable que tengan estructuras subyacentes parecidas y lo mismo ocurrirá con la conectividad.

Los números de Betti nos indican la cantidad de elementos presentes en un rango de escalas espaciales. En el caso de β_0 sabemos (por definición) que siempre ocurrirá una disminución de elementos conexos ya que los enlaces creados a menores distancias no serán destruidos más adelante. Ahora, el número β_1 por si solo no nos proporciona información suficiente para distinguir si se trata de los mismos ciclos que han permanecido o si han desaparecido y sido sustituidos por otros nuevos. Esta noción proporciona una visión de "vida" de cada ciclo. Sabemos que existe una filtración mínima δ_i , en la que se genera el último enlace que cierra dicho ciclo y diremos que el nacimiento del ciclo ocurrió en δ_i . También hemos visto (como ocurre en la figura 3.2) que luego del nacimiento de un ciclo, con un parámetro de filtración mayor se pueden formar triángulos en su interior con lo que podrían llegar a ocupar todo el espacio del ciclo provocando su muerte. Esta sería la única forma en la que un ciclo puede morir, debido a que los enlaces ya creados no pueden desaparecer. Lo puede verse más fácilmente con la figura 3.1, un ciclo habrá nacido en la tercera viñeta y morirá luego de la cuarta cuando se establezca el enlace "ac" en una siguiente filtración.

Una manera de representar los tiempos de vida de los objetos es generar diagramas de persistencia, como los mostrados en la figura 3.6 para el tiempo adimensional 2.35. Dichos diagramas se construyen representando cada ciclo por un punto, marcando en un eje el valor del parámetro de filtración de su nacimiento y en el otro eje el valor de la filtración de su muerte. Nubes de puntos más densas corresponden a casos en donde se ha formado un gran número de ciclos en el rango de distancias estudiado (nótese la diferencia del caso de densidad baja () en el gráfico inferior izquierdo respecto

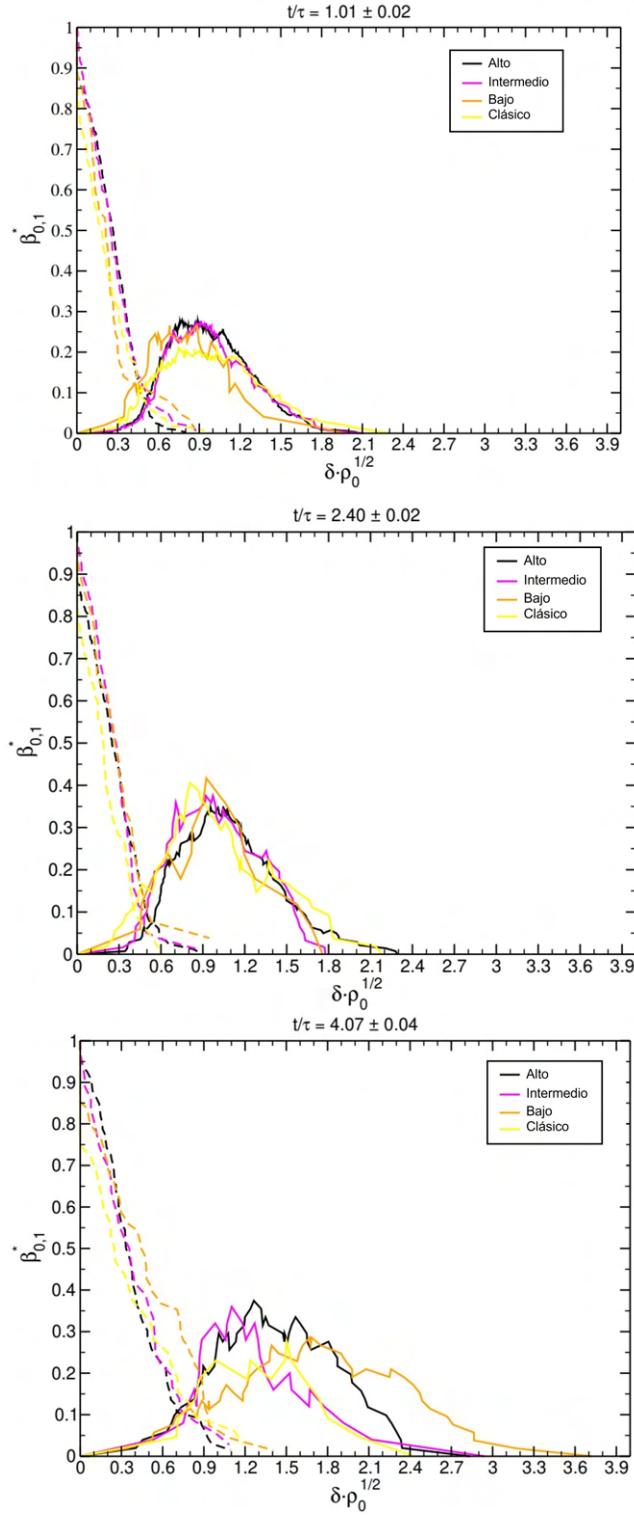


Figura 3.5: Comparación de los números de Betti normalizados, dimensión 0 (líneas discontinuas) y 1 (líneas continuas) de los cuatro casos estudiados, para los tiempos adimensionales 1.01, 2.40 y 4.07. Vemos que para el tiempo 1.01 todas las curvas son muy similares tanto en forma como en el rango de distancias, indicando que presentan propiedades topológicas parecidas. Lo mismo ocurre para el tiempo 2.40, con la diferencia de que el pico de los Betti 1 se vuelve más pronunciado. A un tiempo 4.07 las curvas muestran una mayor desviación. Sin embargo, debido a la baja cantidad de gotas presentes en esos tiempos no podemos asegurar que se deba a diferencias topológicas y no a una estadística pobre. Imágenes adaptadas de [39].

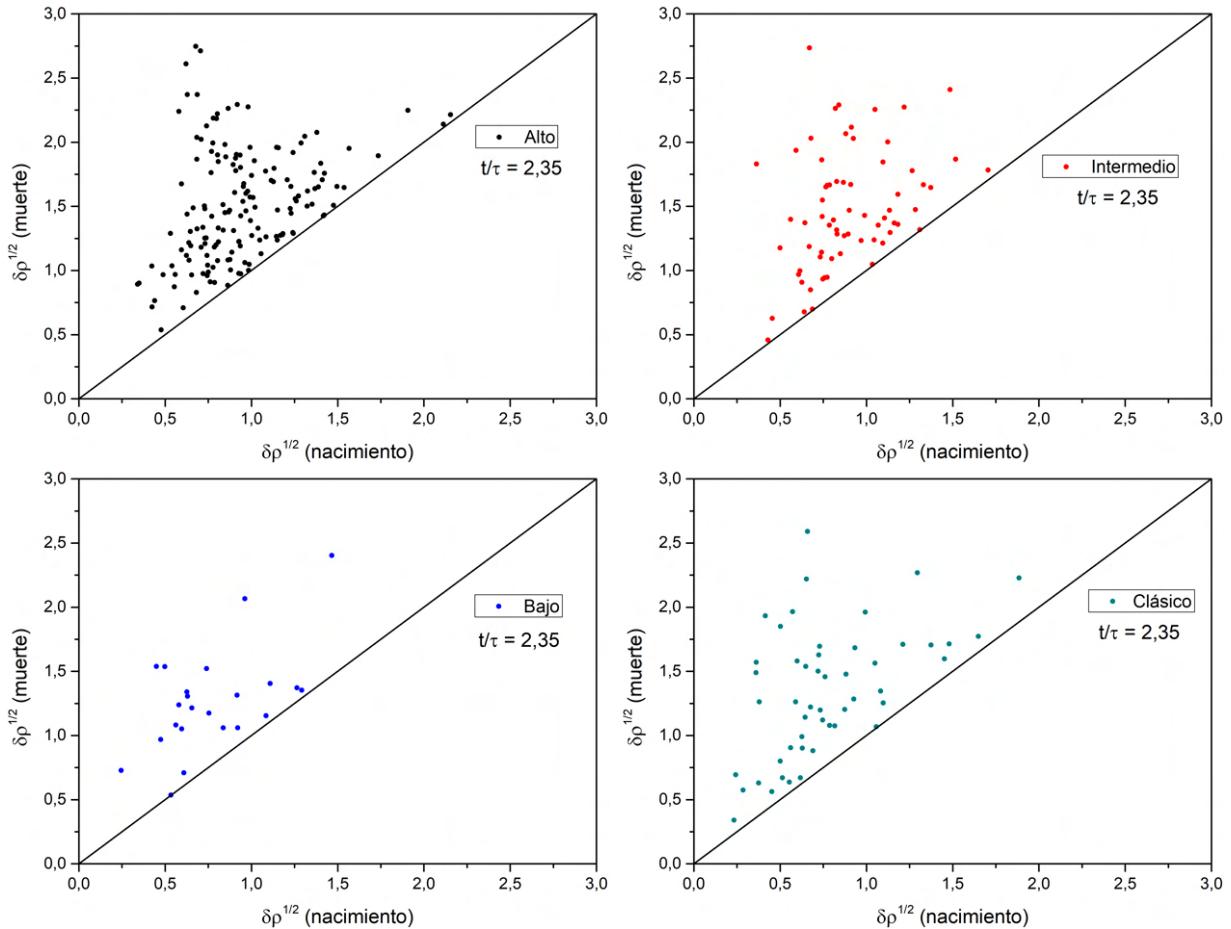


Figura 3.6: Diagramas de persistencia de los ciclos formados para las distribuciones de gotas en un tiempo adimensional de 2.35. Observamos las distintas cantidades de puntos presentes en los diagramas de cada caso, ($n = 50, 23, 68$ y 157 ; para el clásico, bajo, intermedio y alto) siendo, como era de esperarse, el caso de densidad inicial "alta" el que mantiene un mayor número de ciclos. Los puntos más alejados de la diagonal son aquellos que tienen una mayor persistencia.

del resto). Los puntos que se encuentran sobre la diagonal o muy cerca de ella, representan ciclos poco persistentes que mueren tras un cambio pequeño del parámetro de filtración. Mientras que los puntos que están más alejados corresponden a ciclos de mayor "duración" y más persistentes. En la mayoría de los sistemas en los que se realiza el análisis de homología persistente, estos últimos ciclos son los más importantes ya que definen estructuras dominantes en la red formadas por nodos con alto nivel de conectividad.

A partir de los diagramas de persistencia, pueden definirse distancias entre diagramas que permitan comparar diagramas completos para cuantificar la variación de una red a través del tiempo. En nuestro caso, las distribuciones de gotas usadas producirán complejos distintos (en número de elementos) por lo que no empleamos directamente la definición de distancia entre diagramas. Así que, como medida alternativa, comparamos las distribuciones de persistencias ($L_\delta = \delta_f - \delta_i$) de los ciclos. En la figura 3.7 se halla el gráfico de la mediana de la distribución de persistencias (pesada con nuestra distancia

característica) en función del tiempo adimensional. Puede observarse que para tiempos altos, la mediana de las persistencias se encuentra a distancias mayores, y ya que la persistencia está definida como la diferencia entre la filtración en la que un ciclo muere respecto de aquella en la que ha nacido, esto implicaría que los elementos que componen los ciclos están más alejados a tiempos posteriores (en casos de distribuciones de gotas, esto estaría ligado a tener gotas de mayor radio, o muchas coalescencias (de forma que la distancia entre gotas aumenta). Adicionalmente, se observa que inicialmente existe una funcionalidad lineal con el tiempo, lo que coincide con la etapa en la que predomina el crecimiento de gotas mediante absorción. Finalmente, a tiempos mayores se observa que la linealidad se pierde aunque la tendencia de aumento parece mantener solo que con más variabilidad.

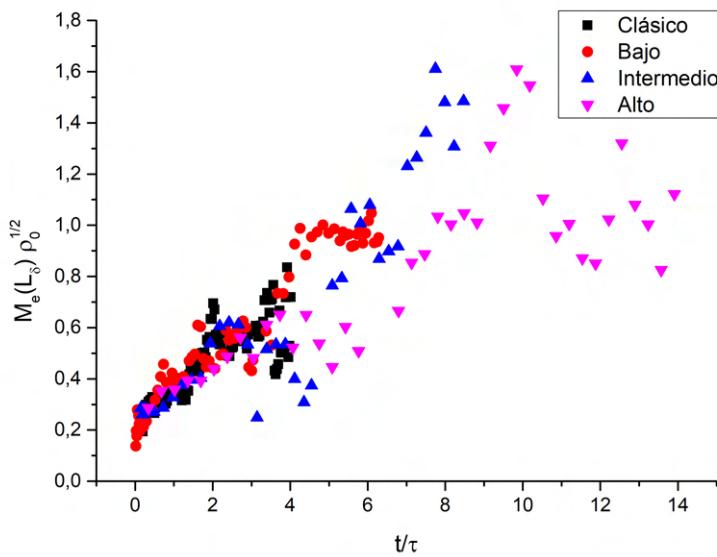


Figura 3.7: Mediana de la distribución de persistencias de los ciclos para cada tiempo. Se observa la tendencia de que a tiempos avanzados la persistencia es mayor y parece tener un comportamiento bastante lineal en la etapa de crecimiento por absorción ($t < 2\tau$).

Otra forma en la que podemos explorar la topología para distintos tiempos es analizando la forma de las curvas de β_0 y β_1 para el rango completo de parámetros de filtración. Las curvas de β_0 pueden ser ajustadas con una función gaussiana de la forma: Ae^{-bx^2} y la de β_1 puede ajustarse con una función $Ae^{-\frac{(x-b)^2}{2c}}$. La figura 3.8 muestra un ejemplo de estos ajustes sobre β_0 (a la izquierda) y β_1 (a la derecha) a los 480 s de haber iniciado el experimento (tiempo adimensional 2.71) para el caso de alta densidad.

De las curvas de ajuste de $\beta_{0,1}$ podemos extraer el ancho de las gaussianas; y adicionalmente, para β_1 la distancia de filtración, δ_{\max} , para la cual se encuentra el pico de la función (que representa la filtración con mayor número de ciclos). Si nos enfocamos en el gráfico para β_0^* podemos observar que el ajuste empleado tendría que ser a partir de una gaussiana desplazada para que la pendiente en $\delta = 0$ sea distinta de cero. Este desplazamiento surge de manera intuitiva si consideramos la figura 3.4 en donde encontramos que la diferencia más importante en dichas curvas es el desplazamiento entre las β_0 obtenidas con distancias entre centros o entre bordes. Recordemos que por definición, la distancia

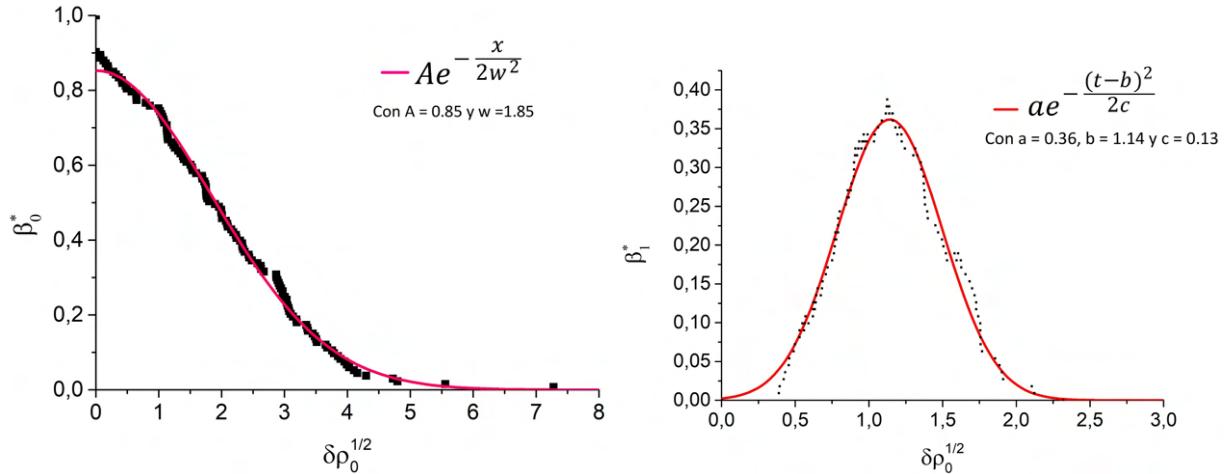


Figura 3.8: Números de Betti para el tiempo adimensional 2.71 del caso de alta densidad. A la derecha la curva β_1 y a la izquierda: β_0 , ambas a lo largo del rango completo de parámetros de filtración y ajustadas con funciones gaussianas. Como vemos, el ajuste de la curva para β_0 no describe apropiadamente el comportamiento en el origen por lo que tendría que modificarse por una gaussiana desplazada (ajuste no mostrado).

entre los centros de dos gotas ij se hace igual a 0 cuando ocurre la coalescencia entre las gotas, esto a su vez equivale al parámetro de filtración del CVRM $\delta = 0$ y a $\Delta_{ij} = ij$ en el CVR.

Ahora, si consideramos todas las gotas en la superficie en un tiempo dado, se pueden relacionar ambas cantidades mediante un valor vinculado a la distribución de radios. Y esto a su vez, puede extrapolarse para todos los tiempos considerando las cantidades adimensionales (identificadas con $+$), de forma que:

$$\Delta^+ \equiv \delta^+ + x\langle r^+ \rangle \quad (3.1)$$

x es una función desconocida dependiente del tiempo adimensional t^+ , y $\langle r^2 \rangle$ el radio promedio adimensional.

Ahora, usando esa función para desplazar la gaussiana de β_0^* , podemos reescribirla como:

$$\beta_0^* = \exp \left[-\frac{(x\langle r^+ \rangle + \delta^+)^2 - x^2\langle r^+ \rangle^2}{2\sigma_{\beta_0^*}^2 \rho_0} \right] \quad (3.2)$$

cuya pendiente en el origen es inversamente proporcional a su varianza y proporcional a la función x .

$$\left. \frac{\partial \beta_0^*(\delta^+; t^+)}{\partial \delta^+} \right|_{\delta^+=0} = -\frac{x\langle r^+ \rangle}{2\sigma_{\beta_0^*}^2 \rho_0} \quad (3.3)$$

Nótese que β_0 puede ser expresada como función de δ y t . Además, si el número de componentes conexas es constante, entonces tenemos que:

$$\frac{d\delta}{dt} = -\frac{\partial\beta_0}{\partial t} \left(\frac{\partial\beta_0}{\partial\delta} \right)^{-1} \quad (3.4)$$

Evaluando la ecuación 3.4 en $\delta = 0$ y $t = t_0$, y considerando que $\beta_0(\delta = 0, t = t_0) = N(t_0)$, donde $N(t_0)$ es el número de gotas a tiempo t_0 . Entonces:

$$\frac{d\delta}{dt} \Big|_{t=t_0} = \frac{dN}{dt} \Big|_{t=t_0} \left(\frac{\partial\beta_0}{\partial\delta} \Big|_{\delta=0} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

Es interesante notar que la relación anterior refleja una relación entre la topología espacial a un tiempo dado con la evolución de las coalescencias a tiempos posteriores. Ahora, haciendo uso de la regla de la cadena:

$$\frac{d\delta}{d\langle r \rangle} \Big|_{\langle r \rangle=\langle r \rangle(t_0)} = \frac{dN}{dt} \Big|_{t=t_0} \left(\frac{\partial\beta_0}{\partial\delta} \Big|_{\delta=0} \frac{d\langle r \rangle}{dt} \Big|_{t=t_0} \right)^{-1} \quad (3.6)$$

y adimensionalizando y escalando apropiadamente todas las variables involucradas, obtenemos:

$$\frac{d\delta^+}{d\langle r^+ \rangle} = -\frac{1}{\rho^+} \frac{d\rho^+}{dt^+} \left(\frac{\partial\beta_0^*}{\partial\delta^+} \Big|_{\delta^+=0} \frac{d\langle r^+ \rangle}{dt^+} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

Finalmente, usando la ecuación 3.1, y tomando Δ^+ como constante, resulta:

$$\frac{d\delta^+}{d\langle r^+ \rangle} = -x \quad (3.8)$$

Introduciendo la ecuación anterior, y la ecuación 3.3 en la ecuación 3.7, encontramos:

$$-\frac{x^2}{2\sigma_{\beta_0^*}^2 \rho_0} = -\frac{1}{\rho^+} \frac{d\rho^+}{dt^+} \left(\langle r^+ \rangle \frac{d\langle r^+ \rangle}{dt^+} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

los datos de esta última ecuación pueden ser calculados a partir de las relaciones temporales del capítulo 2 para r y ρ . Y realizando los ajustes de la ecuación 3.2 tomando los valores autoconsistentes con la ecuación 3.9. Con lo que vemos que el encontrar el ancho de la gaussiana requiere de varias iteraciones. En la figura 3.9 se muestra en el gráfico principal, el ancho de la función para β_0 (obtenidos con los ajustes mencionados arriba). Observamos que al inicio parece mantenerse constante, por lo que existen pocas diferencias en las curvas de β_0 de la figura 3.5, lo que indica que las posiciones de la distribución de gotas no ha cambiado considerablemente. Sin embargo, a tiempos mayores aumenta de manera aparentemente continua, esto que puede estar relacionado con que ha ocurrido un gran número de coalescencias y eventualmente (para el caso alto) comienzan a aparecer gotas nuevas en los espacios vacíos, modificando la distribución de posiciones.

De las curvas para β_1^* también hemos calculado los datos correspondiente de los ajustes. En el gráfico pequeño de la figura 3.9 se muestra el parámetro de filtración del máximo en cada curva de β_1^* en función del ancho de β_0^* . Vemos que muestran un comportamiento muy similar que creemos se debe al hecho de que las gotas no están ordenadas en forma de un arreglo triangular perfecto, por lo que tras establecerse algunos enlaces también comienzan a aparecer huecos en el complejo.

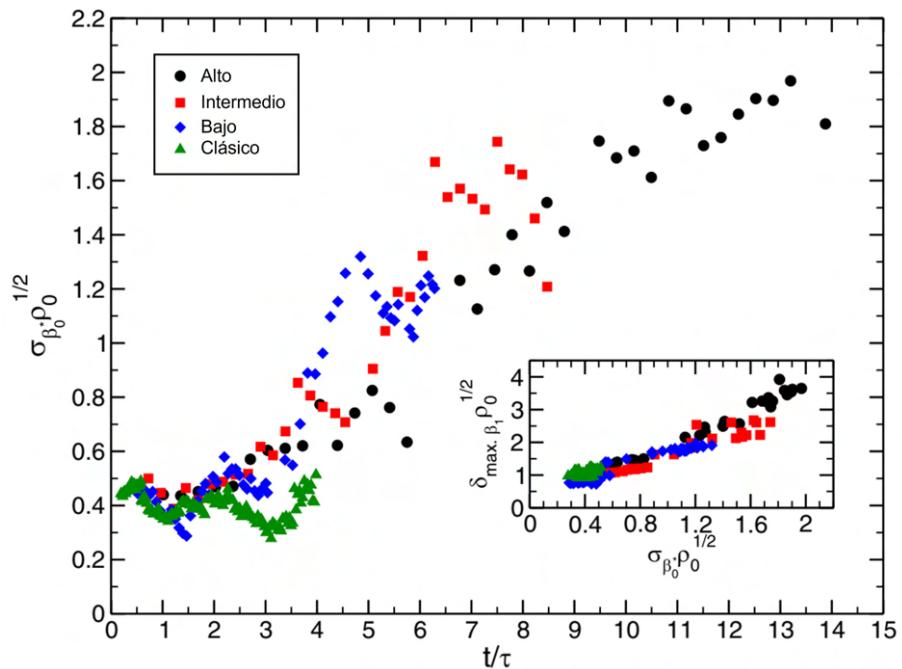


Figura 3.9: En el gráfico principal el parámetro de ajuste para β_0 , pesado con nuestra distancia característica, como función del tiempo adimensional. Al inicio es aproximadamente constante, mientras que en tiempos avanzados presenta un aumento continuo que puede estar relacionado con la aparición de nuevas gotas tras coalescencias de gotas grandes. El gráfico secundario muestra que existe una correlación entre la posición del máximo de la función para β_1^* y σ para β_0^* . Imagen adaptada de [39].

Finalmente, la figura 3.10 muestra la proporción de ciclos máxima obtenida como función del tiempo, que proporciona la información de la distancia en torno a la cual la distribución de gotas posee el mayor número de huecos y luego de dicha distancia comenzarán a cerrarse continuamente. Inicialmente, la cantidad de ciclos aumenta de forma lineal hasta que se alcanza la etapa de autosimilaridad y a partir de ese momento ($t > 2\tau$) presenta una gran variabilidad e incluso tiende a disminuir un poco hasta alcanzar un valor constante.

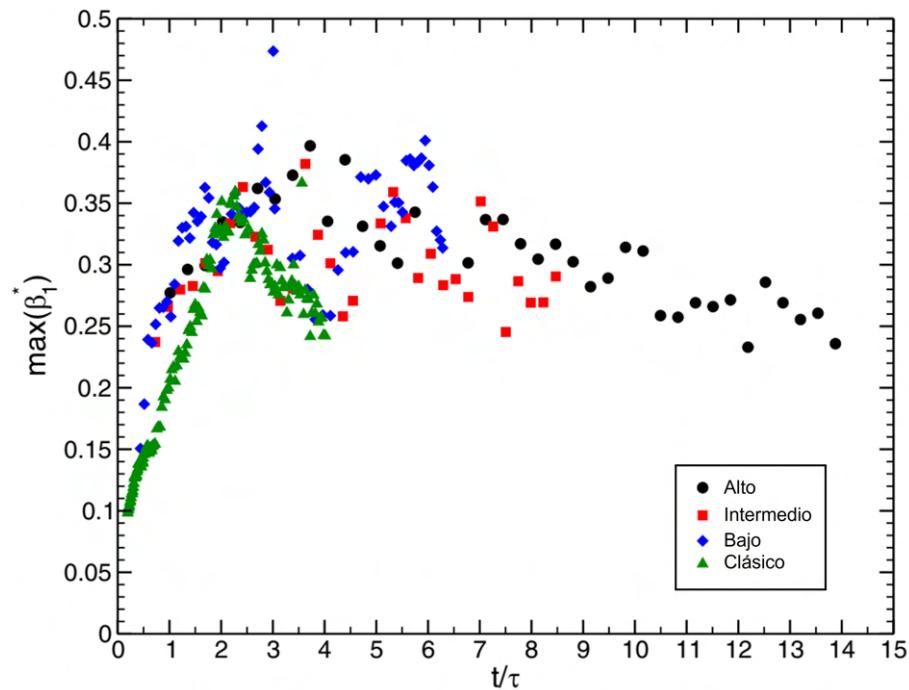


Figura 3.10: Proporción máxima de ciclos conseguida en los complejos para los distintos tiempos. Antes de la etapa de autosimilaridad, el máximo de β_1 aumenta linealmente. Pasa por un período de gran variabilidad para mantenerse alrededor del 30 %. Imagen adaptada de [39].

3.4 Conclusiones

En este capítulo empleamos los datos de posiciones y radios de las distribuciones de gotas, extraídas del experimento descrito en el capítulo 2, para construir grafos para los distintos tiempos y extraer información topológica de los mismos. Hemos realizado un análisis de los números de betti, de un complejo de Vietoris-Rips modificado. Dicha modificación consiste en utilizar como parámetro de filtración la distancia entre bordes de gotas.

De los resultados presentados se tiene que las características topológicas en todos los casos son similares, haciéndose cada vez más homogénea a medida que se alcanza la etapa de auto-similaridad, lo que es consistente también con lo descrito en el capítulo anterior en donde todas las características medidas convergían a una misma curva al considerar la densidad inicial y el tiempo típico.

Adicionalmente, de los números de betti para dimensión 0 se ha podido inferir una cantidad (que relaciona la distancia entre gotas y entre bordes para todas las gotas) que es dependiente del tiempo a

través del radio promedio de la distribución y que estaría vinculada a la probabilidad de coalescencia en tiempos posteriores.

Capítulo 4

Condensación en presencia de hidrogeles

En este capítulo se describe un estudio experimental sobre la interacción del condensado de vapor de agua con un tipo de hidrogel comercial, bajo condiciones de humedad y temperatura controladas, con la finalidad de comparar la cantidad de agua extraída del entorno respecto de la que podría acumularse en una superficie limpia clásica a las mismas condiciones. Los resultados indican que al usar este tipo de hidrogeles se obtiene una mayor eficiencia (para extraer humedad del entorno) que con la misma superficie sin gel, y que la absorción de vapor de agua se mantiene incluso por debajo del punto de rocío [54]. Esta investigación se ha realizado durante una estancia en el laboratorio de física y mecánica de medios heterogéneos (Laboratoire PMMH - ESPCI) en colaboración con varios miembros del grupo.

Los hidrogeles son cadenas tridimensionales de polímeros hidrofílicos conocidos desde hace más de 60 años [55]. Durante la preparación de estos materiales se puede regular su capacidad de absorción modificando tanto el entrecruzamiento de los polímeros como el tamaño de sus poros [56]. Hay diversos estudios sobre la capacidad de absorción en hidrogeles [57, 58] pero pocos se centran en la condensación de vapor de agua [59], o se enfocan en la extracción de xerogeles para la absorción de vapor [60]. En nuestro análisis consideramos que tanto el proceso de absorción de vapor como el de agua líquida pueden darse simultáneamente.

Los hidrogeles se emplean en distintas aplicaciones médicas para simular tejidos blandos, y en farmacología se usan como un mecanismo de dosificación [61]. Además, tienen otras aplicaciones en el sector sanitario como material absorbente de desechos en pañales y compresas higiénicas [56]. En agricultura permiten mantener el sustrato húmedo por más tiempo durante el proceso de trasplante de especies. Esta última es una aplicación típica de los hidrogeles seleccionados para este estudio: Conocidos bajo el nombre de Aquasorb 3005TM, comercializados por la compañía SNF Floeger [62]. Dichos geles son materiales granulares polidispersos, no solubles en agua, compuestos por polímeros entrecruzados de acrilamida y acrilato de potasio, que absorben el agua líquida al entrar en contacto con la misma. Durante el proceso de absorción, el polímero se expande para acumular agua en el interior con lo que pueden llegar a almacenar una gran cantidad de líquido (hasta 400 veces su peso en seco).

Tabla 4.1: Parámetros de los geles utilizados, etiquetados según el diámetro medio de grano. Información extraída de [62, 63].

Característica	Pequeño	Mediano
Diámetro de grano promedio (mm)	0.19 ± 0.07	0.7 ± 0.2
Peso específico del gel (g/cm ³)		1.1
Capacidad de absorción (masa de agua/masa de gel)	336	369

4.1 Protocolo experimental

En los experimentos realizados se ha medido la masa de agua recolectada por los hidrogeles cuando son mantenidos bajo condiciones específicas de humedad y temperatura. En dichos experimentos se utilizaron muestras de hidrogel con granos pequeños y granos medianos. Las estimaciones de diámetro medio de los granos y sus desviaciones estándar son (0.19 ± 0.07) mm y (0.7 ± 0.2) mm, respectivamente; datos que fueron extraídos de [63]. La capacidad de absorción específica de cada gel (reportada en [62]) se reporta en la tabla 4.1. Las muestras de gel se colocan sobre un sustrato de silicio (Si), una oblea semicircular de 10 cm de diámetro y 0.7 mm de espesor, con una superficie de $S_c = 7.853 \times 10^{-3}$ m² y cuyo ángulo de contacto típico con el agua es $\theta \approx 60^\circ$ [64].

El sustrato es soportado por tres varillas de aluminio ancladas a una balanza. Debajo del sustrato se encuentra una placa enfriadora (como la descrita en el capítulo 2) que, bajo la acción de un motor, se desplaza verticalmente alternando entre dos posiciones (ver figura 4.1). En la posición "arriba", la placa enfriadora entra en contacto con la oblea y la eleva hasta una altura en la que ya no está en contacto con los soportes de la balanza. Por otro lado, durante el recorrido a la posición "abajo", la oblea queda suspendida por las varillas de la balanza lo que permite medir su peso (ver figura 4.2 del montaje completo).

El controlador del motor está programado para mantener la posición "arriba" durante 30 segundos y la posición "abajo" durante 8 segundos, tiempo suficiente para que la balanza se estabilice y se obtenga una medición precisa del peso de la muestra. La balanza se conecta a un ordenador por puerto serie RS-232, así que la toma de medidas puede automatizarse empleando un código escrito en Python. Ejecutamos el programa antes de colocar el sustrato en su sitio sobre la balanza, una vez que detecta la variación de masa por la presencia del sustrato se inicia la toma de medidas, estimando la masa inicial del sustrato. Posteriormente se va registrando la masa cada vez que se comprueba que hay dos o tres medidas seguidas muy similares (lo que indica que se ha logrado estabilizar la balanza después del movimiento del sustrato), incluyendo estas comprobaciones y el movimiento del motor las medidas se registran cada 34 s aproximadamente, resolución más que suficiente para caracterizar la dinámica de absorción.

Todo el sistema es introducido dentro de una cámara de climatización con la que se controlan la humedad y la temperatura del aire alrededor de la muestra de hidrogel. En la mayoría de los experimentos se fijó la temperatura del aire (T_a) a (20 ± 0.5) °C y la humedad relativa a (50 ± 3) % RH, lo que corresponde a una presión de vapor de 1.17 kPa y una temperatura del punto de rocío (T_d)

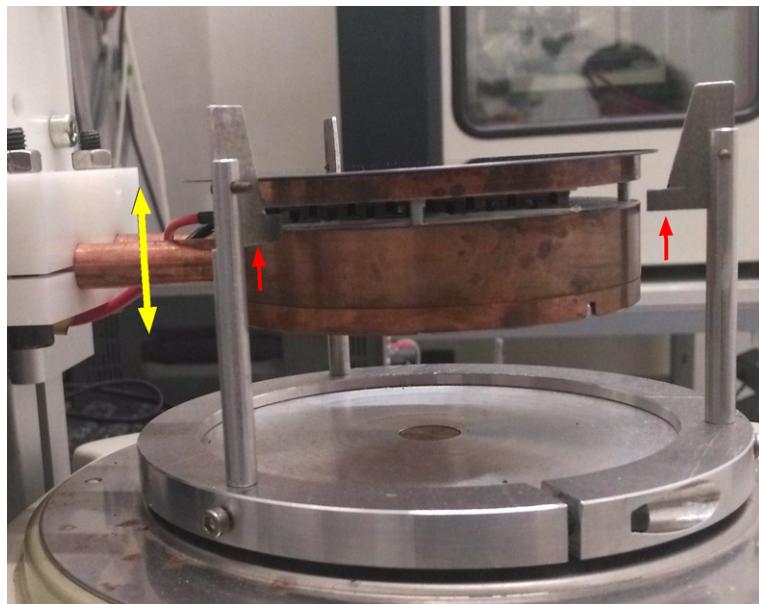


Figura 4.1: Vista lateral del montaje experimental. En el que se observa el anclaje al eje de movimiento (indicado por las flechas amarillas); y el soporte de la balanza, con las cuñas (flechas rojas) en las que se apoya el sustrato cuando la placa enfriadora baja de la posición "arriba" a "abajo".

igual a $(9.4 \pm 0.1) \text{ } ^\circ\text{C}$ (usando ecuación 1.4)¹. La temperatura del sustrato, T_p , se verifica mediante un termopar, con $0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ de resolución y una sensibilidad de $0.01 \text{ } ^\circ\text{C}$, que se mantenía adherido a la parte superior de la placa enfriadora. Las muestras de hidrogel se preparan antes de cada experimento, una vez que las condiciones de temperatura y humedad de la cámara de climatización han alcanzado los valores de T_a y RH deseados, y con la placa enfriadora fija en la posición "abajo" a una temperatura T_p .

Debido a que los hidrogeles son altamente higroscópicos, se ha realizado un secado previo de todas las muestras de hidrogel dentro de una estufa a $40 \text{ } ^\circ\text{C}$ durante 8 horas. Posteriormente, el gel es almacenado dentro de una caja hermética junto con granos de gel de sílice para asegurar que un bajo nivel de humedad en las muestras utilizadas. El volumen de gel empleado en cada experimento es el necesario para cubrir toda la superficie S_c de la oblea con una capa de hidrogel de 1 mm de altura. Para medir el volumen de cada muestra se ha empleado un molde cilíndrico de 1 mm de altura, con diámetro interno mayor que el de la oblea (que se coloca en su interior). Los granos de hidrogel se vierten sobre el sustrato hasta llenarlo a una altura por encima de la del molde y el exceso es retirado al ras del molde con una varilla; en la base del molde hay un agujero por el que se puede empujar el sustrato para retirarlo. Una vez que el sustrato se ha cubierto con el hidrogel pasa a ser colocado cuidadosamente sobre las varillas de la balanza para comenzar el experimento, de duración aproximada de 4 horas.

¹En el artículo [39] se indica que el punto de rocío es $9.3 \text{ } ^\circ\text{C}$, esta diferencia se debe a que se estimó usando la formula de Magnus [65]. Esta desviación no altera los resultados reportados ya que la mayoría de los cálculos se obtienen a partir de los datos.

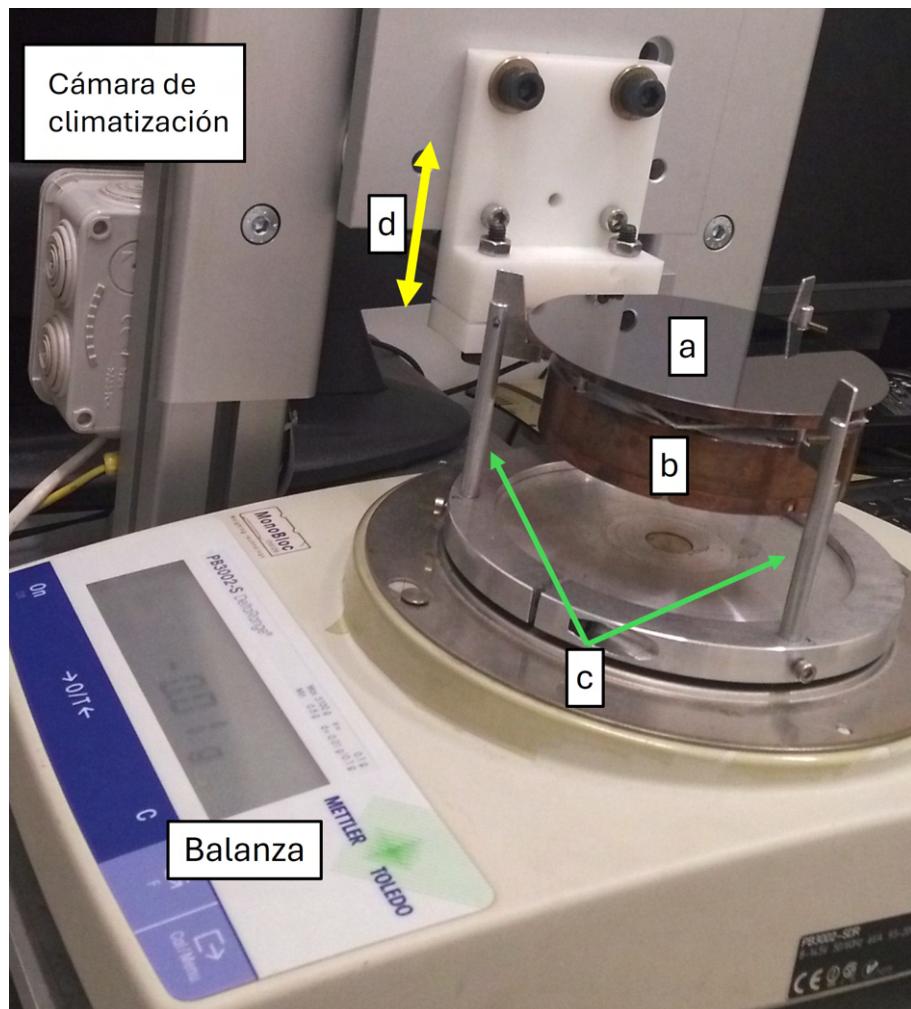


Figura 4.2: Montaje experimental usado para estimar el cambio de masa de una muestra de hidrogel que se coloca sobre una oblea de silicio (a). La placa enfriadora (b), es desplazada por un motor a lo largo del eje en la dirección de las flechas amarillas. En la posición más alta estará en contacto con el plato de muestras; mientras que en la posición más baja, el peso de la oblea es soportado por unas varillas (c) que van ancladas a una balanza para medir el cambio de masa del gel durante el experimento. Todo este sistema se coloca dentro de una cámara de climatización para controlar la temperatura y humedad del aire.

4.2 Proceso de absorción de los hidrogeles

El proceso de absorción de estos hidrogeles es controlado por dos mecanismos: i) Difusión de las moléculas de agua y ii) Estiramiento y relajación de las cadenas poliméricas [61]. Debido a los componentes del gel se produce una presión osmótica entre el solvente y el polímero, lo que resulta en la atracción de las moléculas del solvente (agua en nuestro caso) hacia el interior del gel. Durante el proceso de absorción ocurre una distensión de las cadenas poliméricas (permitiendo que se aloje el agua absorbida), tal estiramiento es contrarrestado por un mecanismo restitutivo elástico de las mismas. De esta manera, el agua retenida por el material puede ser recuperada nuevamente aplicando una presión externa [66] [67]. En este sentido, las raíces de una planta pueden ejercer una presión osmótica suficiente como para extraer agua del suelo con hidrogeles [68].

El proceso de difusión se debe a la diferencia entre la concentración de agua dentro del gel (c_c) y la concentración de humedad presente en el aire (c_0 , que corresponde a la presión de vapor p y es proporcional a RH). Otros trabajos que investigan la absorción en este tipo de sistemas absorbentes indican que se puede emplear una relación potencial, tanto en procesos que siguen la ley de Fick como en los que no [69]. La amplitud de dicha relación es conocida como amplitud de absorción, que extendiéndola a nuestro caso sería:

$$\omega_i = m_w/m_i \quad (4.1)$$

y está definida como el cociente de la masa de agua absorbida por el hidrogel (m_w) y la masa de la muestra de gel seco. En esta y las relaciones subsiguientes el subíndice $i = s o m$, denota el tamaño de granos de hidrogel empleado (s pequeño, m mediano).

Para amplitudes de absorción superiores al 60 % del valor de saturación del polímero se ha observado que el modelo pierde precisión ([70–72]), por lo que por debajo de dicho valor se puede representar la cantidad de agua absorbida como:

$$\omega_i = m_w/m_i = A_i t^x \quad (4.2)$$

Bartil2007, Siepmann2012, Lin2006

A_i es una amplitud y x un exponente cuyo valor corresponde al mecanismo de absorción que sigue el gel. Aquellos casos donde solo ocurra difusión tendrán un exponente $x = 1/2$, mientras que los casos en donde solo intervenga la relajación presentarán un exponente de $x = 1$ [54, 61, 70]. En general, un exponente con un valor intermedio correspondería a un proceso afectado por ambos mecanismos. De esta manera la ecuación 4.2 puede generalizarse a:

$$\omega_i = A_i t^{1/2} + B_i t \quad (4.3)$$

con A_i y B_i las amplitudes correspondientes a los procesos de difusión y relajación, respectivamente.

Ahora, cuando las amplitudes de absorción superan el 60 % del valor de saturación, el acercamiento a la saturación en el caso difusivo puede ser descrito por la ley de Fick. Sea una partícula esférica de radio R , radio inicial R_0 y superficie $S = 4\pi R^2$, uno puede obtener (despreciando el cambio de radio en el gradiente de concentración, mientras la absorción sea pequeña):

$$\frac{1}{S} \frac{dm_w}{dt} = -D_p \nabla c = D_p \frac{c_0 - c_c}{R} \sim D_p \frac{c_0 - c_c}{R_i} \quad (4.4)$$

donde D_p es el coeficiente de difusión de agua en el polímero. La masa absorbida corresponde a la concentración de agua en el gel $c_c = 3m_w/(4\pi R_i^3)$. La solución a esta ecuación lleva a una evolución con saturación exponencial, en términos de ω_i :

$$\omega_i = \omega_{i,\infty} (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (4.5)$$

con $\omega_{i,\infty} = \frac{4\pi R_i^3 c_0}{3m_i} \propto RH$ la tasa máxima de agua en el gel saturado, y donde $\tau_i = \frac{R_i^2}{3D_p}$ es el tiempo de relajación típico.

Finalmente, en la situación en la que el mecanismo dominante sea el proceso de relajación del polímero, se obtiene una relación similar a la ecuación 4.5:

$$\omega_i = \omega'_{i,\infty} (1 - e^{-t/\tau'_i}) \quad (4.6)$$

donde el tiempo de relajación $\tau'_i = \text{const}$ se relaciona con la relajación de las cadenas poliméricas que conforman el gel, cuyo tamaño es mucho menor que el radio medio de los granos por lo que es independiente del mismo. De esta manera la ecuación generalizada que considera ambos mecanismos, puede ser escrita como:

$$\omega_i = \omega_{i,\infty} (1 - e^{-t/\tau_i}) + \omega'_{i,\infty} (1 - e^{-t/\tau'_i}) \quad (4.7)$$

4.3 Resultados por encima del punto de rocío

Para determinar la capacidad que posee el hidrogel para absorber directamente vapor de agua de su entorno, se fijan las condiciones del aire dentro de la cámara de climatización a $T_a = 20^\circ\text{C}$ con RH = 50 % mientras que la temperatura del sustrato se fija por encima del punto de rocío. De esta manera, en este experimento, cualquier cambio de masa en el hidrogel es producto de la absorción de vapor sin que interfiera la condensación ya que no se alcanza el punto de saturación². Los resultados para los granos de ambos tamaños se presentan en la figura 4.3.

Se han empleado dos condiciones de supersaturación SR, 0.50 y 0.78 en los experimentos por encima del punto de rocío. La supersaturación es definida como:

$$SR = \frac{RH}{100} = \frac{p(T_a)}{p_s(T_p)} \quad (4.8)$$

donde $p(T_a)$ es la presión parcial de vapor del aire, y $p_s(T_p)$ la temperatura de saturación de vapor a la temperatura del sustrato. Nótese como un mismo nivel de supersaturación puede ser alcanzado empleando distintas combinaciones de T_a y T_p .

Tomando en cuenta la definición de supersaturación, para el primer caso el aire (con $T_a = 50^\circ\text{C}$ y RH = 50%) tiene una $p(T_a) = 1.17\text{ kPa}$ y al enfriar el sustrato solo 4 °C por encima del punto de rocío ($T_p = 13$) la presión de saturación sería $p_s(T_p) = 1.50\text{ kPa}$. Esto produce una supersaturación de 0.78 en las cercanías del sustrato (que aunque está más cerca de la saturación aún no produciría condensación). Para estimar si el comportamiento observado en las curvas de la figura 4.3 es efecto de la temperatura del sustrato o la humedad del ambiente, se analizan también casos en los que tanto el sustrato como aire de la cámara se encuentran a la misma temperatura. Comparamos las isotermas

²Al menos con ampliaciones como la mostrada en la figura 4.6 se ha verificado que no hay condensación para estas condiciones.

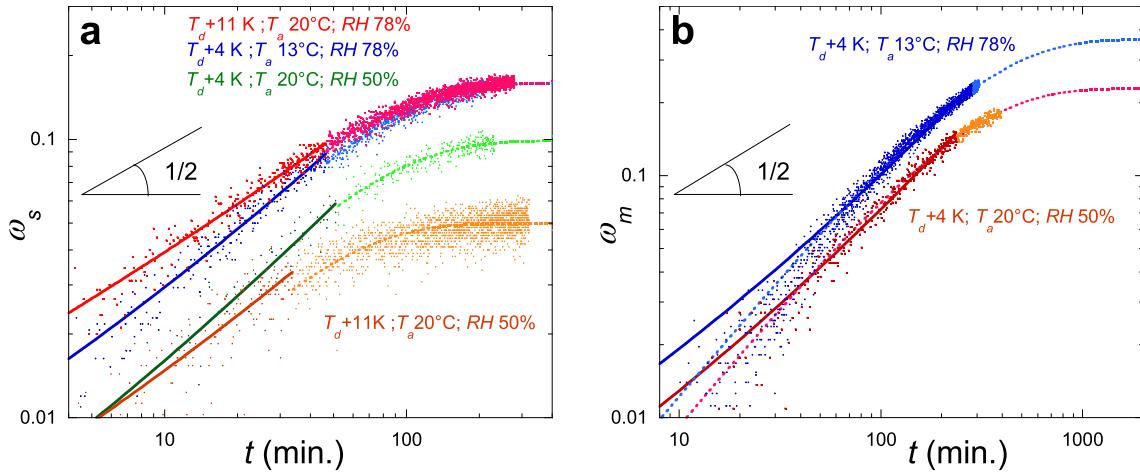


Figura 4.3: Cantidad de humedad absorbida en función del tiempo. Las temperaturas del sustrato están por encima del punto de rocío de manera que no se produce condensación. Se observa que las curvas con la misma humedad alcanzan límites de saturación similares (la estimación es indicada por las líneas discontinuas). Curvas con la misma diferencia de la temperatura del sustrato respecto de la del punto de rocío ($T_d - T_p$), muestran tasas de absorción muy similares para tiempos iniciales (pendientes de las rectas). Imagen extraída de [54].

$T_1 = T_d + 4^\circ\text{C}$ (curvas azul y verde en la figura 4.3)(a) y $T_2 = T_d + 11^\circ\text{C}$ (curvas roja y naranja en la figura 4.3)(a), que corresponde a las temperaturas $T_p = 13^\circ\text{C}$ y $T_a = 20^\circ\text{C}$ usadas inicialmente, pero con valores de humedad diferentes de 50% y 78 % RH.

La figura 4.3 muestra, como se esperaba [59], que el valor de RH es el único parámetro relevante para la amplitud de absorción $\omega_{i,\infty}$. Compare las isotermas a $T_d + 11^\circ\text{C}$ y $T_d + 4^\circ\text{C}$ con $T_a = T_p$ y $RH = 78\%$ (curvas roja y azul) que tienen una capacidad de absorción más alta que el resto pero comparables entre sí. La absorción cuando la oblea está a una temperatura más baja que la del aire ($T_p = T_d + 4^\circ\text{C}$, $T_a = 20^\circ\text{C}$ y $RH = 50\%$) correspondería a una isoterma media de $RH \approx 64\%$.

Los datos de todas las curvas son ajustados con todas las ecuaciones para modelar la absorción, para realizar una comparativa de los coeficientes, los parámetros de ajuste obtenidos se muestran en la tabla 4.2. Las diferencias pueden ser atribuidas solamente a efectos de la humedad relativa y/o el tamaño de los granos de gel usados, ya que las condiciones hidrodinámicas eran las mismas en todos los experimentos. En este estudio puede considerarse que en el polímero solo hay difusión de agua, con lo que podemos emplear como constante difusiva $D_p \sim 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, que es un valor típico en geles [73].

De los ajustes realizados puede observarse que para los granos pequeños el exponente de la ley de potencia sencilla está más cerca de 0.5 que de 1, indicando que la difusión de vapor juega un papel más relevante. Esto también se ve corroborado mediante el ajuste de la ley de potencia doble, en donde la amplitud del término $t^{1/2}$ es 10 veces el del término de t . Así que comparando $At^{1/2}$ con Bt se obtiene que el primer término predomina al menos hasta $t < 100$. En los granos medianos la relajación lleva mucho tiempo como para obtener datos cerca del nivel de saturación, debido a esto realizamos el ajuste de saturación exponencial a partir de todos los datos para estimar su correspondiente valor de saturación, $\omega_{m,\infty}$. Luego de esto realizamos los ajustes de las leyes de potencias en un rango $\omega_m < 0.6\omega_{m,\infty}$.

Ajuste	Parámetro	Granos pequeños	Granos medianos	Sin gel
Potencial	RH(%)	50	78	78
	$T_p - T_d$ (K)	11	4	4
	m (g)	9.75	9.14	7.34
Potencial doble	A_t	$0.0032 \pm 4 \times 10^{-4}$	$0.0026 \pm 4 \times 10^{-4}$	$0.0056 \pm 2 \times 10^{-4}$
	x	0.66 ± 0.03	0.79 ± 0.04	0.72 ± 0.01
	A_i	$0.0034 \pm 4 \times 10^{-4}$	$0.0026 \pm 6 \times 10^{-4}$	$0.00608 \pm 3 \times 10^{-4}$
Exponencial	B_t	$0.00040 \pm 8 \times 10^{-5}$	$0.0008 \pm 1 \times 10^{-4}$	$0.00102 \pm 5 \times 10^{-5}$
	$\varrho_{t,\infty}$	$0.0499 \pm 1 \times 10^{-4}$	$0.0989 \pm 7 \times 10^{-4}$	$0.1593 \pm 5 \times 10^{-4}$
	τ_i (min.)	39 ± 0.6	60 ± 1.5	64.8 ± 0.6
Lineal		$d\eta/dt (\times 10^{-3} \text{ min.}^{-1})$		$1.4207 \pm 2 \times 10^{-3}$

Tabla 4.2: Parámetros de ajuste de las ecuaciones de absorción en los distintos casos, así como las condiciones experimentales para las que se obtuvieron los datos. Adaptada de [54].

De acuerdo con la ecuación 4.5 el cociente de los tiempos de relajación $\tau_m/\tau_s \approx (R_m/R_s)^2 \approx 13.6$. De nuestros resultados, podemos obtener un tiempo de relajación medio para cada tamaño de grano, a partir de las curvas ajustadas con la función exponencial. De esta forma se obtiene $\tau_m/\tau_s \approx 4.88$ lo que indica que la relajación del gel juega un papel importante.

4.4 Debajo del punto de rocío: absorción en estado sobresaturado

Cuando la temperatura del sustrato se fija por debajo del punto de rocío tiene lugar la condensación, que en los geles exhibe características específicas comparadas con la condensación en un sustrato sin hidrogel. Para comparar el volumen de agua retenida, consideramos el volumen absorbido superficial o equivalentemente el espesor de la capa de agua, h . Con ρ la densidad del agua, se espera que esta capa crezca de manera proporcional al tiempo siguiendo la expresión:

$$h = \frac{m_w}{\rho S_c} t \quad (4.9)$$

En la figura 4.4 se reporta la condensación tanto de las muestras de gel como del sustrato sin gel. La condensación con la oblea vacía es proporcional al tiempo, con pendiente $(dh/dt)_b = 1.4207 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-6} \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ (y con una desviación estándar de incertidumbre). Observamos que el gel muestra una razón de absorción inicialmente alta (hasta los 100 min) y que disminuye progresivamente hasta alcanzar el valor que corresponde al sustrato sin gel. Sin embargo, el cociente de absorción para el que ocurre este punto de inflexión es $\omega_m \sim 0.2$, que es considerablemente menor que el cociente de absorción máximo de la muestra (~ 370) por lo que dicho cambio no puede ser atribuido a encontrarse cerca del límite. En lugar de eso, dicho decrecimiento puede estar relacionado con una disminución del ancho de la RIC y su consecuente disminución de la tasa de crecimiento del radio del gel, ΔR_g , que ocurre en un periodo de tiempo similar y que corresponde con el acercamiento a la saturación de absorción (véase la sección 4.4.1 y la figura 4.7).

En la figura 4.4, los datos del espesor de la capa de agua sobre el gel han sido ajustados como la suma de la condensación como si en lugar de gel se tratase de un sustrato vacío y una contribución por la absorción de vapor, para ello empleamos la ecuación 4.9 y la evolución de absorción (en volumen por unidad de superficie) como en la ecuación 4.5. Así obtenemos:

$$h = \left(\frac{dh}{dt} \right)_b t + h_{m,\infty} (1 - e^{-t/\tau_m}) \quad (4.10)$$

La amplitud de los datos de absorción para $T_d + 4^\circ\text{C}$ pueden ser expresados en términos del volumen por la superficie de gel proyectada, $h_{m,\infty} = \omega_{i,\infty} m_i / S_c = (0.201 \pm 0.002) \text{ mm}$. Los datos de condensación se ajustan usando la ecuación 4.10 con $(dh/dt)_b$ tanto libres como fijos. Los resultados se listan en la tabla 4.3. Cuando todos los parámetros son libres, $(dh/dt)_b$ es menor que en el caso del sustrato vacío, lo que podría ser resultado de la falta de datos para tiempos largos. El tiempo de absorción es también menor (195 s) que a $T_d + 4^\circ\text{C}$ (300 s) mientras que la amplitud (0.24 mm) es relativamente cercana al valor esperado (0.201 mm).

En cambio, fijando el valor de $(dh/dt)_b$, el tiempo de absorción típico es 3 veces más pequeño que el esperado y la amplitud de absorción es muy baja (0.106 mm). Cuando el tiempo de absorción se fija

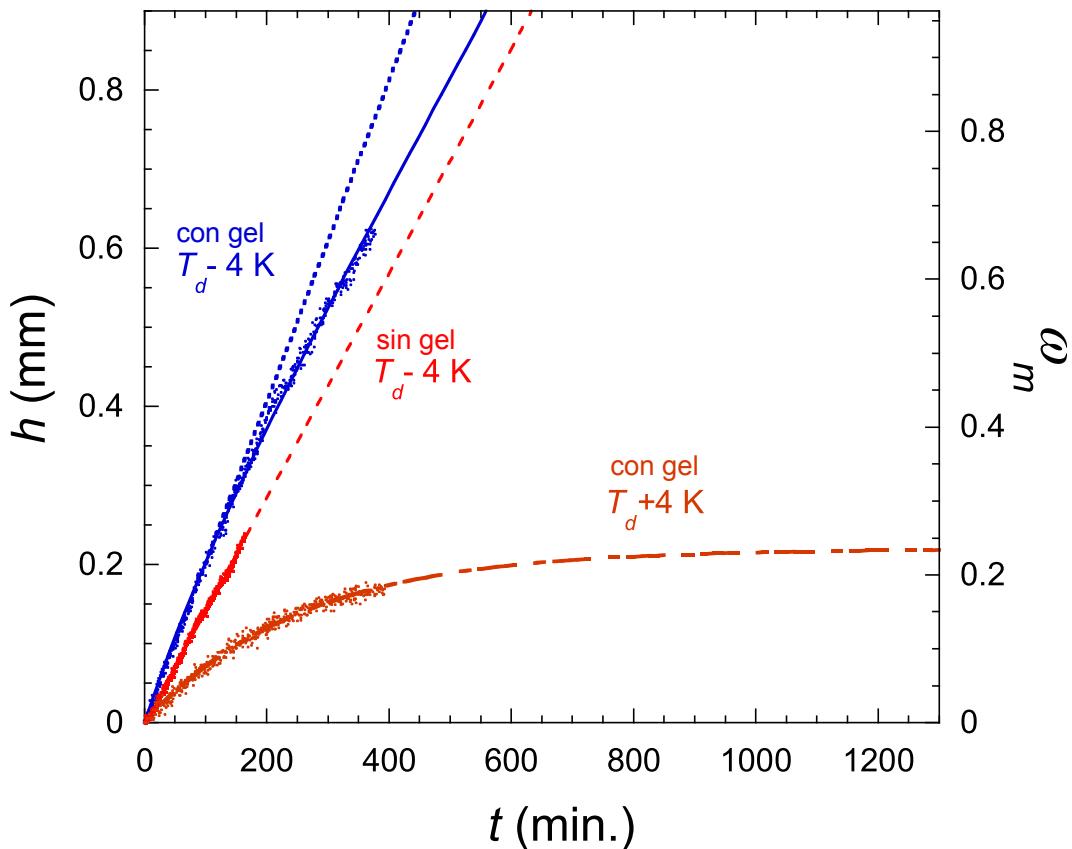


Figura 4.4: Volumen absorbido superficial como función del tiempo para el sustrato con y sin hidrogel (a una temperatura inferior a T_d) y el mismo tipo de gel a $T_p > T_d$. Los datos con gel han sido ajustados como la suma de la condensación como si en lugar de gel se tratase de un sustrato vacío y la absorción de vapor. Imagen adaptada de [54].

$(dh/dt)_b$ (mm·min ⁻¹)	$h_{m\infty}$ (mm)	τ_m (min)	χ^2
0.070	$1.1 \pm 0.1 \times 10^{-3}$	0.24 ± 0.05	195 ± 31
0.054	1.4207×10^{-3}	0.106 ± 0.001	115 ± 4
0.082	1.4207×10^{-3}	0.165 ± 0.001	300
0.15	1.4207×10^{-3}	0.201	391 ± 5

Tabla 4.3: Resultados del ajuste de la ecuación 4.10, a partir de los datos de condensación en los geles de la figura 4.4. Entre paréntesis los valores que han sido fijados previo al ajuste. Masa del gel $m_m = 6.94$ g. Adaptada de [54].

al valor de $T_d + 4^\circ\text{C}$ (300 s), la amplitud (0.165 mm) aumenta pero aún se encuentra por debajo del valor para $T_d + 4^\circ\text{C}$. Fijando la última amplitud a 0.201 mm, el tiempo de absorción (391 s) se acerca más al valor para $T_d + 4^\circ\text{C}$ (300 s), aunque con un χ^2 más elevado que los ajustes anteriores. Por todo esto vemos que realizar un análisis más detallado se encuentra fuera de nuestro alcance ya que se requieren más datos de los que disponemos en este estudio.

Hay un aumento neto en la cantidad de agua absorbida con la presencia del hidrogel, al compararla con la condensada sobre el sustrato vacío en las mismas condiciones, con un valor del orden de 0.1 mm. Este comportamiento es explicado por el hecho de que intervienen dos fenómenos: i) una absorción de vapor de agua inicial, lo que produce un gradiente de concentración de vapor sobre la superficie del gel (que es mayor al que existe sobre el sustrato vacío), que origina la RIC. Esto está seguido de ii) una condensación estable con el mismo gradiente de concentración que el encontrado sobre las gotas de agua en un sustrato vacío. El agua continúa condensando sobre el gel hasta que alcanza su máximo de absorción. Como resultado de la tasa de absorción de agua inicial (que es más alta para el hidrogel), la cantidad de agua absorbida por el gel es mayor que la que condensa sobre el sustrato libre.

Si en lugar de granos de gel, se considerase una lámina de gel compacta posiblemente se obtendría un incremento similar a aquel para granos, debido a que el fenómeno de absorción no están asociadas a la forma macroscópica del gel sino a las propiedades intrínsecas de la red del polímero. Una lámina de gel servirá de la misma forma para condensar vapor de agua y, el mecanismo de llenado debido a la absorción (más la condensación) será el mismo. La única diferencia estaría en el valor del área de gel expuesta a la condensación, que al ser menor (considerando que en con la capa de granos los intersticios entre granos contribuyen a generar dicha superficie) produciría una tasa de condensación más baja. La capacidad de volumen absorbido máxima, proporcional al volumen de gel, también sería menor. Véase el estudio realizado por Delavoipière et al. [59] en el que utilizan una capa de gel. Por otra parte, si en lugar de hidrogel, la superficie estuviese cubierta con algún polvo no hidrofílico sino que absorba un vapor distinto al del agua, no esperaríamos ninguna absorción. Solo ocurriría la condensación "clásica" (el coeficiente $h_{m,\infty} = 0$ en la ecuación 4.10).

4.4.1 Presencia de una RIC

Los resultados anteriores se han conseguido con la oblea llena de hidrogel, de forma que a su alrededor no haya una superficie libre sobre la cual ocurra condensación. Si ahora reducimos la cantidad de gel y dejamos una región de sustrato libre observaremos que, por debajo del punto de rocío, alrededor del hidrogel se observa una región de inhibición de la condensación (RIC) demostrando que el gel es un material higroscópico.

La figura 4.5 muestra un disco de gel, de radio $R_g \sim 15\text{ mm}$ y espesor $< 1\text{ mm}$, sobre un oblea de silicio mantenido a $T_p = T_d - 6.7^\circ\text{C}$. En las fotografías puede observarse que existe condensación alrededor de la muestra de gel, pero que hay una región donde no hay condensación. Este RIC puede ser producto de la presión osmótica generada por los componentes hidrofílicos del gel, que incrementan la absorción de vapor de agua y por ende disminuye la presión de vapor cerca del borde del gel³. Esta región, aunque es medida de forma distinta (aquí desde el borde del gel, en las referencias

³Considérese que la RIC no dependerá del espesor, ya que el solapamiento del perfil de absorción en este tipo de sistemas no produce un efecto acumulativo, de forma que la región de alcance estará determinada por el límite donde el gel está presente. Sin embargo, en capas de espesor del orden de un grano podemos obtener una RIC no muy definida debido a la separación de los granos cerca del borde.

a continuación se mide desde el centro de la gota) es en apariencia similar a aquella observada alrededor de una gota salada [17] o en parches hidrofílicos [7], disminuye su alcance a medida que el gel se impregna con el agua absorbida hasta el momento en el que el mismo alcanza la saturación, en cuyo caso la condensación continuaría como si ocurriese en una superficie libre. El mecanismo que genera dicha disminución es distinto al caso de la gota salada (que viene por una reducción de la presión de saturación, ley de Raoult) o aquella alrededor de cristales de hielo, en donde la presión de saturación es constante y por lo tanto el ancho de la RIC también lo es.

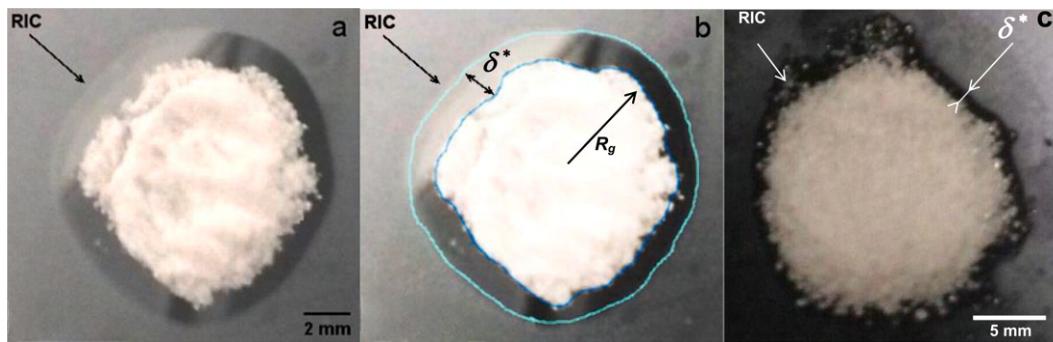


Figura 4.5: Fotografías de unas pequeñas muestras de hidrogel sobre un sustrato a una temperatura por debajo de la del rocío. Se observa condensación en todo el sustrato excepto alrededor del gel, donde claramente se forma una región de inhibición de la condensación. El ancho de la RIC se define como el valor promedio de la distancia entre las fronteras del disco de gel (de radio R_g) y la zona donde se detecta condensación. Imagen adaptada de [54].

El ancho de la RIC, δ^* , se define como en la figura 4.5 entre las fronteras del gel y la zona del condensado. Debido a la irregularidad de los bordes, la evolución de la RIC fue medida a partir una pequeña región como la delimitada en el recuadro pequeño de la figura 4.6. La secuencia de imágenes fue procesada y analizada usando rutinas de Fiji ®[74], detectando las fronteras del gel y del condensado para estimar un ancho de RIC δ^* promedio.

La evolución de la RIC y el radio de las muestras de gel, para ambos tipos de hidrogel, se muestran en la figura 4.7. En ambos casos se encuentra un crecimiento del radio R_g durante la exposición al aire húmedo debido a la acumulación de agua en el interior del gel y simultáneamente se tiene un decrecimiento del ancho de la RIC. Esta disminución puede ser atribuida al aumento en la impregnación del gel con el agua absorbida. Cuando el gel alcanza la saturación, el proceso de condensación continúa como en el caso de condensar en una superficie libre; en ese límite, la RIC observado sería similar al observado en torno a gotas de agua [14] o parches hidrofílicos [7, 38] como resultado del gradiente de vapor de agua alrededor del condensado [5].

La evolución del radio de la muestra de gel aumenta, $\Delta R_g = R_g(t) - R_g(0)$, como se muestra en la figura 4.7. Y la tasa de crecimiento de ΔR_g disminuye luego de un tiempo $\sim 100\text{s}$ para los granos medianos (un valor cerca del tiempo en el que la tasa de condensación exhibe una inflexión correspondiente con la menor influencia del proceso de absorción, figura 4.4). El incremento de ΔR_g se debe tanto a procesos de absorción como de condensación, y es proporcional al aumento de volumen de agua recolectada por unidad de superficie, h (figura 4.9). Sin embargo, el prefactor es difícil de evaluar con precisión ya que depende del empaquetamiento de los granos en la capa de gel. Esto

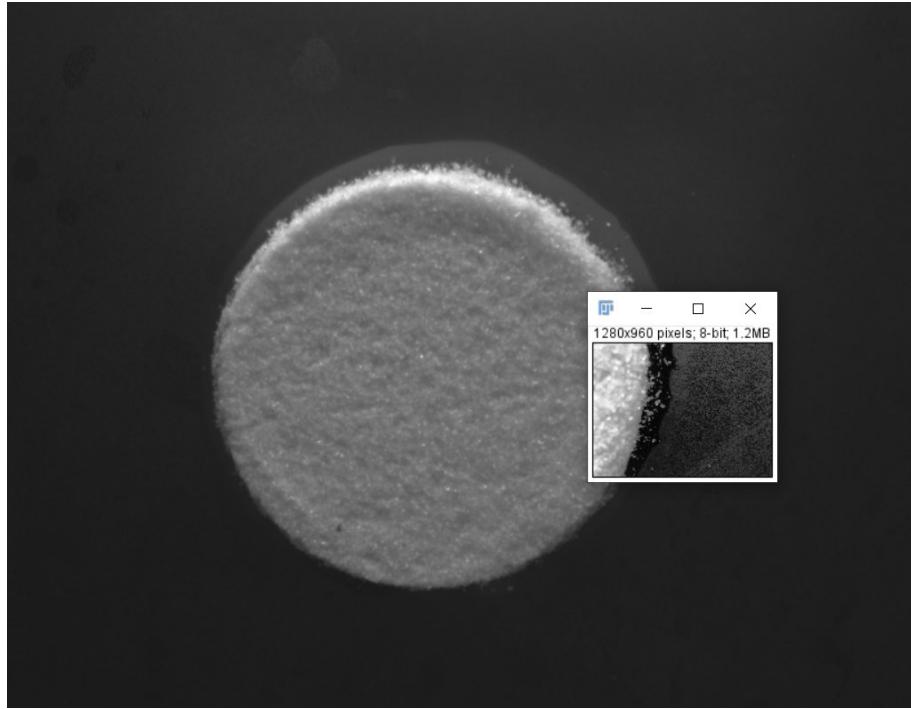


Figura 4.6: Fotografía de un disco de 3 cm de gel de diámetro. Se observa condensación sobre el sustrato y la presencia de la RIC. El ancho de la RIC δ^* es obtenido de una pequeña región como la delimitada por el recuadro insertado en la imagen, y es calculado a partir de la distancia media de las fronteras del condensado y del gel.

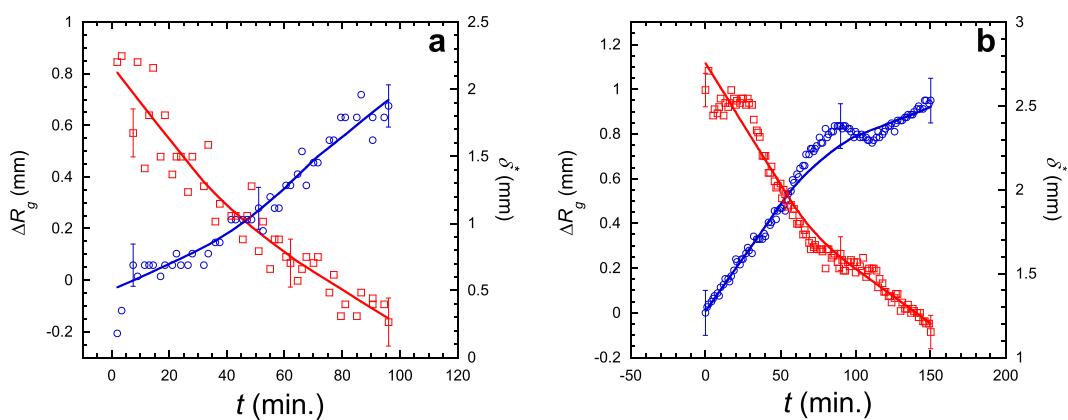


Figura 4.7: Evolución del ancho de la RIC observado y del radio de las muestras de gel, para los granos pequeños (a) y medianos (b). Los datos se obtuvieron para las condiciones $T_a = 20^\circ\text{C}$, RH = 50%, $T_p = T_d - 4$ K. Las líneas son guías a partir del suavizado de datos. Imagen adaptada de [54].

podría explicar la diferencia entre los geles, lo granos medianos mostrarían una mayor variación ante reordenamientos del grupo.

4.5 Conclusiones

En este capítulo se presentaron resultados de experimentos realizados con granos de hidrogeles empleados comúnmente en la agricultura, y se observó que los mismos pueden recolectar agua aún para niveles de humedad por debajo del 100 % RH. Estos geles exhiben propiedades interesantes cuando se emplean en condiciones de supersaturación (donde hay formación de rocío) debido a que pueden recolectar más agua que un sustrato hidrofílico simple (con la misma superficie proyectada).

Al usar los hidrogeles se incrementa la cantidad de agua recolectada con una ganancia obtenida del orden 0.1 mm de agua por día, lo que es relevante cuando se compara con los valores actuales en la recolección de rocío (0.1 – 0.6 mm / día) [5]. Este incremento en la condensación de agua se debe a la absorción de vapor inicial, que se suma a la condensación de agua "estándar". Además, la cantidad de agua que condensa sobre el sustrato es absorbida por el gel liberando rápidamente la superficie y aumentando la eficiencia. Otro punto a favor del uso de los hidrogeles es que, a diferencia de lo que ocurriría en otro tipo de superficies, este gel absorbe humedad del entorno aún en condiciones por encima del punto de rocío.

Como se mencionó en la introducción, el almacenamiento del agua condensada en los hidrogeles puede ser empleado en la agricultura, de donde puede ser extraída por las raíces de la planta que ejercen una presión osmótica suficientemente alta, o puede ser extraída por una fuerza mecánica moderada (~ 1 bar) para aplicarse en otros usos [66]. Otra forma de extraer el agua condensada podría ser evaporarla y condensarla nuevamente usando por ejemplo un destilador solar (véase [75] para los detalles de las cantidades de energía y tiempo necesarios en dicho proceso). Aunque el uso sea única y exclusivamente en agricultura, donde los granos se mezclan de forma definitiva con el sustrato, la extracción de agua (usando presión o evaporación) debe ser repetida de manera cíclica. Sin embargo, hay posiblemente una limitación en cuanto al número de ciclos debido a la absorción de gas CO_2 de la atmósfera. De hecho, normalmente en estas mezclas se añade una solución con iones de HCO_3^- que apantalla las cargas en el polímero y reduce la amplitud de absorción (véase [76]).

Finalmente, es importante resaltar que no sería de sorprender que la condensación radiativa en exteriores exhiban las mismas propiedades y limitaciones que la condensación en un sustrato sólido (por ejemplo cielos claros, humedad relativa nocturna elevada, baja velocidad de viento, evaporación del agua debido a la exposición solar, [5]). Un estudio más detallado sería requerido para obtener una prueba de concepto, pero nuestros resultados ya se muestran prometedores en vistas al desarrollo de nuevos materiales que mejoren la recolección de agua del rocío.

Conclusiones y perspectivas

Conclusiones

Esta tesis consiste en un estudio experimental del proceso de condensación de vapor de agua sobre sustratos con recubrimientos y sobre hidrogeles. Los experimentos fueron realizados bajo condiciones de humedad y temperaturas controladas, dentro de cámaras de condensación cerradas en las que se introducía el sustrato y posteriormente se activaba un flujo de aire húmedo para iniciar la condensación. Los experimentos para cada tipo de sustrato (con recubrimientos y con hidrogeles) se realizaron con montajes experimentales diferentes debido a que la dinámica tenía que ser abordada con dos herramientas distintas. De los sustratos con recubrimientos nos interesaba registrar el comportamiento de gotas microscópicas para lo que empleamos un microscopio de reflexión con una cámara adaptada para monitorear el crecimiento de gotas en una zona pequeña del sustrato. A partir de las imágenes obtenidas se extrajo la información del tamaño y posiciones de las gotas para distintos tiempos.

Antes de cada experimento se realizaba el recubrimiento de cada sustrato, usando la técnica de inmersión en una disolución de OTS (octadeciltriclorosilano) en HMDSO (Hexametildisiloxano) que seguía a un protocolo de limpieza de varios pasos. Una vez realizado el recubrimiento se realizaba una inspección de la superficie y medíamos el ángulo de contacto como caracterización de la superficie. El sustrato se introducía en la cámara de condensación e iniciábamos el flujo de aire húmedo para comenzar el experimento. Para realizar la comparación con un sustrato clásico se realizó un experimento de condensación en un sustrato limpio bajo las mismas condiciones de temperatura y humedad.

Respecto del objetivo 1, realizamos la caracterización de los sustratos y detectamos una alta densidad de puntos (producto del recubrimiento) que considerábamos podrían llegar a ser sitios de nucleación. Sin embargo, durante los experimentos observamos que sobre muchos de ellos no llegaron a crecer gotas. Durante el análisis de imágenes observamos un comportamiento muy interesante: muchos de esos puntos muestran un ligero cambio durante los primeros segundos del experimento por lo que entendemos que en realidad sí ha habido nucleación en esos sitios pero no han llegado a surgir gotas de esos núcleos. Aún es más llamativo que durante el inicio del experimento, se observa el decrecimiento de algunas gotas (aunque en momentos anteriores hayan crecido de forma similar a gotas vecinas). Este tipo de comportamientos no ha sido observado en otros sistemas, salvo en aquellos en los que participan sustancias con distinta presión de vapor u otro gradiente que fomente el establecimiento de zonas de condensación preferenciales (como en el caso de algún sumidero de humedad como el del hielo [19]).

Al analizar la evolución de variables como densidad de gotas y el radio de gotas promedio encontramos que sí hay un efecto claro de la densidad de núcleos de condensación sobre la dinámica observada. Y es que casos con densidad más altas de sitios de condensación presentan dinámicas más

rápidas respecto de aquellos con baja densidad. Esta aceleración del proceso está asociada con los eventos de coalescencias, al haber más densidad de sitios de nucleación la distancias entre ellos será menor por lo que los eventos de coalescencias ocurrirán en menos tiempo. De este modo, la etapas de crecimiento observadas para estos casos alcanzan rápidamente la etapa dominada por las coalescencias y mostrará eventualmente autosimilaridad. También cabe resaltar que debido a la disminución de la distancia entre núcleos, la etapa de crecimiento de gotas aisladas no puede ser observada.

El análisis de la distribución de sitios de nucleación permite considerarla como un sistema con aleatoriedad espacial completa (CSR, del inglés Complete Spatial Randomness). En base a esta hipótesis, puede derivarse un modelo de evolución del patrón de condensación para tiempos cortos, que encontramos que también funciona muy bien a tiempos largos. A partir de las funcionalidades de la densidad de gotas puede estimarse una densidad de gotas inicial y un tiempo característico para cada sustrato empleado. Estas cantidades pueden ser usadas para escalar variables del sistema y realizar una comparación de todos los casos. Por ejemplo podemos usarlas para reescalar y comparar las características topológicas de todos los casos. Demostramos que las técnicas de análisis clásicas y el uso de herramientas topológicas proporcionan resultados consistentes y similares. Adicionalmente, de los números de betti para dimensión 0 se ha podido inferir una cantidad (que relaciona la distancia entre gotas y entre bordes para todas las gotas) que es dependiente del tiempo a través del radio promedio de la distribución y que estaría vinculada a la probabilidad de coalescencia en tiempos posteriores con lo que se ha cumplido el objetivo 4.

Para el estudio de condensación con el segundo tipo de sustrato empleamos un sistema de enfriamiento acoplado a una balanza electrónica que permite monitorear el cambio de masa del sustrato con hidrogel durante el experimento. Este tipo de geles se emplean en la agricultura para mantener la humedad en los suelos durante el transporte de plantas, por lo que son conocidos por su capacidad de absorción de agua líquida (llegan a almacenar hasta 400 veces su peso en agua). En este trabajo no nos enfocaremos en el proceso de absorción de agua líquida (aunque entendemos que en nuestros experimentos también está presente) sino en el estudio de la absorción de vapor de agua de la atmósfera. Para ello, todo el sistema se coloca dentro de una cámara de climatización, con la que se puede variar la humedad y temperatura del aire (además de la del sustrato). De esta manera se puede analizar el comportamiento del gel en dos condiciones: Por arriba del punto de rocío, de manera que no exista condensación y por lo tanto no habría absorción de agua líquida; y por debajo del punto de rocío, en donde puede encontrarse la absorción de agua en ambos estados (líquido y gaseoso).

Nuestros resultados muestran que incluso en condiciones por encima del punto de rocío, hay un aumento de la masa del sustrato, tendiendo a un valor de saturación, con lo que se comprueba que hay absorción de vapor. Estos experimentos se realizaron con muestras de hidrogel de dos tamaños de granos distintos. Hemos demostrado que por encima del punto de rocío la absorción de vapor es más lenta y muestra un valor de saturación más bajo para los granos pequeños (lo que es aparentemente contraintuitivo ya que la capacidad de absorción de agua líquida es menor al usar granos pequeños, según reportan estudios previos). Otra conclusión importante es que en las condiciones por encima del punto de rocío la funcionalidad de la absorción de vapor se ve afectada tanto por la diferencia de temperaturas entre el aire y el sustrato como por la humedad relativa del aire. La diferencia de temperaturas modifica la tasa inicial de absorción y la humedad relativa determina el valor de saturación observado, lo que es relevante porque no es un parámetro intrínseco de la muestra de gel sino que se ve modificado por

las condiciones del entorno.

Por debajo del punto de rocío encontramos que el volumen de agua absorbida por unidad de superficie presenta es lineal con el tiempo, igual que lo que se observa en el caso del sustrato sin hidrogel. Sin embargo, observamos una tasa de absorción más elevada por el uso del hidrogel. Adicionalmente, hemos observado la formación de una región de inhibición de la condensación alrededor del gel producto de la presión osmótica generada por sus componentes hidrofílicos. Una inspección de la evolución de la RIC refleja una disminución de su ancho que va acompañada de un aumento del radio de la muestra de hidrogel, ambos comportamientos se debe a la impregnación de los granos de gel con el agua durante el proceso de absorción. Finalmente, del hecho de que el hidrogel aumente la tasa de condensación sobre el sustrato y de que incluso en condiciones en las que no se podría condensar vapor de agua las muestras con hidrogel sí lo hacen podemos concluir que es un buen candidato para ser empleado en procesos de recuperación de agua del ambiente.

Perspectivas

Durante el desarrollo de esta tesis nos hemos encontrado con dinámicas muy interesantes que consideramos valdría la pena extender en trabajos futuros. El primer ejemplo es la evaporación de gotas durante el proceso de condensación. Para dilucidar el motivo detrás de este fenómeno proponemos que se analicen sustratos con recubrimientos empleando las mismas sustancias que en nuestro estudio pero fijadas en un mallado superficial ordenado en el sustrato (similar al descrito en [8]). De manera que se pueda explorar si es efecto es debido a la interacción de las sustancias del recubrimiento o a las altas densidades de sitios de nucleación. Para realizar este estudio propongo que se realicen experimentos con recubrimientos, reutilizando los sustratos y verificando que la aleatoriedad de los núcleos de condensación se mantiene y si continúa ocurriendo el efecto de evaporación. Para ello es recomendable que se marquen los puntos de donde se han evaporado las gotas, así como la posición del sustrato en la cámara para limitar otras variables.

Un siguiente punto consiste en la posibilidad de emplear hidrogeles en aplicaciones de recuperación de agua, para lo que es necesario explorar técnicas para la extracción del agua acumulada en su interior así como ampliar nuestro estudio enfocándose en las condiciones de saturación. Como muestran nuestros resultados, este punto está determinado por la humedad del entorno pero entonces, ¿qué ocurriría ante los cambios de humedad y temperatura en aplicaciones de campo?, ¿existirá algún efecto de memoria ante usos sucesivos, que se refleje en la capacidad de absorción?.

Para finalizar, el uso de herramientas de homología persistente (que no habían sido empleadas anteriormente en este tipo de sistemas) proporciona una visión complementaria en el estudio de las probabilidades de coalescencias que determinan la dinámica posterior. Bajo esta premisa, consideramos prometedor ampliar el estudio empleando también homología zig-zag con la que creemos se podría realizar una identificación entre el parámetro de filtración y el tiempo.

Sobre los experimentos con geles se recomienda realizar experimentos con capas de gel más compactas, realizando ciclos de secados más largos previo a los experimentos y con la mayor duración posible dentro de la cámara de climatización (aunque estamos al tanto de las limitaciones del uso del equipo durante periodos muy largos).

Bibliografía

- [1] T. J. Baker. *Lxx. breath figures*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **44** (262), (1922), pp. 752–765.
- [2] Lord Rayleigh. *Breath Figures*. Nature **86** (2169), (1911), pp. 416–417.
- [3] D. Beysens. *The physics of dew, breath figures and dropwise condensation*, vol. 994 of *Lecture Notes in Physics*. Springer, Cham, Switzerland (2022).
- [4] P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer. *The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications*, vol. 994. Springer Berlin, Heidelberg (2006).
- [5] D. Beysens. *Dew Water*. River Publishers in Chemical, Environmental, And Energy Engineering, New York (2018).
- [6] J. L. McCormick, J. W. Westwater. *Nucleation sites for dropwise condensation*. Chemical Engineering Science **20** (12), (1965), pp. 1021–1036.
- [7] C. Schäfle, P. Leiderer, C. Bechinger. *Subpattern formation during condensation processes on structured substrates*. Europhysics Letters **63** (3), (2003), pp. 394–400.
- [8] K. K. Varanasi, M. Hsu, N. Bhate, W. Yang, T. Deng. *Spatial control in the heterogeneous nucleation of water*. Applied Physics Letters **95** (9), (2009), p. 94101.
- [9] R. Sigsbee, A. Zettlemoyer. *Nucleation*. Marcel Dekker, New York (1969).
- [10] M. Sokuler, G. K. Auernhammer, C. J. Liu, E. Bonaccorso, H.-J. Butt. *Dynamics of condensation and evaporation: Effect of inter-drop spacing*. Europhysics Letters **89** (3), (2010), p. 36004.
- [11] D. Beysens. *Dew nucleation and growth*. Comptes Rendus Physique **7** (9-10), (2006), pp. 1082–1100.
- [12] L. Stricker, F. Grillo, E. A. Marquez, G. Panzarasa, K. Smith-Mannschott, J. Vollmer. *Universality of breath figures on two-dimensional surfaces: An experimental study*. Physical Review Research **4** (1), (2022), p. L012019.
- [13] J. L. Viovy, D. Beysens, C. M. Knobler. *Scaling description for the growth of condensation patterns on surfaces*. Physical Review A **37** (12), (1988), pp. 4965–4970.

- [14] R. N. Leach, F. Stevens, S. C. Langford, J. T. Dickinson. *Dropwise condensation: Experiments and simulations of nucleation and growth of water drops in a cooling system.* Langmuir **22** (21), (2006), pp. 8864–8872.
- [15] M.-G. Medici, A. Mongruel, L. Royon, D. Beysens. *Edge effects on water droplet condensation.* Physical Review E **90** (6), (2014), p. 062403.
- [16] J. Blanc, M. S. Abrahams. *Early growth of silicon on sapphire. II. Models.* Journal of Applied Physics **47** (12), (1976), pp. 5151–5160.
- [17] J. Guadarrama-Cetina, R. D. Narhe, D. A. Beysens, W. González-Viñas. *Droplet pattern and condensation gradient around a humidity sink.* Physical Review E **89** (1), (2014), p. 012402.
- [18] R. Williams, J. Blanc. *Inhibition of water condensation by a soluble salt nucleus.* The Journal of Chemical Physics **74** (8), (1981), pp. 4675–4677.
- [19] J. Guadarrama-Cetina, A. Mongruel, W. González-Viñas, D. Beysens. *Percolation-induced frost formation.* EPL (Europhysics Letters) **101** (1), (2013), p. 16009.
- [20] J. Guadarrama-Cetina, A. Mongruel, W. González-Viñas, D. Beysens. *Frost formation with salt.* Europhysics Letters **110**, (2015), p. 56002.
- [21] X. Sun, K. Rykaczewski. *Suppression of Frost Nucleation Achieved Using the Nanoengineered Integral Humidity Sink Effect.* ACS Nano **11** (1), (2017), pp. 906–917.
- [22] S. Nath, C. E. Bisbano, P. Yue, J. B. Boreyko. *Duellng dry zones around hygroscopic droplets.* Journal of Fluid Mechanics **853**, (2018), pp. 601–620.
- [23] D. Beysens, C. M. Knobler. *Growth of Breath Figures.* Physical Review Letters **57** (12), (1986), pp. 1433–1436.
- [24] J. E. Castillo, J. A. Weibel. *Predicting the growth of many droplets during vapor-diffusion-driven dropwise condensation experiments using the point sink superposition method.* International Journal of Heat and Mass Transfer **133**, (2019), pp. 641–651.
- [25] P. Meakin. *Droplet deposition growth and coalescence.* Reports on Progress in Physics **55** (2), (1992), pp. 157–240.
- [26] J. A. Blackman, S. Brochard. *Polydispersity exponent in homogeneous droplet growth.* Physical Review Letters **84** (19), (2000), pp. 4409–4412.
- [27] J. Blaschke, T. Lapp, B. Hof, J. Vollmer. *Breath Figures: Nucleation, Growth, Coalescence, and the Size Distribution of Droplets.* Physical Review Letters **109** (6), (2012), p. 068701.
- [28] F. Family, P. Meakin. *Kinetics of droplet growth processes: Simulations, theory, and experiments.* Physical Review A **40** (7), (1989), pp. 3836–3854.
- [29] D. Fritter, C. M. Knobler, D. A. Beysens. *Experiments and simulation of the growth of droplets on a surface (breath figures).* Physical Review A **43** (6), (1991), pp. 2858–2869.

- [30] J. W. Rose, L. R. Glicksman. *Dropwise condensation-The distribution of drop sizes*. International Journal of Heat and Mass Transfer **16 (2)**, (1973), pp. 411–425.
- [31] F. Family, P. Meakin. *Scaling of the droplet-size distribution in vapor-deposited thin films*. Physical Review Letters (PRL) **61 (4)**, (1988), pp. 428–431.
- [32] H. Zhao, D. Beysens. *From Droplet Growth to Film Growth on a Heterogeneous Surface: Condensation Associated with a Wettability Gradient*. Langmuir **11 (2)**, (1995), pp. 627–634.
- [33] C. Papakonstantinou, H. Chen, V. Bertola, A. Amirfazli. *Effect of condensation on surface contact angle*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **632**, (2022), p. 127739.
- [34] T. Kajiyama, F. Schellenberger, P. Papadopoulos, D. Vollmer, H.-J. Butt. *3D Imaging of Water-Drop Condensation on Hydrophobic and Hydrophilic Lubricant-Impregnated Surfaces*. Scientific Reports **6 (1)**, (2016), p. 23687.
- [35] J. Trosseille, A. Mongruel, L. Royon, M.-G. Medici, D. Beysens. *Roughness-enhanced collection of condensed droplets*. The European Physical Journal E **42 (11)**, (2019), p. 144.
- [36] P. B. Bintein, H. Lhuissier, A. Mongruel, L. Royon, D. Beysens. *Grooves Accelerate Dew Shedding*. Physical Review Letters **122 (9)**, (2019), p. 98005.
- [37] I. O. Ucar, H. Y. Erbil. *Use of diffusion controlled drop evaporation equations for dropwise condensation during dew formation and effect of neighboring droplets*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **411**, (2012), pp. 60–68.
- [38] R. Seco-Gudiña, J. Guadarrama-Cetina, W. González-Viñas. *Dynamics of water condensation over arrays of hydrophilic patches*. The European Physical Journal Special Topics **226 (6)**, (2017), pp. 1189–1198.
- [39] R. Urbina, W. González-Viñas. *Unified description over time of heterogeneous condensation with quenched disorder*. Physical Review E **108 (6)**, (2023), p. 065107.
- [40] R. Narhe, D. Beysens, V. S. Nikolayev. *Contact Line Dynamics in Drop Coalescence and Spreading*. Langmuir **20 (4)**, (2004), pp. 1213–1221.
- [41] K. Rykaczewski, J. H. J. Scott, S. Rajauria, J. Chinn, A. M. Chinn, W. Jones. *Three dimensional aspects of droplet coalescence during dropwise condensation on superhydrophobic surfaces*. Soft Matter **7 (19)**, (2011), pp. 8749–8752.
- [42] B. D. Ripley. *Tests of 'Randomness' for Spatial Point Patterns*. Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological) **41 (3)**, (1979), pp. 368–374.
- [43] G. Lang, E. Marcon. *Testing randomness of spatial point patterns with the Ripley statistic*. ESAIM: Probability and Statistics **17**, (2013), pp. 767–788.
- [44] G. Arbia, G. Espa, D. Giuliani, M. M. Dickson. *Effects of missing data and locational errors on spatial concentration measures based on Ripley's K-function*. Spatial Economic Analysis **12 (2-3)**, (2017), pp. 326–346.

- [45] Wikipedia contributors. *Stretched exponential function* — Wikipedia, the free encyclopedia. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Stretched_exponential_function&oldid=1223519241 (2024). [Online; accedido el 20-Mayo-2024].
- [46] M. E. Aktas, E. Akbas, A. E. Fatmaoui. *Persistence homology of networks: methods and applications*. Applied Network Science **4 (1)**, (2019), p. 61.
- [47] S. Ardanza-Trevijano, I. Zuriguel, R. Arévalo, D. Maza. *A topological method to characterize tapped granular media from the position of the particles*. arXiv preprint arXiv:1311.1433 .
- [48] L. Kondic, M. Kramár, L. A. Pugnaloni, C. M. Carlevaro, K. Mischaikow. *Structure of force networks in tapped particulate systems of disks and pentagons. II. Persistence analysis*. Physical Review E **93 (6)**, (2016), pp. 1–11.
- [49] R. Aslam, S. Ardanza-Trevijano, K. M. Poduska, A. Yethiraj, W. González-Viñas. *Quantifying disorder in colloidal films spin-coated onto patterned substrates*. Physical Review E **95 (3)**, (2017), p. 032607.
- [50] A. Myers, E. Munch, F. A. Khasawneh. *Persistent homology of complex networks for dynamic state detection*. Physical Review E **100 (2)**, (2019), p. 22314.
- [51] J. Aslam, S. Ardanza-Trevijano, J. Xiong, J. Arsuaga, R. Sazdanovic. *TAaCGH Suite for Detecting Cancer—Specific Copy Number Changes Using Topological Signatures*. Entropy **24 (7)**, (2022), p. 896.
- [52] D. Blackmore, T. J. Peters. *Computational topology*. In *Open problems in topology II*, pp. 493–545. Elsevier (2007).
- [53] C. Tralie, N. Saul, R. Bar-On. *Ripser.py: A lean persistent homology library for python*. The Journal of Open Source Software **3 (29)**, (2018), p. 925.
- [54] R. Urbina, S. Lefavrais, L. Royon, A. Mongruel, W. González-Viñas, D. Beysens. *Gel-induced dew condensation*. Journal of Hydrology **599 (April)**, (2021), p. 126263.
- [55] O. Wichterle, D. Lím. *Hydrophilic Gels for Biological Use*. Nature **185 (4706)**, (1960), pp. 117–118.
- [56] I. Meshram, V. Kanade, N. Nandanwar, P. Ingle. *Super-Absorbent Polymer: A Review on the Characteristics and Application*. International Journal of Advanced Research in Chemical Science **7 (5)**, (2020), pp. 8–21.
- [57] F. Zhao, X. Zhou, Y. Liu, Y. Shi, Y. Dai, G. Yu. *Super Moisture Absorbent Gels for All Weather Atmospheric Water Harvesting*. Advanced Materials **31 (10)**, (2019), p. 1806446.
- [58] E. M. Ahmed. *Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review*. Journal of Advanced Research **6**, (2015), pp. 105–121.
- [59] J. Delavoipièrre, B. Heurtefeu, J. Teisseire, A. Chateauminois, Y. Tran, M. Fermigier, E. Verneuil. *Swelling Dynamics of Surface-Attached Hydrogel Thin Films in Vapor Flows*. Langmuir **34 (50)**, (2018), pp. 15238–15244.

- [60] L. Passauer, M. Struch, S. Schuldt, J. Appelt, Y. Schneider, D. Jaros, H. Rohm. *Dynamic moisture sorption characteristics of xerogels from water-swellable oligo(oxyethylene) lignin derivatives*. ACS Applied Materials and Interfaces **4** (11), (2012), pp. 5852–5862.
- [61] F. Ganji, S. Vasheghani-Farahani, E. Vasheghani-Faraahani. *Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review*. Iranian Polymer Journal **19** (5), (2010), pp. 375–398.
- [62] Aquasorb™ 3005, 2020. https://snf.com.au/downloads/Aquasorb_E.pdf. [Online; accedido el 12-Abril-2021].
- [63] J. Dąbrowska, K. Lejcuś. *Characteristics of selected properties of superabsorbents*. Infrastructure and ecology of rural areas **3** (4), (2012), pp. 59–68.
- [64] R. D. Narhe, D. A. Beysens. *Nucleation and Growth on a Superhydrophobic Grooved Surface*. Physical Review Letters **93** (7), (2004), p. 076103.
- [65] M. G. Lawrence. *The Relationship between Relative Humidity and the Dewpoint Temperature in Moist Air: A Simple Conversion and Applications*. Bulletin of the American Meteorological Society **86** (2), (2005), pp. 225–234.
- [66] I. Millimouk, A. M. Hecht, D. Beysens, E. Geissler. *Swelling of neutralized polyelectrolyte gels*. Polymer **42** (2), (2001), pp. 487–494.
- [67] Y. R. Zhang, L. Q. Tang, B. X. Xie, K. J. Xu, Z. J. Liu, Y. P. Liu, Z. Y. Jiang, S. B. Dong. *A Variable Mass Meso-Model for the Mechanical and Water-Expelled Behaviors of PVA Hydrogel in Compression*. International Journal of Applied Mechanics **09** (03), (2017), p. 1750044.
- [68] W. E. Rudzinski, A. M. Dave, U. H. Vaishnav, S. G. Kumbar, A. R. Kulkarni, T. M. Aminabhavi. *Hydrogels as controlled release devices in agriculture*. Designed Monomers and Polymers **5** (1), (2002), pp. 39–65.
- [69] P. L. Ritger, N. A. Peppas. *A simple equation for description of solute release ii. fickian and anomalous release from swellable devices*. Journal of controlled release **5** (1), (1987), pp. 37–42.
- [70] T. Bartil, M. Boumekhel, C. Cedric, R. Jeerome. *Swelling behavior and release properties of pH-sensitive hydrogels based on methacrylic derivatives*. Acta Pharmaceutica **57** (3), (2007), pp. 301–314.
- [71] J. Siepmann, N. Peppas. *Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)*. Advanced Drug Delivery Reviews **64**, (2012), pp. 163–174.
- [72] C.-C. Lin, A. T. Metters. *Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling*. Advanced Drug Delivery Reviews **58** (12-13), (2006), pp. 1379–1408.
- [73] A. Berens, H. Hopfenberg. *Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters*. Polymer **19** (5), (1978), pp. 489–496.
- [74] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Ruecken, S. Saalfeld, B. Schmid, et al. *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*. Nature methods **9** (7), (2012), pp. 676–682.

- [75] A. Zhao, S. Guo, X. Qi, S. Gao, J. Sun. *Numerical study on the nano-droplets formation process from superheated steam condensation flow effected by nozzle convergent profile*. International Communications in Heat and Mass Transfer **104**, (2019), pp. 109–117.
- [76] J. Ricka, T. Tanaka. *Swelling of ionic gels: quantitative performance of the Donnan theory*. Macromolecules **17 (12)**, (1984), pp. 2916–2921.

Resumen

En este trabajo experimental, se ha realizado un estudio de la condensación de vapor de agua sobre dos tipos de sustratos bajo condiciones controladas de laboratorio. La condición particular de dichos sustratos es que no presentan un ordenamiento intríseco.

Sustratos con Recubrimientos Para los primeros sustratos, se emplearon recubrimientos que proporcionan propiedades hidrófobas a escala macroscópica mientras mantienen numerosas imperfecciones hidrófilas. Cada sustrato produce una densidad diferente de núcleos de condensación, analizándose cuatro casos: Clásica, Baja, Media y Alta densidad de núcleos. Mediante microscopio se observaron los patrones en forma de gotas y se obtuvieron imágenes del plano paralelo al sustrato (horizontal). Estas imágenes fueron procesadas para extraer información sobre las posiciones y tamaños de las gotas. A partir de estos datos, se calcularon cantidades estadísticas como el radio promedio y la superficie ocupada por las gotas. Comparando los cuatro casos, se observó que una mayor densidad de núcleos resultaba en una dinámica de condensación más rápida. No obstante, se pudieron estimar valores de densidad inicial y tiempo característico para cada caso, logrando un escalamiento universal que considera todas las etapas de crecimiento de gotas. Además, se evaluó la topología del arreglo de gotas en distintos tiempos, utilizando los números de Betti 0 y 1 para realizar predicciones sobre la evolución del sistema basadas en las características topológicas del patrón de puntos.

Sustratos con Hidrogeles En el segundo tipo de sustratos, se analizó la cantidad de agua condensada sobre un sustrato con hidrogeles, encontrándose que:

La presencia de hidrogeles incrementa la cantidad de agua acumulada en comparación con la que se condensaría solo en el sustrato bajo las mismas condiciones por debajo del punto de rocío. Por encima del punto de rocío, el hidrogel aún acumula humedad, lo que indica que puede absorber agua del ambiente aunque no ocurra condensación visible. En conjunto, estos resultados ofrecen una comprensión detallada de los procesos de condensación de vapor de agua sobre sustratos modificados, revelando la influencia de la densidad de núcleos y las propiedades del hidrogel en la dinámica de condensación.

Summary

In this experimental work, a study was conducted on the condensation of water vapor on two types of substrates under controlled laboratory conditions.

Coated Substrates For the first type of substrates, coatings were used to provide macroscopic hydrophobic properties while maintaining numerous hydrophilic imperfections. Each specific substrate produced a different density of condensation nuclei, with four cases analyzed: Classic, Low, Medium, and High density of nuclei. Drop-shaped patterns were observed using a microscope, and images of the plane parallel to the substrate (horizontal) were obtained and processed to extract information on the positions and sizes of the droplets. From this droplet data, statistical quantities such as average radius and area occupied by the droplets were obtained. By comparing the information for the four cases, it was observed that higher density of nuclei resulted in faster dynamics. However, initial density values and characteristic times could be estimated for each case, leading to a universal scaling that considers all stages of droplet growth. Additionally, the topology of the droplet arrangement at different times was evaluated by comparing the Betti numbers 0 and 1, allowing predictions of the system's evolution based on the topological characteristics of the point pattern.

Substrates with Hydrogels In the second type of substrates, the amount of water condensed on a substrate with hydrogels was analyzed, and the following findings were made:

The presence of hydrogels increases the amount of accumulated water compared to what would condense only on the substrate under the same conditions below the dew point. Above the dew point, there is still moisture accumulation by the hydrogel, indicating that it can accumulate water even if condensation does not occur. Overall, these results provide a detailed understanding of the water vapor condensation processes on modified substrates, revealing the influence of nucleus density and hydrogel properties on condensation dynamics.

