

## Universidad Nacional Autónoma de México

### Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ingeniería Mecánica - Termofluidos

# Análisis Teórico del Flujo Electro-osmótico de dos Fluidos Inmiscibles en un Microcapilar

### TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: DOCTOR EN INGENIERÍA

## PRESENTA: Andrés Matías de la Cruz

### TUTOR PRINCIPAL Dr. Oscar Eladio Bautista Godínez, E.S.I.M.E. Azcapotzalco, I.P.N.

### COMITÉ TUTOR

Dr. Jaime Gonzalo Cervantes de Gortari, Facultad de Ingeniería, U.N.A.M. Dr. Federico Méndez Lavielle, Facultad de Ingeniería, U.N.A.M. Dr. José Roberto Zenit Camacho, I.I.M., U.N.A.M.

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, Septiembre 2017.

### JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Jaime Gonzalo Cervantes de Gortari

Secretario: Dr. Federico Méndez Lavielle

 $1^{er}$ Vocal: Dr. Oscar Eladio Bautista Godínez

 $2^{do}$ Vocal: I)r. José Roberto Zenit Camacho

3<sup>er</sup> Vocal: Dr. José Carlos Arcos Hernández

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

• Facultad de Ingeniería, UNAM.

TUTOR DE TESIS: Dr. Oscar Eladio Bautista Godínez FIRMA

# Agradecimientos

Al Dr. Oscar Eladio Bautista Godínez por sus invaluables asesorías, paciencia y buenos consejos que me han guiado y permitido concluir satisfactoriamente mis estudios de doctorado.

Al Dr. Federico Méndez Lavielle por su apoyo académico y observaciones durante el desarrollo de la presente investigación.

A los miembros de mi comité tutor y jurado: Dr. José Roberto Zenit, Dr. Jaime Gonzalo Cervantes de Gortari, Dr. José Carlos Arcos Hernández por tomarse el tiempo de revisar el presente trabajo, sus valiosos comentarios y observaciones.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para mis estudios de doctorado.

A la SEPI-ESIME Unidad Azacapotzalco del Instituto Politécnico Nacional, por facilitarme un espacio para realizar mis estudios de doctorado.

Al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT, por el apoyo recibido para la realización de este trabajo a través proyecto CB-2013/220900.

Al proyecto SIP-IPN con número de referencia 20171181.

A mis compañeros y amigos de cubículo: Agustin Mora, Manuel Peralta, Juan Carlos, Emmanuel, Laura, Juan y Erick Salcedo por hacer ameno este viaje.

# Dedicatoria

A mis padres Jacinta y Francisco.

A mis hermanas y hermano: Esthela, Marce, Esme, Ene y Rafa, por su cariño y confianza.

# Índice general

	Índi	ce de fig	guras	II
	Índi	ce de ta	$blas \dots \dots$	IV
	Nom	nenclatu	1ra	VI
	Abst	tract .		IX
	Resi	ımen .		Х
1.	Intr	oducci	ión	1
	1.1.	Antece	edentes	1
	1.2.	Flujos	electrocinéticos	3
		1.2.1.	Flujos electroosmóticos	4
		1.2.2.	Doble capa eléctrica (EDL)	4
		1.2.3.	Velocidad de Helmholtz-Smoluchowski	6
		1.2.4.	Distribución de Boltzmann	6
<b>2</b> .	Mai	rco teó	orico	8
	2.1.	Ecuaci	iones de gobierno	8
		2.1.1.	Continuidad	8
		2.1.2.	Cantidad de movimiento	9
		2.1.3.	Conservación de la Energía	9
	2.2.	Electro	ohidrodinámica	10
		2.2.1.	Ley de Gauss	10
		2.2.2.	Potencial eléctrico	11
		2.2.3.	Análisis de Gouy–Chapman	11
		2.2.4.	Aproximación de Debye-Hückel	12
		2.2.5.	Condiciones de frontera en una interfase entre dos materiales	
			dieléctricos con permitividades $\epsilon_1$ y $\epsilon_2$	13
		2.2.6.	Esfuerzos de Maxwell	15
		2.2.7.	Esfuerzos cortantes en la interfase entre dos fluidos	17
		2.2.8.	Esfuerzos normales en la interfase entre dos fluidos $\ldots \ldots$	19
3.	Fluj	jo elect	troosmótico entre dos fluidos inmiscibles, eléctricamente	e
	cone	ductor	es, controlados por fenómenos interfaciales	<b>20</b>
	3.1.	Definie	ción del problema	20
		3.1.1.	Modelo matemático	22
		3.1.2.	Balance de esfuerzos normales en la interfase entre dos fluidos	
			inmiscibles	26

		3.1.3.	Balance de esfuerzos viscosos y eléctricos en la interfase entre	
			dos fluidos inmiscibles	27
		3.1.4.	Solución analítica para el potencial eléctrico	27
		3.1.5.	Campo de velocidad	28
			-	
<b>4</b> .	Efec	ctos ele	éctricos interfaciales en un microcapilar con dos fluidos	
	inm	iscible	s: fluido newtoniano - no newtoniano	30
	4.1.	Definio	ción del problema	30
		4.1.1.	Para el fluido conductor	31
		4.1.2.	Para el fluido no conductor	32
		4.1.3.	Ecuaciones adimensionales	34
	4.2.	Solucio	ón asintótica en el límite de $\gamma_{\mu} \ll 1$	37
		4.2.1.	Soluciones en el orden cero	38
		4.2.2.	Solución del orden $O(\gamma_{\mu})$	40
		4.2.3.	Flujo volumétrico	43
			5	
5.	Aná	lisis de	e Resultados	44
	5.1.	Fluido	s inmiscibles caso isotérmico	44
	5.2.	Fuidos	s inmiscibles caso no isotérmico	50
6.	Con	clusio	nes	57
	× 1			-
AĮ	pend	ice		59
Δ				59
11.	Δ 1			50
	Δ 2			60
	Π.Δ. Δ 2			61
	л.э.			01
Bi	bliog	rafía		61
	C			

# Índice de figuras

1. 1.	<ol> <li>Flujo electroosmótico en un tubo capilar.</li> <li>Diagrama esquemático de la doble capa eléctrica (EDL) cercana a una superficie cargada negativamente. Aquí ψ es el potencial electrocinético, ψ<sub>0</sub> es el potencial</li> </ol>		4
	eléctrico en la superficie, $\zeta$ es el potencial zeta y $r$ es la distancia medida desde		
1 '	la superficie de la pared	•	5
1.0	difusa resultante del movimiento térmico.		6
1.4	4. Concentraciones ionicas en la longitud de Debye		7
2.	l. Elemento de un volumen cilíndrico con superficies $S_1$ , $S_2$ , $S_3$ y $S_4$ en la interfase		
	entre dos medios. $\ldots$	•	13
2.2	2. Geometría en una interfase axisimétrica	•	18
3.	I. Esquema del flujo electroosmótico de dos soluciones electrolíticas $(z : z)$ con un arreglo anular.		21
4.	1. Esquema del flujo electroosmótico de dos fluidos inmiscibles en un microcapilar	•	31
5.	<ol> <li>(a) Distribución del potencial eléctrico a través de los microcapilares para dife- rentes valores de salto del potencial zeta adimensional, y (b) los correspondien- tes perfiles de velocidad adimensional. Se utilizaron los siguientes parámetros:</li> </ol>		
5.:	<ul> <li>μ<sub>r̄</sub> = 15, κ<sub>1</sub> = 30, κ<sub>2</sub> = 30, ε<sub>r</sub> = 1 y Q̄<sub>sf</sub> = 15.094, ζ̄<sub>w</sub> = 1</li></ul>	•	45
5.3	parámetros: $\mu_{\bar{r}} = 15$ , $\bar{\kappa}_1 = 30$ , $\bar{\kappa}_2 = 30$ , $\Delta \bar{\psi} = 1$ , $\epsilon_r = 1$ and $\bar{Q}_{sf} = 15.094$ (a) Distribución del potencial eléctrico a través de los microcapilares para diferen- tes valores de la densidad de carga superficial adimensional, y (b) los correspon-		46
	dientes perfiles de velocidad adimensional. Se utilizaron los siguientes parámetros:		1.0
5.4	$\mu_{\bar{r}} = 15, \ \bar{\kappa}_1 = 30, \ \bar{\kappa}_2 = 30, \ \Delta \psi = 1, \ \epsilon_r = 1, \ \zeta_w = 1$	•	46
	valores del parametro electrocinetico $\kappa_i$ , y (b) los correspondientes perfiles de velocidad adimensional. Se utilizaron los siguientes parámetros: $\mu_{\bar{e}} = 15 \ \bar{e}_{\pm} = 30$		
	$\Delta \bar{\psi} = 1, \epsilon_r = 1, \bar{\zeta}_w = 1 \text{ and } \bar{Q}_{sf} = 15.094 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$		47

5.5.	(a) Distribución del potencial eléctrico a través del microcapilar para diferentes	
	valores del parámetro electrocinético $\bar{\kappa}_s,$ y (b) los correspondientes perfiles de	
	velocidad adimensional. Se utilizaron los siguientes parámetros: $\mu_{\bar{r}} = 15$ , $\bar{\kappa}_i = 30$ ,	
	$\Delta \bar{\psi} = 1,  \bar{\zeta}_w = 1 \text{ and } \bar{Q}_{sf} = 15.094.$	47
5.6.	(a) Influencia de la relación de viscosidad y (b) relación de permittividad entre los	
	fluidos envolvente e interno en los perfiles de velocidad adimensional. Se utilizaron	
	los siguientes parámetros: $\bar{\kappa}_i = 50$ , $\bar{\kappa}_s = 50$ , $\Delta \bar{\psi} = 0.967$ , $\bar{\zeta}_w = 1$ y $\bar{Q}_{sf} = 13$ ; en	
	Fig 3.7(a), $\epsilon_r = 1$ y in Fig. 3.7(b), $\mu_{\bar{r}} = 15$	48
5.7.	Flujo volumétrico en función de los parámetros adimensionales implicados en el	
	análisis. Líneas con el símbolo $\precsim$ representan el flujo volumétrico adimensional	
	del fluido interno, mientras que las líneas con el símbolo $\diamond$ corresponden al flujo	
	volumétrico adimensional del fluido envolvente. $\hfill \ldots \hfill $	49
5.8.	Influencia del parámetro adimensional $\kappa_T$ en a) temperatura, b) presión, c) campo	
	eléctrico y d) gradiente de presión adimensional	50
5.9.	Perfiles de velocidad adimensionales, evaluados a diferentes valores de la coorde-	
	nada $\chi$	52
5.10.	Perfiles de velocidad adimensional para los fluidos interno y envolvente en función	
	de las coordenadas radiales adimensionales $\eta$ y Z. (a) Efecto del parámetro $k_T$ .	
	(b) Efecto del parámetro $\Gamma_a$ . (c) Efecto del parámetro $\Gamma_{\sigma}$ . (d) Efecto del número	
	de Péclet.	53
5.11.	Influencia de la relación de viscosidades sobre los perfiles de velocidad adimen-	
	sional (a) y presión adimensional (b). Flujo volumétrico en función de la relación	
	de viscosidades (c) y el efecto de la relación de conductividad térmica entre los	
	fluidos envolvente e interno sobre los perfiles de velocidad adimensional (d)	54
5.12.	Comportamiento del flujo electroosmótico con respecto al índice de ley de poten-	
	cia n: a) perfiles de velocidad adimensional, b) flujo volumétrico adimensional,	~ ~
	c)temperatura adimensional y d) presión adimensional.	55
5.13.	Comportamiento del flujo electroosmótico: a) perfil de velocidad adimensional,	
	evaluado en $\chi = 0.5$ , y b) presión adimensional a lo largo del microcapilar	56

# Índice de tablas

3.1.	Los valores de los espesores de la EDL y permitividad se basaron en los utilizados	
	en un estudio previo $[1], y$ el valor de la diferencia del potencial interfacial también	
	se basó en un estudio existente [2]	24
4.1.	Parámetros físicos y geométricos usados para estimar los parámetros adimensio-	
	nales utilizados en el presente análisis	35

## Nomenclatura

$a B_{\mu}$	constante de sensitividad para el indice de consistencia, $K^{-1}$ constante de sensitividad para la viscosidad. K
$B_{\sigma}^{\mu}$	constante de sensitividad para la conductividad eléctrica, $K^{-1}$
Ċa	número de capilaridad, $Ca = \epsilon_i E \psi_c / \gamma_T$
$C_n$	calor especifico, J kg <sup><math>-1</math></sup> K <sup><math>-1</math></sup>
e	carga elemental sobre un electrón, C
$E_0$	campo eléctrico externo, V $m^{-1}$
$E_z$	campo eléctrico a lo largo del microcapilar, V $m^{-1}$
$h_{\infty}$	coeficiente de transferencia de calor convectivo, W $m^{-2}$ K
$h_{eq}$	coeficiente de transferencia de calor equivalente, W m $^{-2}$ K
$k^{-1}$	conductividad térmica, W m <sup><math>-1</math></sup> K <sup><math>-1</math></sup>
$k_B$	constante de Boltzmann, J $K^{-1}$
$k_r$	relación de conductividades térmicas, $k_r = k_i/k_s$
$k_T$	parámetro, $k_T = h_{eq} t / k_s$
L	longitud del microcapilar, m
m	indice de consistecia de flujo, Pa $s^n$
n	indice de comportamiento de flujo
$n_{i\infty}$	número de concentración ionica en la solución, m $^{-3}$
$n_i$	número de concentración de iones, m $^{-3}$
p	presión, kg m $^{-1}$ s $^{-2}$
$\bar{p}$	presión adimensional
Pe	número de Péclet
r, z	coordenada radial y axial
$R_1$	radio del fluido interno, m
$R_2$	radio externo del fluido envolvente, m
$R_3$	radio externo de la pared del microcapilar, m
$R_c$	resistencia térmica adimensional entre ambos fluidos
$R_r$	relación de radios, $R_r = R_2/R_1$
t	espesor del fluido envolvente, $t = R_2 - R_1$ , m
$t_w$	espesor de la pared del microcapilar, m
Т	temperatura, K
Q	flujo volumétrico, m <sup>3</sup> s <sup><math>-1</math></sup>
$Q_{sf}$	parámetro, $Q_{sf} = tq_{sf}/\epsilon_s \psi_c$
$q_{sf}$	densidad de carga superficial en la interfase, $\mathrm{Cm}^3$
Q	fliujo volumétrico adimensional
$\bar{u}$	velocidad axial adimensional
$\langle \bar{u} \rangle$	velocidad promedio adimensional
$u_c$	velocidad de Helmholtz-Smoluchowski, m s $^{-1}$
$\bar{v}$	velocidad adimensional radial
$v_r$	velocidad radial del fluido, m $s^{-1}$
$v_z$	velocidad axial del fluido, m $s^{-1}$
z	valencia

Simbolos griegos difusividad térmica, m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>; parámetro,  $\alpha = \mu_r u_c^{n-1} R_1 / h^n$  $\alpha$ parámetro,  $\beta_i = R_1/L$  $\beta_i$ parámetro,  $\beta_s = h/L$  $\beta_s$ parámetro,  $\gamma_a = a \triangle T_c$  $\gamma_a$ parámetro,  $\gamma_{\mu} = B_{\mu} \triangle T_c / T_0^2$  $\gamma_{\mu}$ parámetro,  $\gamma_{\sigma} = B_{\sigma} \triangle T_c$  $\gamma_{\sigma}$ tension superficial,  $Nm^{-1}$  $\gamma_T$ parámetro adimensional,  $\delta = 2\bar{\kappa}I_1(\bar{\kappa})/\alpha I_0(\bar{\kappa})$ δ  $\Delta \bar{\psi}$ parámetro adimensional,  $\Delta \bar{\psi} = \Delta \psi / \psi_c$ parámetro,  $\Gamma_a = aT_0^2/B_\mu$  $\Gamma_a$ parámetro,  $\Gamma_{\sigma} = B_{\sigma}T_0^2/B_{\mu}$  $\Gamma_{\sigma}$ permitividad dieléctrica, C  $V^{-1} m^{-1}$  $\epsilon$ relación de permitividades,  $\epsilon_r = \epsilon_s/\epsilon_i$  $\epsilon_r$ potencial zeta, V ζ coordenada radial adimensional correspondiente al fluido envolvente Zcoordenada radial adimensional correspondiente al fluido interno η θ temperatura adimensional inversa de la longitud de Debye,  $m^{-1}$ к  $\kappa^{-1}$ longitud de Debye, m parámetro adimensional,  $\bar{\kappa}_i = \kappa_i R_1$  $\bar{\kappa}_i$ parámetro adimensional,  $\bar{\kappa}_s = \kappa_s t$  $\bar{\kappa}_s$ función,  $\lambda = (\partial \theta_i / \partial \eta)|_{\eta=1}$ λ viscosidad del fluido conductor, kg m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>  $\mu$ parámetro,  $\mu_r = m_0/\mu_0$  $\mu_r$ relación de viscosidades,  $\mu_{\bar{r}} = \mu_s/\mu_i$  $\mu_{\bar{r}}$ parámetro,  $\xi = t/R_1$ ξ densidad, kg m $^{-3}$  $\rho$ densidad de carga neta, C m $^{-3}$  $\rho_f$ conductividad eléctrica, S $m^{-1}$  $\sigma$ densidad de carga superficial en la interfase,  $C m^{-2}$  $\sigma_s$ esfuerzo cortante, N $m^{-2}$  $\tau_{rz}$ parámetro,  $\Upsilon = \epsilon_r / \mu_r$ Υ potencial eléctrico externo, V  $\phi$  $\bar{\phi}$ potencial eléctrico externo adimensional parámetro,  $\varphi = R_1/t$  $\varphi$ coordenada axial adimensional  $\chi$ potencial eléctrico dentro de la longitud de Debye, V ψ

### Subíndices

- 0 referencia, orden principal
- 1 orden uno
- c característica
- *i* fluido interno
- j ambos fluidos
- *s* fluido envolvente
- w pared

# Abstract

In the first part of this thesis, the isothermal electroosmotic flow of two immiscible fluids within a uniform microcapillary is theoretically studied. It is considered that there is an annular layer of a liquid adjacent to the internal surface of the capillary wall, which in turn surrounds an inner flow of a second liquid, both fluids are Newtonian and electrically conductors. To carry out the theoretical analysis, the linearized Poisson-Boltzmann equations, together with the momentum equations for both fluids that describe the electroosmotic flow are analytically solved. At the interface between both fluids, which is considered planar, shear and Maxwell stresses are taken into account as boundary condition; in addition, at the interface we consider a zeta potential difference and a charge density jump. The simplified equations are nondimensionalized and analytical solutions are found, which describe the electric potential distribution and the flow field in both fluids. The solution shows a strong influence of several dimensionless parameters on the volumetric flow such as:  $\mu_r$ ,  $\epsilon_r$ ,  $\bar{\zeta}_w$ ,  $\Delta \bar{\psi}$  and  $\bar{Q}_{sf}$ , and  $\bar{\kappa}_j$  which represent the ratio of viscosity, the ratio of electric permittivity of both fluids, the dimensionless zeta potential of the microcapillary wall, the dimensionless charge density jump and the charge density between both fluids, and the electrokinetic parameters, respectively.

In the second part, a non-isothermal electroosmotic flow of two immiscible fluids within a uniform microcapillary is theoretically studied. It is considered that there is an annular layer of a non-Newtonian liquid adjacent to the inside wall of the capillary, which in turn surrounds an inner flow of a second conducting liquid that is driven by electroosmosis. The inner fluid flow exerts an interfacial force, dragging the annular fluid due to shear and Maxwell stresses at the interface between the two fluids. The viscosity coefficients of both fluids and the electrical conductivity of the inner fluid are considered to be temperature dependent. The simplified equations are nondimensionalized, and an asymptotic solution is determined using a regular perturbation technique. The results show that the annular layer has the ability to "lubricate" the capillary in the sense that its presence increases the volumetric flow rate of the conducting fluid. Moreover, the temperature effects on the physical properties of the fluids are found to modify the flow, temperature and electric fields through the capillary.

# Resumen

En la primera parte del presente trabajo se estudia teóricamente el flujo electroosmótico isotérmico de dos fluidos inmiscibles dentro de un microcapilar uniforme. Se considera que hay una capa anular de un líquido adyacente a la superficie interna de la pared capilar, la cual rodea un flujo interno de un segundo líquido, ambos newtonianos y conductores eléctricamente. Para llevar a cabo el análisis, se resuelven analíticamente las ecuaciones de Poisson-Boltzmann linealizadas, junto con las ecuaciones de momento en ambos fluidos que describen el flujo electroosmótico. En la interfase entre ambos fluidos, que se considera plana, se tienen condiciones de frontera de esfuerzos cortantes y de Maxwell. Además, en la interfase se considera una diferencia de potencial zeta y un salto de densidad de carga. Las ecuaciones simplificadas son adimensionalizadas y se determinan soluciones analíticas que describen la distribución del potencial eléctrico y el campo de flujo en ambos fluidos. La solución muestra una fuerte influencia de varios parámetros adimensionales en el flujo volumétrico, tales como:  $\mu_r$ ,  $\epsilon_r$ ,  $\bar{\zeta}_w$ ,  $\Delta \bar{\psi}$  and  $\bar{Q}_{sf}$ , y  $\bar{\kappa}_j$  que representan la relación de viscosidad, la relación de permittividad eléctrica de ambos fluidos, el potencial zeta adimensional de la pared del microcapilar, el salto de densidad de carga adimensional, la densidad de carga entre ambos fluidos, y los parámetros electrocinéticos, respectivamente.

En la segunda parte, se estudia teóricamente un flujo electroosmótico no isotérmico de dos fluidos inmiscibles dentro de un microcapilar uniforme. Se considera que hay una capa anular de un líquido no newtoniano, que sigue un modelo reológico de ley de potencias, adyacente a la pared interior del capilar, que a su vez rodea un flujo interno de un segundo líquido conductor que es conducido por electroosmosis. El flujo de fluido interno ejerce una fuerza interfacial, arrastrando el fluido anular debido a esfuerzos cortantes y de Maxwell en la interfase entre los dos fluidos. Los coeficientes de viscosidad de ambos fluidos y la conductividad eléctrica del fluido interno se consideran dependientes de la temperatura. Las ecuaciones simplificadas se adimensionalizan, y usando la técnica de perturbación regular se determina una solución asintótica. Los resultados muestran que la capa anular tiene la capacidad de lubricar el capilar en el sentido de que su presencia aumenta el flujo volumétrico del fluido conductor. Además, se observa que los efectos de la temperatura sobre las propiedades físicas de los fluidos modifican el flujo, la temperatura y los campos eléctricos a través del capilar.

# Capítulo 1 Introducción

## **1.1.** Antecedentes

La fabricación de dispositivos a escalas micro y nano ha llevado a cambios innovadores en nuestra capacidad de manipular pequeños volúmenes de fluidos o micro y nanopartículas contenidas en ellos. Esto ha originado que dichos dispositivos encuentren una gran cantidad de aplicaciones, como son: la separación y el análisis químico de partículas, caracterización biológica, sensores, captura y el recuento de células, microbombas v actuadores [3]. Para llevar a cabo estas tareas, se puede utilizar un bombeo electroosmótico (EOP, por sus siglas en inglés), que se basa en el fenómeno de la electroosmosis [4, 5]. Este fenómeno se refiere al movimiento de un fluido electrolítico relativo a una superficie cargada estacionaria cuando se aplica un campo eléctrico [6]. Sin embargo, la electroosmosis no puede utilizarse directamente para la conducción de líquidos no conductores o con muy baja conductividad eléctrica, como aceite, etanol y sangre, entre otros. Para resolver esta situación, Brask et al. [7] propusieron una bomba electroosmótica basada en el arrastre, donde un líquido conductor es conducido por flujo electroosmótico (EOF, pos sus siglas en inglés). Lo anterior, ha traído interés en el estudio de los flujos electrocinéticos de sistemas multifásicos, que contienen interfases líquido-líquido sujetas a campos eléctricos.

El bombeo de fluidos no conductores se ha estudiado ampliamente. Gao et al. [8] propusieron un enfoque en el cual el líquido de alta movilidad electroosmótica se ha utilizado como mecanismo de accionamiento para arrastrar el líquido de movilidad electroosmótica baja. Choi et. al. [9] estudiaron un flujo electroosmótico de dos fluidos en un microcanal considerando interacciones hidrodinámicas y electrostáticas completas en la interfase líquido-líquido, donde se muestran los efectos electrostáticos para flujos transitorios electroosmóticos y presurizados de fluidos de dos capas entre placas microparalelas, donde se incluye el esfuerzo de Maxwell en la interfase. Una simulación numérica del flujo electroosmótico en una columna de una solución acuosa rodeada por un líquido inmiscible es estudiada por Movahed et al. [11], sus resultados muestran los efectos en el campo de flujo del potencial  $\zeta$  y la relación de viscosidad de los dos fluidos. Liu et al. [1] presentan un estudio numérico para un flujo electroosmótico bifásico circular, donde se bombea una capa periférica

conductora de fluido, arrastrando el fluido interno.

Por el contrario, se ha observado que un campo eléctrico puede penetrar en un líquido dieléctrico conductor. Esto conduce a la formación de capas dobles en ambos lados de la interfase [12]. Verwey y Niessen [13] fueron los primeros en describir la doble capa eléctrica en la interfase de dos soluciones de electrólitos inmiscibles como dos capas difusas que no interactúan, una a cada lado de la interfase. T. Wandlowski et. al. [2] midieron, por una técnica de impedancia de *ac*, la capacitancia diferencial de la doble capa eléctrica en las interfaces agua/nitrobenceno y agua / 1,2-dicloroetano, sus enfoques permiten tener en cuenta los efectos del tamaño de iones finitos. Volkov et al. [14] presentaron una excelente revisión sobre el estado de la teoría con respecto a la doble capa eléctrica en una interfase líquido/líquido.

La doble capa eléctrica en la interfase aceite/agua es una región interfacial heterogénea que separa dos fases masivas de medios polarizados y mantiene una separación espacial de cargas [14]. Como ocurre frecuentemente, algunos líquidos son débilmente conductores eléctricamente, y sin embargo en la interfase entre dos fluidos, se forma la doble capa eléctrica (EDL, por sus siglas en inglés). En este contexto, la mayoría de los estudios teóricos y numéricos para flujos electroosmóticos de dos líquidos en microcanales se han realizado en coordenadas cartesianas y no muestran el efecto de la EDL formada en la interfase entre los fluidos. En este sentido, en la primera parte del presente trabajo, se obtiene una solución analítica del flujo electroosmótico, donde se tienen en cuenta los efectos electrocinéticos en las interfases sólido-líquido y líquido-líquido; En particular, se consideran fuerzas eléctricas y viscosas en la interfase líquido-líquido. Nuestro análisis revela la importancia que tiene la formación de la EDL en la interfase entre los fluidos inmiscibles y las propiedades físicas de los fluidos.

Las investigaciones antes mencionadas se refieren al estudio del flujo electroosmótico de fluidos newtonianos; Sin embargo, en muchas aplicaciones de flujos electroosmóticos, los fluidos cuyo comportamiento reológico no es newtoniano se transportan a través de microcanales. En este sentido, Huang et al. [15] analizaron el modelo de flujo electroosmótico de dos fluidos inmiscibles conducido por un fluido no Newtoniano conductor, cuyo comportamiento reológico es descrito por el modelo de lev de potencias. Los resultados demuestran que el coeficiente de consistencia del fluido y el índice de comportamiento del flujo del fluido influyen de manera notable sobre la forma del perfil de velocidad y el flujo volumétrico. Afonso et al. [16] desarrollaron un modelo analítico sobre el flujo electroosmótico de dos fluidos estratificados con comportamiento reológico newtoniano o viscoelástico. Los efectos de la reología del fluido, la relación de fuerzas viscosas y el potencial zeta interfacial se analizan para mostrar que se observa un aumento del flujo. Liu et al. [17] resolvieron de manera analítica el bombeo electroosmótico de líquidos no conductores y biofluidos en un microcanal circular donde se propusieron dos modelos: (1) la capa conductora es un fluido newtoniano y la capa interna es un fluido conductor y (2)ambos fluidos son newtonianos. Se obtienen soluciones analíticas de la distribución del potencial eléctrico, perfil de velocidad, flujo volmétrico y corriente eléctrica.

A pesar de que existen varios trabajos relativos al estudio de aspectos hidrodinámicos sobre el flujo electroosmótico de fluidos inmiscibles, los análisis térmicos relacionados con este tema son escasos. Como se ha demostrado, el calentamiento Joule es inevitable cuando el campo eléctrico se aplica a través de un medio conductor, lo que impone limitaciones en el rendimiento de los dispositivos microfluídicos electrocinéticos [18] o puede modificar el flujo y los campos eléctricos de una manera significativa [19–21]. En este sentido Garai et al. [22], llevaron a cabo un análisis teórico de la transferencia de calor en un flujo combinando fuerzas electroosomótico y de presión de dos fluidos newtoniano inmiscibles en un microcanal, donde se asumió la condición totalmente desarrollada. Se obtuvieron los perfiles de velocidad y temperatura de los dos fluidos, junto con el número de Nusselt.

## 1.2. Flujos electrocinéticos

La electrocinética se define como el estudio de movimiento o flujo bajo la influencia de un campo y potencial eléctrico. El interés de estudio sobre fenómenos electrocinéticos se deriva principalmente en la necesidad de mover fluidos en confinamientos (o canales) a escalas micro y nanoescala. Donde los dispositivos de manipulación de fluidos, particularmente las bombas, que operan en el régimen macroscópico son incapaces de manejar los requerimientos del campo de transporte microscópico, siendo el mayor desafío los enormes gradientes de presión necesarios para impulsar un fluido a través de un capilar de escala microscópico. Los efectos electrocinéticos se utiliza en tecnologías a escalas micro y nano para control de flujo y la manipulación de solutos, inyección, separación, mezcla, dilución/concentración y reacción de muestras [23–25].

Los primeros desarrollos teóricos del transporte electrocinético se atribuyen a Helmholtz (1879) y Smoluchowski (1903). El desarrollo del tema después de estos primeros trabajos ha sido resumido por Dukhin y Derjaguin (1974).

La clasificación general de los fenómenos electrocinéticos es la siguiente [25]:

- Electro-osmosis: el movimiento de un fluido ionizado bajo el efecto de un campo eléctrico.
- Électroforesis: el movimiento de partículas cargadas por un campo eléctrico en un fluido de reposo.
- Potencial de corriente: el inverso de la electroosmosis: un campo eléctrico es inducido por la circulación de un fluido ionizado.
- Potencial de sedimentación: el inverso de la electroforesis: un campo eléctrico es creado por el movimiento de partículas cargadas en un fluido.

Cuando se aplica un campo externo (por ejemplo, campos eléctricos y gravitatorios) a una suspensión de partículas coloidales cargadas en un líquido, el campo externo acelera las partículas y al mismo tiempo una fuerza viscosa ejercida por el líquido sobre las partículas tiende a retardar el Partículas. En el estado estacionario, estas dos fuerzas están equilibradas entre sí para que las partículas se muevan con una velocidad constante en el líquido.

### 1.2.1. Flujos electroosmóticos

La electroosmosis representa el movimiento, debido a un campo eléctrico aplicado  $E_0$ , de una solución electrolítica con relación a una superficie cargada. Esto ocurre debido a la doble capa eléctrica (EDL, por sus siglas en inglés) que se forma como resultado de la iteración de la solución ionizada con las cargas estáticas sobre la superficie dieléctrica, la doble capa es movida por el efecto de las fuerzas de Coulomb. En la Fig. 1.1 se muestra un flujo típico de un fluido electroosmótico en un tubo capilar. Cuando las paredes del tubo capilar están cargado negativamente, el campo eléctrico aplicado ejerce una fuerza en la dirección del cátodo sobre los iones en exceso de carga positiva cerca de la superficie. Los iones cargados positivamente arrastran la solución electrolítica junto con ellos y hacen que el fluido fluya hacia el cátodo.



Figura 1.1: Flujo electroosmótico en un tubo capilar.

### 1.2.2. Doble capa eléctrica (EDL)

En 1879 [26], Helmholtz relacionó los parámetros eléctricos y de flujo para el transporte electrocinético desarrollando la teoría de la doble capa eléctrica (EDL, por sus siglas en inglés). El fenómeno electrocinético está asociado al movimiento relativo entre dos fases cargadas [24].

Si la superficie del canal está cargada negativamente, dependiendo de los valores del pH de la solución electrolítica, los iones positivos son atraídos hacia la superficie, y los negativos son repelidos, manteniendo la mayor parte del líquido lejos de la pared. La Fig. 1.1 muestra un esquema de la distribución de iones en una solución electrolítica, donde los iones de carga opuesta a la superficie cargada, se agrupan cerca de la pared formando una capa denominada Stern, cuyo espesor es de orden del diámetro de un ión [23]. Los iones dentro de esta capa son atraídos hacia la pared con fuerzas electrostáticas muy fuertes, por lo que son inmovilizados cerca de la superficie cargada. Inmediatamente después de la capa Stern se forma la capa difusa.



Figura 1.2: Diagrama esquemático de la doble capa eléctrica (EDL) cercana a una superficie cargada negativamente. Aquí  $\psi$  es el potencial electrocinético,  $\psi_0$  es el potencial eléctrico en la superficie,  $\zeta$  es el potencial zeta y r es la distancia medida desde la superficie de la pared.

#### Longitud de Debye

El espesor de la EDL se puede predecir por la longitud de Debye  $(\lambda_D)$ , la cual se define como la distancia medida desde la pared donde la energía del potencial electrocinético es igual a la energía térmica [23]. La longitud de Debye depende de la concentración molar del fluido ionizado, y su espesor  $\lambda_D$  se puede estimar usando el parámetro de Debye-Hückel  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{1}{\lambda_D} = \sqrt{\frac{2z^2 e^2 n_\infty}{\epsilon k_B T}},\tag{1.1}$$

donde z es la valencia iónica, e es la magnitud de la carga elemental,  $n_{\infty}$  es la concentración del electrolito (m<sup>-3</sup>) y  $\epsilon$  es la permitividad dieléctrica de la solución electrolítica C<sup>2</sup>/Nm<sup>2</sup>.  $k_B$  es la constante de Boltzmann, (J K<sup>-1</sup>) y T la temperatura absoluta (K).

#### Potencial zeta $\zeta$

La distribución de iones debido a la EDL se puede caracterizar usando un potencial eléctrico  $\psi$ , donde el potencial electrocinético decrece rápidamente a través de la capa de Stern. El valor de  $\psi$  en el borde de la capa de Stern se conoce como el potencial zeta y se designa con la letra griega  $\zeta$ . La carga eléctrica que se encuentra en la capa difusa es la razón principal para que los efectos electrocinéticos estén presentes, donde los iones cargados o partículas pueden moverse con la aplicación de un campo eléctrico externo [23].

### 1.2.3. Velocidad de Helmholtz-Smoluchowski

Cuando se aplica un campo eléctrico externo,  $E_0$ , en los extremos del micro-canal (ver Fig. 1.1), inmediatamente se genera una interacción de iones en la EDL. Este efecto electrocinético causa un flujo llamado flujo electroosmótico (EOF, por sus siglas en inglés). Si el espesor característico de la EDL,  $\lambda_D$ , es mucho más pequeño que el espesor del canal el EOF exhibe un flujo uniforme a través de él, el cual es distinto de los perfiles de velocidad convencionales parabólicos que se originan debido a la aplicación de gradientes de presión. Los EOF se prefieren en aplicaciones químicas y biomédicas, toda vez que el perfil de velocidades (flujo uniforme) reduce el efecto de la dispersión de especies, si están presentes, de muestras, y consecuentemente beneficia el desempeño en los dispositivos microfluidicos [27]. La movilidad electroosmótica para una EDL infinitesimalmente delgada está dada por la relación de Helmholtz-Smoluchowski  $\mu_{EO} = -\zeta \epsilon / \mu$  [28]. Usando la movilidad electroosmótica se obtiene la velocidad de Helmholtz-Smoluchowski definida por  $U_{HS} = \mu_{EO}E_{=} - \epsilon \zeta E / \mu$ , donde  $\epsilon, \mu y E$  representan la permitividad dieléctrica del fluido, el coeficiente de viscosidad y la intensidad de campo eléctrico, respectivamente.

### 1.2.4. Distribución de Boltzmann

La distribución de Boltzmann es una relación fundamental en la termodinámica estadística que describe la probabilidad de la aparición de estados microscópicos como una función de la energía de estos estados [24].



Figura 1.3: Doble capa eléctrica. (a) de acuerdo con el modelo de Helmholtz, (b) doble capa difusa resultante del movimiento térmico.

Debido a la presencia de una superficie cargada en el microcapilar, fig. (1.1), habrá una distribución espacial de los iones normales a la superficie. Además, habrá equilibrio de la distribución iónica dentro de la doble capa eléctrica difusa, fig. (1.3). Tal equilibrio nos permite utilizar la distribución de Boltzmann para relacionar la concentración iónica con el potencial eléctrico.

Los iones que tienen la carga opuesta del sólido (contraiones) son atraídos al sólido, mientras que los otros iones, los co-iones, son repelidos. En caso de temperatura cero, se produce una cancelación de carga, sin embargo, a una temperatura finita, el movimiento térmico contrarresta este comportamiento. La ecuación gobernante para la descripción continua del número de concentración de iones  $n_i$  viene de la expresión termodinámica para el potencial químico  $\varpi(r)$ 

$$\varpi(r) = \varpi_0 + k_B T \ln\left(\frac{n_i}{n_{i\infty}}\right) \pm Z e \psi$$
(1.2)

donde  $\varpi_0$  y  $n_{i\infty}$  son el potencial químico y número de concentración ionica en la solución, en ausencia del potencial eléctrico  $\psi$ .

El equilibrio termodinámico implica que el potencial químico sea constante en todo el sistema, por lo tanto, tenemos

$$\varpi(r) = Cte. \Rightarrow \nabla \varpi(r) \equiv 0 \Rightarrow k_B T \nabla \ln\left(\frac{n_i}{n_{i\infty}}\right) = \pm Z \nabla e \psi$$
(1.3)



Figura 1.4: Concentraciones ionicas en la longitud de Debye.

En la Fig. (1.4), se observa que infinitamente lejos de la superficie las dos concentraciones iónicas se aproximan al mismo valor no perturbado de  $n_{i\infty}$ , donde el potencial eléctrico tiende a cero, mientras que en la superficie el potencial toma el valor  $\zeta$ , conocido en la literatura como el potencial zeta. Atendiendo lo anterior, se pueden establecer las siguientes condiciones de frontera

$$n_i (r = \infty) = n_{i\infty}, \quad \psi (r = \infty) = 0, \quad \psi (r = 0) = \zeta$$
 (1.4)

Con la condiciones de frontera anteriores, se resuelve la Ec. (1.3), como resultado se obtiene la concentración del número iónico de la i-ésima especie iónica en el estado donde el potencial eléctrico es  $\psi$ , como

$$n_i = n_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e\psi}{k_B T}\right),\tag{1.5}$$

donde  $n_{i\infty}$  es la concentración del número iónico en el estado neutro donde  $\psi = 0$ . La valencia iónica  $z_i$  puede ser positiva o negativa dependiendo de si el ion es un catión o un anión.

# Capítulo 2 Marco teórico

La introducción de iones al sistema requiere considerar, además de las ecuaciones de la mecánica de fluidos y el transporte de energía o de masa, la conservación de la masa iónica, la conservación de la carga y la densidad de corriente [24], es por ello que en este capítulo se revisan las ecuaciones básicas que rigen los fenómenos de transporte en flujos electroosmóticos. En primer lugar, se presentan las ecuaciones de gobierno; continuidad, cantidad de movimiento y conservación de la energía [29]. En la segunda parte se estudian los aspectos básicos de la electrohidrodinámica, que es el acoplamiento del electromagnetismo y la hidrodinámica, donde observaremos que la ecuación de cantidad de movimiento necesita ser modificada en este caso para tener en cuenta las fuerzas eléctricas que surgen de la presencia de iones en la solución [23, 24, 30]. Finalmente se hace un análisis de las condiciones de frontera interfaciales, hidrodinámicos y eléctricos [13, 24, 31, 32], que serán de utilidad para la solución del modelo a estudiar en la presente tesis.

# 2.1. Ecuaciones de gobierno

### 2.1.1. Continuidad

La ecuación de conservación de la masa indica que para un volumen de control, fijo en el espacio, la velocidad de acumulación de masa es la diferencia entre la masa que entra y sale del volumen de control. En una forma diferencial, la ley de conservación de masas está dada por

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \mathbf{v},\tag{2.1}$$

donde el término del lado izquierdo representa la rapidez de incremento de materia por unidad de volumen dentro de un volumen de control, mientras que el término del lado derecho representa el flujo de materia por convección, por unidad de volumen. El vector  $\rho \mathbf{v}$  es la densidad de flujo de materia. Para un fluido con densidad constante, la ecuación (2.1) toma la forma:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \tag{2.2}$$

### 2.1.2. Cantidad de movimiento

El flujo de fluido de un sistema se rige por la ecuación de conservación de cantidad de movimiento y viene dado por la ecuación de Navier-Stokes [29]:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p - \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho g, \qquad (2.3)$$

y la derivada substancial  $D\mathbf{v}/Dt$ , se define por

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + v_r \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + v_z \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}.$$
(2.4)

donde  $v_r$ ,  $v_{\theta}$  y  $v_z$  son los componentes de velocidad local del fluido en coordenadas cilíndricas.

El término del lado izquierdo de la Ec. 2.3 representa la masa por unidad de volumen, multiplicada por la aceleración. Por otro lado el primer término del lado derecho, representa la fuerza de presión sobre el elemento por unidad de volumen. El segundo y cuarto término son las fuerzas viscosas sobre el elemento por unidad de volumen y las fuerzas externas sobre el fluido por unidad de volumen, donde g es la aceleración de la gravedad. El término  $\nabla \cdot \mathbf{T}$  es la divergencia del tensor de esfuerzos, donde para fluidos newtonianos incompresibles, la expresión para el tensor de esfuerzos está dada por

$$\mathbf{T} = -\mu \left[ \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^{\mathsf{T}} \right]. \tag{2.5}$$

En la ecuación anterior  $\mu$  es la viscosidad,  $\nabla \mathbf{v}$  es el gradiente de velocidad y  $(\nabla \mathbf{v})^{\mathsf{T}}$ es la transpuesta del gradiente de velocidad. De igual modo se define el tensor de esfuerzos para un fluido no newtoniano, en este caso; para un fluido con modelo reologico de ley de potencia

$$\mathbf{T} = -\left\{ m\left(\sqrt{\frac{1}{2}\left(\dot{\gamma}:\dot{\gamma}\right)}\right)^{n-1} \right\} \dot{\gamma}, \qquad (2.6)$$

con

$$\dot{\gamma} = [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^{\mathsf{T}}]. \tag{2.7}$$

donde  $\dot{\gamma}$  es el tensor de rapidez de deformación, m es el indice de consistencia de flujo (Pa s<sup>n</sup>) y n es el indice de comportamiento de flujo que comprende tres casos distintos: a) n < 1, el fluido es pseudoplástico, b) n = 1, el fluido es newtoniano y c) n > 1, el fluido es dilatante.

### 2.1.3. Conservación de la Energía

La ley de la conservación de la energía refiere a la diferencia en las energías internas de dos estados de equilibrio de un sistema debido al calor añadido y al trabajo realizado en el sistema. Las ecuaciones de cambio de energía se obtienen aplicando la ley de conservación de energía en función de la temperatura se define como

$$\rho C_p \frac{DT}{\partial t} = k \nabla^2 T + \dot{q} \tag{2.8}$$

donde la derivada substancial DT/Dt

$$\frac{DT}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial t} + v_z \frac{\partial T}{\partial t}.$$
(2.9)

en la ecuación anterior: T,  $C_p$ ,  $k \ge \dot{q}$  son la temperatura del fluido, el calor específico, la conductividad térmica y el término de generación de calor, respectivamente. Los términos del lado izquierdo de la Ec. (2.8), corresponden a los convectivos, mientras que los del lado derecho corresponden a los términos difusivos.

## 2.2. Electrohidrodinámica

En muchas aplicaciones de laboratorio en un chip LOC (por sus siglas en inglés), los movimientos de los líquidos o de los solutos son controlados eléctricamente. Por lo tanto, es relevante estudiar la electrohidrodinámica, es decir, el acoplamiento de las fuerzas eléctricas y la hidrodinámica. Utilizando esta definición, la electrohidrodinámica comprende las propiedades eléctricas de los líquidos, tales como la electroquímica y la electrocinética [33].

Una forma de acoplar las fuerzas eléctricas a la hidrodinámica es a través de la fuerza del cuerpo eléctrico que se agrega a la ecuación de cantidad de movimiento (2.3). Para el caso de fluidos newtonianos, y despreciando la fuerza de gravedad, se tiene:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p - \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho g + \rho_f \mathbf{E}, \qquad (2.10)$$

donde el término  $\rho_f E$  representa la fuerza del cuerpo eléctrico por unidad de volumen, que comprende la densidad de carga libre,  $\rho_f$ , y el campo eléctrico local E.

### 2.2.1. Ley de Gauss

La ley de Gauss relaciona la intensidad del campo eléctrico a través de una superficie cerrada con la carga en forma diferencial y se expresa como

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = \frac{\rho_f}{\epsilon}.\tag{2.11}$$

La ecuación anterior es de vital importancia, ya que se usa para determinar el flujo del campo eléctrico causado por un conjunto de cargas puntuales, así como también para determinar la condición de frontera entre dos fluidos debido a la densidad de caga superficial en la interfase.

### 2.2.2. Potencial eléctrico

La intensidad del campo eléctrico se puede calcular como un gradiente de una función escalar, la función potencial, representada por  $\psi$ . La relación fundamental entre el campo irrotacional y el potencial escalar como

$$\boldsymbol{E} = -\nabla \psi. \tag{2.12}$$

La forma diferencial del potencial eléctrico puede derivarse fácilmente combinando las ecuaciones (2.11) y (2.12) obteniendo

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_f}{\epsilon}.\tag{2.13}$$

La ecuación (2.13) se conoce como la ecuación de Poisson, y describe la distribución del potencial eléctrico en un material dieléctrico en presencia de cargas libres para una permitividad  $\epsilon$  independiente del espacio. Puede observarse que en ausencia de densidad de cargas libres dentro del interior del material considerado, la ecuación de Poisson se convierte en la ecuación de Laplace.

### 2.2.3. Análisis de Gouy–Chapman

La teoría de una capa difusa doble fue desarrollada por Gouy y Chapman a principios de los años 1900 [28]. En el modelo de capa difusa doble de Gouy-Chapman, la superficie cargada, compuesta de una capa de cargas, tiene un potencial superficial  $\psi_0$ . La repulsión/atracción acoplada con el movimiento browniano térmico aleatorio de los iones dentro del medio dieléctrico da lugar a una capa eléctrica difusa, en la que no hay neutralidad de cargas.

La distribución de equilibrio de la concentración de iones en la capa difusa se establece debido a las fuerzas de atracción/repulsión electrostática entre la superficie cargada y los iones, y la difusión de iones debido a los gradientes de concentración.

El modelo de Gouy-Chapman proporciona buenas predicciones cuantitativas cuando el potencial superficial es bajo ( $\sim 0.025$ V) y la concentración de electrólito no es demasiado alta [24]. El modelo asume que los iones son cargas puntuales que pueden aproximarse a la superficie, además, la permitividad dieléctrica del medio se considera constante hasta la superficie.

Si se considera el caso de una superficie plana. La ecuación de Poisson está dada por

$$\epsilon \nabla^2 \psi = -\rho_f. \tag{2.14}$$

Para un problema unidimensional, la ecuación anterior se simplifica como

$$\epsilon \frac{d^2 \psi}{dr^2} = -\rho_f, \qquad (2.15)$$

donde r es la distancia normal a la superficie cargada. La densidad de carga espacial de los iones móviles,  $\rho_f$ , se puede escribir en términos del número de concentración ionica y las valencias correspondientes como

$$\rho_f = \sum_{i=1}^N z_i e n_i, \qquad (2.16)$$

donde  $n_i$  es la concentración del número iónico de la *i*-ésima especie (m<sup>-3</sup>),  $z_i$  es la valencia de la *i*-ésima especie iónica, *e* es la magnitud de la carga elemental de un electrón,  $1.602 \times 10^{-19}$  C, y N es el número de especies iónicas en la solución electrolítica. Las ecuaciones (2.15) y (2.16) pueden combinarse y además se pueden escribir en términos de  $\psi$ , en términos de la distribución de Boltzmann. Sustituyendo para  $n_i$  en la ecuación anterior, mediante el uso de la distribución de Boltzmann dada por la ecuación (1.5), se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzmann

$$\epsilon \frac{d^2 \psi}{dr^2} = -\sum_{i=1}^N z_i e n_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right).$$
(2.17)

La ecuación de Poisson-Boltzmann define la distribución del potencial eléctrico en una capa iónica difusa adyacente a una superficie cargada.

Para un electrolito simétrico, se puede escribir

$$z_{+} = -z_{-} = z, \tag{2.18}$$

donde z es la valencia del catión. Por lo tanto, la ecuación (2.17) puede escribirse como

$$\epsilon \frac{d^2 \psi}{dr^2} = 2zen_{i\infty} \sinh\left(\frac{ze\psi}{k_B T}\right). \tag{2.19}$$

### 2.2.4. Aproximación de Debye-Hückel

Cuando el potencial superficial es menor a  $\psi_0 = 0.025$  V [34], el término  $ze\psi/k_BT$  es menor que la unidad y se puede linealizar de la siguiente manera:

$$\sinh\left(\frac{ze\psi}{k_BT}\right) \approx \frac{ze\psi}{k_BT} \text{ para } \frac{ze\psi}{k_BT} \ll 1.$$
 (2.20)

Tomando en cuenta la definición de la longitud de Debye, Ec. (1.1), la ecuación (2.19) se simplifica a

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} = \frac{2z^2 e^2 n_\infty}{k_B T \epsilon} \psi = \kappa^2 \psi.$$
(2.21)

La ecuación (2.21) corresponde a la versión linealizada (aproximación de Debye-Hückel) de la ecuación de Poisson-Boltzmann en coordenadas cilíndricas para un electrolito simétrico (z: z). Donde  $\kappa$  corresponde al inverso de la longitud de Debye, esto es  $\kappa = 1/\lambda_D$ .

# 2.2.5. Condiciones de frontera en una interfase entre dos materiales dieléctricos con permitividades $\epsilon_1$ y $\epsilon_2$

La solución de la ecuación (2.21), con sus respectivas condiciones de frontera, permite determinar la variación del potencial eléctrico de un electrolito, además es útil para determinar la fuerza eléctrica. En ese sentido, cuando se tienen dos fluidos inmiscibles, donde ambos son conductores eléctricamente, y además con permitividades distintas, se tendrán distribuciones de potencial eléctrico  $\psi$  distintos. Atendiendo lo anterior, se deben considerar condiciones de frontera en la interfase entre ambos fluidos inmiscibles, las cuales son (a) continuidad del potencial eléctrico y (b) densidad de carga superficial en la interfase

#### (a) Continuidad del potencial eléctrico

Se considera un volumen cilíndrico cuya superficie es S, cubierta por la curva cerrada C, denotada por ABCD en la figura (2.1). El volumen cilíndrico se extiende a lo largo de la interfase de los dos materiales dieléctricos.



Figura 2.1: Elemento de un volumen cilíndrico con superficies  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  y  $S_4$  en la interfase entre dos medios.

Se considera que la fuerza del campo eléctrico se conserva, esto es

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0. \tag{2.22}$$

Haciendo uso del teorema de Stokes, se puede escribir

$$\int_{S} (\nabla \times \mathbf{E}) \cdot \mathbf{n} dS = \int_{C} E \cdot d\mathbf{t}, \qquad (2.23)$$

donde  $\mathbf{n}$  es un vector unitario normal a la superficie S y  $\mathbf{t}$  es un vector tangente al contorno C que atraviesa la superficie S.

Las ecuaciones 2.22 y 2.23 nos conduce a

$$\int_{ABCD} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{t} = \mathbf{0}.$$
 (2.24)

La integración a lo largo de ABCD con AB y DC paralelos al eje y. Además CB y DA paralelos al eje x, se puede escribir como

$$E_{2y}a + E_{1y}a - E_{1x}b - E_{1y}a - E_{2y}a + E_{2x}b = 0.$$
(2.25)

La ecuación anterior nos conduce a la condición de frontera de igualdad de campo eléctrico [24], dada por

$$E_{1x} = E_{2x}.$$
 (2.26)

En la Ec. (2.26),  $E_{1x}$  y  $E_{2x}$  son las intensidades del campo eléctrico en la dirección x para los medios 1 y 2 respectivamente. De forma similar,  $E_{1y}$  y  $E_{2y}$  son las intensidades de campo eléctrico en la dirección y para los medios 1 y 2, respectivamente, dados por

$$E_{1x} = -\frac{\partial \psi_1}{\partial x},\tag{2.27}$$

$$E_{2x} = -\frac{\partial \psi_2}{\partial x}.$$
(2.28)

De la ecuación (2.26), se obtiene

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial x} = \frac{\partial \psi_2}{\partial x},\tag{2.29}$$

resolviendo la ecuacióna anterior

$$\psi_1 - \psi_2 = C. \tag{2.30}$$

La ecuación (2.30) indica que el potencial en la interfase entre los dos medios diferirá por una constante. De manera experimental se ha determinado que la constante C de la ecuación (2.30) refiere a una diferencia de potencial interfacial  $\Delta \psi$  [2], esto es

$$\psi_1 - \psi_2 = \Delta \psi. \tag{2.31}$$

En la ecuación anterior se nota que si  $\Delta \psi \to 0$ ,

$$\psi_1 = \psi_2. \tag{2.32}$$

La ecuación (2.32) indica que el potencial eléctrico en la interfase es el mismo aproximándose a la interfase desde el medio 1 al medio 2. En otras palabras, hay continuidad del potencial eléctrico.

#### (b) Densidad de carga superficial en la interfase

Integrando la Ec. (2.11) sobre un volumen V y aplicando el teorema de la divergencia sobre el volumen V, encerrado por una superficie S Fig. (2.1), se obtiene

$$\int_{V} \left( \nabla \cdot \boldsymbol{E} \right) dV = \int_{V} \frac{\rho_{f}}{\epsilon} dV, \qquad (2.33)$$

$$\int_{V} \epsilon \left( \nabla \cdot \boldsymbol{E} \right) dV = \int_{V} \rho_{f} dV = \int_{S} \left( \epsilon \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{n} \right) dS, \qquad (2.34)$$

o bien

$$\int_{S} \left( \epsilon \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{n} \right) dS = \int_{V} \rho_{f} dV.$$
(2.35)

El vector unitario  $\boldsymbol{n}$  es perpendicular al exterior a la superficie S.

Considerando un volumen elemental en la interfase de dos medios dieléctricos como se muestra en la Figura 2.1. Aplicando la ecuación (2.35) a los elementos superficiales conduce a

$$\epsilon_2 E_{1y} S_1 - \epsilon_2 E_{2y} S_2 + \epsilon_1 E_{1x} S_3 + \epsilon_2 E_{1x} S_4 = \int_V \rho_f dV.$$
(2.36)

Los subíndices 1 y 2 se refieren a los medios 1 y 2, respectivamente, y los subindices y y x se refieren a las coordenadas cilindricas. Si  $S_1 = S_2 = S$ , y dejando la distancia a acercarse a cero, se obtiene  $S_3 = S_4 = 0$ , y la Ec. (2.36) se convierte en

$$\epsilon_1 E_{1y} - \epsilon_2 E_{2y} = \frac{1}{S} \int_V \rho_f dV. \tag{2.37}$$

Se debe observar que el término  $\int_V \rho_f dV$  representa la carga libre por unidad de área en la interfase, o la densidad de carga superficial en la interfase,  $q_{sf}$ . Por lo tanto, la Ec. (2.37) se puede escribir en términos del potencial eléctrico,  $\psi$ , teniendo en cuenta que

$$E_{1y} = -\frac{\partial \psi_1}{\partial y},\tag{2.38}$$

$$E_{2y} = -\frac{\partial \psi_2}{\partial y},\tag{2.39}$$

luego la Ec. (2.37)

$$-\epsilon_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial y} + \epsilon_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial y} = q_{sf}.$$
(2.40)

La Ec. (2.40) representa la condición de frontera en la interfase de dos medios con diferentes permitividades dieléctricas teniendo en cuenta la densidad de carga superficial en la interfase de ambos medios.

### 2.2.6. Esfuerzos de Maxwell

Para el análisis de flujo electroosmótico de dos fluidos inmiscibles, es necesario dar solución a la ecuación de cantidad de movimiento (Ec. 2.10) para cada fluido, y para ello se requiere analizar los efectos en la interfase entre ambos fluidos, donde se

debe hacer un balance de esfuerzos viscosos y eléctricos. Es por ello que es de suma importancia estudiar los esfuerzos de Maxwell.

La fuerza eléctrica de Korteweig-Helmholtz por unidad de volumen,  $\mathbf{f}$ , para un fluido incompresible está dada como

$$\mathbf{f} = \rho_f \mathbf{E} - \frac{1}{2} E^2 \nabla \epsilon. \tag{2.41}$$

El término  $\rho_f \mathbf{E}$  en la Ec. (2.41) representa la fuerza del cuerpo debido a la interacción de las cargas libres en el fluido con el campo eléctrico. El último término de la ecuación (2.41) explica la no homogeneidad en la permitividad del medio. Se sabe que el vector de desplazamiento eléctrico  $\mathbf{D}$ , para un material dieléctrico lineal, está definido por  $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f$ , y después de alguna manipulación vectorial, se puede demostrar que la fuerza eléctrica por unidad de volumen viene dada por

$$\mathbf{f} = \nabla \cdot \left[ \epsilon \mathbf{E} \mathbf{E} - \frac{1}{2} \epsilon \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} I \right].$$
 (2.42)

El término entre corchetes en la Ec. (2.42) es tensorial, y se le llama tensor de esfuerzos de Maxwell, T. Así, la fuerza por unidad de volumen en un dieléctrico dado es

$$\mathbf{f} = \nabla \cdot T, \tag{2.43}$$

donde

$$T = \epsilon \mathbf{E}\mathbf{E} - \frac{1}{2}\epsilon \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}I.$$
 (2.44)

En las ecuaciones (2.42) y (2.44), el tensor unitario de segundo orden, I, se define como

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$
 (2.45)

Y el término **EE** es un producto diádico, es decir, un tensor de segundo orden, definido como

$$\mathbf{EE} = \begin{pmatrix} E_1^2 & E_1 E_2 & E_1 E_3 \\ E_2 E_1 & E_2^2 & E_2 E_3 \\ E_3 E_1 & E_3 E_2 & E_3^2 \end{pmatrix}, \qquad (2.46)$$

donde  $E_1, E_2$  y  $E_3$  son los componentes del vector **E** que representa la intensidad de campo.

La fuerza que surge del esfuerzo eléctrico de Maxwell sobre un cuerpo de volumen V por la superficie S está dada por

$$\mathbf{F} = \int_{V} \mathbf{f} dV = \int_{V} \left( \nabla \cdot T \right) dV.$$
(2.47)

Utilizando el teorema de la divergencia, la ecuación (2.47) da

$$\mathbf{F} = \int_{V} \left( \nabla \cdot T \right) dV = \int_{S} \left( \mathbf{n} \cdot T \right) dS.$$
(2.48)

16

Se observa que el tensor de esfuerzo de Maxwell T es simétrico, y la fuerza sobre el cuerpo debido al esfuerzo de Maxwell se puede escribir como:

$$\mathbf{F} = \int_{S} \left( T \cdot \mathbf{n} \right) dS, \tag{2.49}$$

donde **n** es el vector normal hacia fuera de la unidad a la superficie S que encierra el volumen V.

Usando las ecuaciones. (2.44) y (2.49), la fuerza que actúa sobre un cuerpo debido al esfuerzo de Maxwell se convierte en

$$\mathbf{F} = \int_{S} \left[ \epsilon \mathbf{E} \mathbf{E} - \frac{1}{2} \epsilon \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} I \right] \cdot \mathbf{n} dS.$$
(2.50)

Se puede expandir la expresión para el tensor de esfuerzo de Maxwell,  $\overline{T}$ , dado por la ecuación (2.44) para obtener los componentes del tensor de esfuerzos en coordenadas cilíndricas.

$$T = \begin{bmatrix} T_{rr} & T_{r\theta} & T_{rz} \\ T_{\theta r} & T_{\theta \theta} & T_{\theta z} \\ T_{zr} & T_{z\theta} & T_{zz} \end{bmatrix}.$$
 (2.51)

Aquí, la componente  $T_{ij}$  del esfuerzo representa el esfuerzo en el  $i - \acute{esimo}$  plano en dirección j resultante del campo eléctrico. Por ejemplo,  $T_{\theta r}$  es el esfuerzo que actúa sobre la superficie  $\theta$  en la dirección r. Se debe observar que el tensor de esfuerzos es simétrico, es decir,  $T_{ij} = T_{ji}$ .

### 2.2.7. Esfuerzos cortantes en la interfase entre dos fluidos

Además de los esfuerzos eléctricos estudiados en la sección anterior, es de gran importancia estudiar los esfuerzos viscosos en la interfase entre dos fluidos inmiscibles, ya que de ello depende hacer consideraciones en el modelo a estudiar en el estudio de flujo electroosmótico de dos fluidos inmiscibles en un microcapilar. Dentro del estudio de los esfuerzos viscosos se consideran los esfuerzos cortantes, aquí estudiados, y los esfuerzos normales que se abordan con detalle en la sección posterior.

Considerese el flujo de dos fluidos inmiscibles en una superficie axisimétrica tal como se muestra en la Fig. (2.2). La posición de la interfase está definida como

$$r_s = h\left(z,t\right).$$

En algún punto de la interfase, donde el radio es h, la superficie tiene vectores normales y tangenciales **n** y **t**, respectivamente. En términos de la geometría, las componentes del vector normal, en el sistema de coordenadas cilíndricas [32] son

$$n_z = -h' \left( 1 + h'^2 \right)^{-\frac{1}{2}},$$



Figura 2.2: Geometría en una interfase axisimétrica

$$n_r = \left(1 + h'^2\right)^{-\frac{1}{2}},$$
 (2.52)

donde  $h' = \partial h/\partial z$ . En la interfase entre dos fluidos se debe tomar en cuenta la igualdad de esfuerzos cortantes, esto es:

$$(\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{t} = (\mathbf{T}_s \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{t}, \qquad (2.53)$$

en donde  $\mathbf{T}_i$  y  $\mathbf{T}_s$  corresponden a los tensores de esfuerzos del fluido interno y envolvente, respectivamente. El esfuerzo normal a la interfase viene dado por  $\mathbf{T}_j \cdot \mathbf{n}$ , donde el subindice *j* refiere a ambos fluidos, interno y envolvente. Las componentes en dirección *z* y *r* de  $\mathbf{T}_j \cdot \mathbf{n}$  son:

$$\left(\mathbf{T}_{j}\cdot\mathbf{n}\right)_{z} = \tau_{rz_{j}}n_{r} + \tau_{zz_{j}}n_{z},\tag{2.54}$$

$$\left(\mathbf{T}_{j}\cdot\mathbf{n}\right)_{r} = \tau_{rr_{j}}n_{r} + \tau_{rz_{j}}n_{z}.$$
(2.55)

Al sustituir las ecuaciones (2.54) y (2.55) en la Ec. (2.53) se llega a

$$h' \left\{ \tau_{rz_i} - \frac{\sqrt{h'^2 + 1}}{\sqrt{h'(h'^2 + 1)}} \left[ \tau_{rr_i} - \tau_{zz_i} \right] \right\} - \tau_{rz_i} = h' \left\{ \tau_{rz_s} - \frac{\sqrt{h'^2 + 1}}{\sqrt{h'(h'^2 + 1)}} \left[ \tau_{rr_s} - \tau_{zz_s} \right] \right\} - \tau_{rz_s}$$
(2.56)

Como  $h' = \partial h/\partial z$  y h es el desplazamiento de la interfase a lo largo de la coordenada axial z, se puede asumir un caso particular donde la interfase se mantiene a una misma distancia a lo largo del microcanal, esto es h = constante. Así, la Ec. (2.56) se simplifica a

$$\tau_{rz_i} = \tau_{rz_s}.\tag{2.57}$$

La ecuación anterior corresponde a la igualdad de esfuerzos cortantes en la interfase entre dos fluidos inmiscibles para el caso en donde la interfase no se mueve a lo largo de la coordenada axial z.

### 2.2.8. Esfuerzos normales en la interfase entre dos fluidos

Otra condición que se debe establecer es el esfuerzo normal a la interfase, que se debe equilibrar por un esfuerzo que actúa normal a la superficie que surge de la tensión superficial, y descrita por la ecuación de Young-Laplace [32] como

$$\left[ \left( \mathbf{T}_{s} - \mathbf{T}_{i} \right) \cdot \mathbf{n} \right] \cdot \mathbf{n} = -\gamma_{T} \left( \frac{1}{R_{zr}} + \frac{1}{R_{n\theta}} \right), \qquad (2.58)$$

dode la tensión superficial en la interfase de los dos fluidos se denota por  $\gamma_T$ ;  $R_{zr}$  y  $R_{n\theta}$  son los radios de curvatura de la superficie (Fig. 2.2). En cualquier punto de la interfase, la curvatura en el plano zr puede describirse por el radio  $R_{zr}$ . El segundo radio de curvatura es  $R_{n\theta}$ , un radio que conecta el eje de simetría con el punto de la superficie, de manera que la línea  $R_{n\theta}$  es normal a la superficie.

De la geometría mostrada en la Fig. (2.2) se puede hallar

$$R_{r\theta} = \alpha h, \tag{2.59}$$

$$R_{zr} = \frac{\alpha^3}{-\partial^2 h/\partial z^2} = \frac{\alpha^3}{-h''},\tag{2.60}$$

donde  $\alpha = (1 + h'^2)^{\frac{1}{2}}$ . La ecuación (2.58) corresponde al balance de esfuerzos normales en la interfase, que se encuentra directamente relacionada con la deformación en ella, h(z,t).

El uso simultaneo de los esfuerzos eléctricos y viscosos descrito en las secciones anteriores, se aprecian el capitulo 3 (secciones 3.1.1 a 3.1.3)

# Capítulo 3

# Flujo electroosmótico entre dos fluidos inmiscibles, eléctricamente conductores, controlados por fenómenos interfaciales

En la presente tesis se han resuelto dos casos de flujos electroosmóticos de dos fluidos inmiscibles en un microcapilar. El primer caso consta de dos fluidos newtonianos, ambos conductores eléctricamente, aquí se estudia la hidrodinámica y los efectos interfaciales debido a las fuerzas eléctricas y viscosas de ambos fluidos, donde las propiedades físicas se han considerado constantes. En el segundo caso, abordado en el capitulo 4, se estudia el flujo electroosmótico de dos fluidos inmiscibles en un microcapilar; uno newtoniano y el segundo no newtoniano, que sigue un modelo reologico de Ley de potencias, para este análisis se han considerado propiedades, tal como la viscosidad y conductividad eléctrica, dependientes de la temperatura; lo que causa el efecto del calentamiento Joule.

# 3.1. Definición del problema

La Figura 3.1 muestra el esquema físico del modelo analizado en el presente trabajo. Un microcapilar, de longitud L mucho más grande que su radio interno  $R_2$ , con dos soluciones electrolíticas y simétricas no miscibles (z : z), con un arreglo anular. Se adopta un sistema coordenado cilindrico 2D(z,r), cuyo origen está ubicado en el extremo izquierdo del microcapilar. El fluido interno tiene un radio  $R_1$ . El flujo se mueve exclusivamente por el efecto de las fuerzas electroomóticas originadas por un campo eléctrico externo aplicado en la dirección axial z, con intensidad  $E_0 = \phi_0/L$ , donde  $\phi_0$  es el valor del potencial eléctrico impuesto en la entrada del microcapilar, es decir en z = 0. En la interfase entre ambos fluidos se ha tomado en cuenta una diferencia diferencial de potencial zeta, así como el esfuerzo de Maxwell.

Para formular y resolver el modelo matemático que describe este flujo electroosmótico se hacen las siguientes suposiciones: (i) la longitud de Debye en la interfase

entre ambos fluidos y en la interfase pared-líquido, representada por  $\lambda_{D,i}$  o  $\kappa_i^{-1}$  son muy pequeñas, donde el subíndice j = i, s, y éstos refieren al fluido interno y envolvente, respectivamente. Donde  $\lambda_{D,j} = \kappa_j^{-1} = (\epsilon_j k_B T / 2e^2 z_j^2 n_{\infty,j})^{1/2}$ ; aquí  $\epsilon_j$ ,  $k_B$ , T, e,  $z_j$  y  $n_{\infty,j}$  son la permitividad dieléctrica de los dos electrolitos, la constante de Boltzmann, la temperatura absoluta, la carga elemental, la valencia y el número de concentración ionica, respectivamente, para ambos fluidos. La longitud de Debye es muy pequeña, esto es,  $\kappa_i^{-1} \ll R_1$  y  $\kappa_s^{-1} \ll t$ , donde  $t = R_2 - R_1$ . (*ii*) la interfase entre los dos fluidos está bien definida y estable, es decir, el espesor de la película líquida  $t = R_2 - R_1$  es constante a lo largo del microcapilar. En este contexto, la diferencia de presión que surge de la tensión superficial y la curvatura se ignora [32]. Esta es una suposición restrictiva, sin embargo, se supone que la posición de la interfase permanece inalterada debido a que el número capilar es muy pequeño, es decir,  $Ca = \epsilon E_0 \psi_c / \gamma_T \ll 1$  [35]; por ejemplo, los valores típicos de los parámetros físicos utilizados en este estudio son los siguientes: la permitividad dieléctrica es  $\epsilon \sim 7 \times 10^{-10} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , el campo eléctrico externo  $E_0 \sim 10^4 \text{ Vm}^{-1}$ , el voltaje térmico o potencial eléctrico característico en la EDL, definido anteriormente,  $\psi_c \leq 25 \text{ mV}$ , y la tensión superficial entre ambos fluidos,  $\gamma_T \sim 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ . Con estos valores, el número de capilaridad es del orden  $Ca \sim 10^{-4}$ . Por lo tanto, para valores más altos de la tensión superficial, tales como  $\gamma_T \sim 10^{-2}$  N m<sup>-1</sup>, el número de capilaridad es más pequeño, es decir,  $Ca \sim 10^{-5}$ . (*iii*) La densidad de carga neta en las dos EDL varían de acuerdo a la distribución de Boltzmann. (iv) Se considera la aproximación de Debye-Hückel; en la interfase pared-líquido y líquido-líquido, el potencial zeta es  $\zeta_i \ll 25 \text{ mV}.$ 



Figura 3.1: Esquema del flujo electroosmótico de dos soluciones electrolíticas (z : z) con un arreglo anular.

### 3.1.1. Modelo matemático

#### Potencial eléctrico

Bajo las suposiciones definidas anteriormente, la ecuación de Poisson, la cual define el potencial eléctrico  $\psi_i$  en cada fluido, esta dada por:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi_j}{dr}\right) = -\frac{\rho_{f,j}}{\epsilon_j}, \quad j = i, s,$$
(3.1)

donde  $\rho_{f,j}$  es la densidad de carga local, dada por la distribución de Boltzmann

$$\rho_{f,j} = -2z_j e n_{\infty,j} \sinh\left(\frac{z_j e \psi_j}{k_B T}\right), \quad j = i, s.$$
(3.2)

En el presente análisis, se ha tomado en cuenta la linealización de Debye-Hückel, asumiendo que  $|ze\psi| \ll k_B T$ , de tal forma que podemos escribir  $\sinh(ze\psi k_B T) \approx ze\psi k_B T$  (i.e.  $|\psi| \leq 0.025$  V) [24]. En consecuencia, para potenciales pequeños, se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzman linealizada:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi_j}{dr}\right) = \kappa_j^2\psi_j, \quad j = i, s.$$
(3.3)

La ecuación (3.3) está sujeta a las siguientes condiciones de frontera:

en 
$$r = 0$$
:  $\frac{d\psi_i}{dr} = 0,$  (3.4)

en 
$$r = R_1$$
:  $\psi_i - \psi_s = \Delta \psi$ , (3.5)

en 
$$r = R_1$$
:  $\varepsilon_i \frac{\partial \psi_i}{\partial r} - \varepsilon_s \frac{\partial \psi_s}{\partial r} = -q_{sf}$  (3.6)

у

$$en \quad r = R_2: \quad \psi_s = \zeta_w. \tag{3.7}$$

La ecuación (3.4) representa la condición de simetría; La Ec. (3.7) denota el potencial zeta superficial en la pared del microcapilar,  $\zeta_w$ ; el diferencial del potencial zeta,  $\Delta \psi$ , en la interfase entre ambos fluidos es representada por la ecuación (3.5). Finalmente, se introduce la ley de Gauss, Ec. (3.6), en el desplazamiento eléctrico de ambos fluidos, donde  $\Delta \psi$  y  $q_{sf}$  representan la diferencia del potencial eléctrico y la densidad de carga superficial en la interfase liquido-liquido, respectivamente.

#### Campo de flujo

Para determinar la hidrodinámica, se utilizan las ecuaciones de Navier-Stokes en estado estacionario para cada fluido, en las que se considera la fuerza eléctrica:

$$\rho_j \left( v_j \frac{\partial u_j}{\partial r} + u_j \frac{\partial u_j}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p_j}{\partial z} - \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \tau_{rz} + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{zz} \right) + \rho_{f,j} \mathbf{E}, \qquad (3.8)$$
$\operatorname{donde}$ 

$$\tau_{rz} = -\mu_j \left[ \frac{\partial u_j}{\partial r} + \frac{\partial v_j}{\partial z} \right] \quad y \quad \tau_{zz} = -\mu_j \left[ 2 \frac{\partial u_j}{\partial z} \right]. \tag{3.9}$$

En las ecuaciones previas,  $\mu_j$  es la viscosidad dinámica. Además,  $u_j$  y  $v_j$  son la velociad axial y radial, respectivamente. Las condiciones de frontera asociadas a las ecuaciones (3.8) son las siguientes:

en 
$$r = 0$$
:  $\frac{du_i}{dr} = 0,$  (3.10)

$$en \quad r = R_1: \quad u_i = u_s, \tag{3.11}$$

en 
$$r = R_1$$
:  $(\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{t} = (\mathbf{T}_s \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{t}$  (3.12)

у

en 
$$r = R_2$$
:  $u_s = 0.$  (3.13)

Las condiciones de frontera (3.10)-(3.13) representan la condición de simetría en el microcapilar, la continuidad de las velocidades en la interfase entre ambos fluidos, el balance de esfuerzos y la condición de no deslizamiento en la interfase líquido/sólido, respectivamente. El tensor de esfuerzos de la Ec. (3.12) se define como

$$T_j = \mu_j \left[ \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^{\mathsf{T}} \right] + \epsilon \mathbf{E} \mathbf{E} - \frac{1}{2} \epsilon \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} I.$$
(3.14)

Debe señalarse que la condición de frontera (3.12) considera la contribución de los esfuerzos de Maxwell, así como los esfuerzos viscosos [36], primer y segundo término de la Ec. (3.14), respectivamente.

#### Ecuaciones de gobierno adimensionales

Para obtener la versión adimensional de las ecuaciones de gobierno, se proponen las siguientes variableas adimensionales:  $\chi = z/L$ ,  $\eta = r/R_1$ ,  $Z = (r - R_1)/t$ ,  $\bar{u}_i = u_i/u_c$ ,  $\bar{v}_i = v_j/Uc_j$ , y  $\bar{\psi}_i = \psi_i/\psi_c$ , con  $Uc_i = R_1u_c/L$  y  $Uc_s = tu_c/L$ . En las variables adimensionales previas, la velocidad característica es dada por la velocidad de Helmholtz-Smoluchowski  $u_c = \varepsilon_i E_0 \psi_c/\mu_i$ , donde  $\psi_c = k_B T/ze$  es el potencial térmico asociado al fluido interno. Con las variables adimendionales anteriores, las ecuaciones de gobierno (3.3) y (3.8) se tansforman en:

$$\frac{1}{\eta}\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{d\bar{\psi}_i}{d\eta}\right) = \bar{\kappa}_i^2\bar{\psi}_i \quad \text{sobre} \quad 0 \leqslant \eta \leqslant 1, \tag{3.15}$$

$$\frac{1}{Z+\varphi}\frac{d}{dZ}\left[(Z+\varphi)\frac{d\bar{\psi}_s}{d\eta}\right] = \bar{\kappa}_s^2\bar{\psi}_s \quad \text{en la región} \quad 0 \leqslant Z \leqslant 1,$$
(3.16)

$$Re_{i}\beta_{i}\left(\overline{v}_{i}\frac{\partial\overline{u}_{i}}{\partial\eta}+\overline{u}_{i}\frac{\partial\overline{u}_{i}}{\partial\chi}\right)=-\frac{\partial\overline{p}_{i}}{\partial\chi}+\frac{1}{\eta}\frac{\partial}{\partial\eta}\eta\overline{\tau}_{rz_{i}}+2\beta_{1}^{2}\frac{\partial}{\partial\chi}\overline{\tau}_{zz_{i}}+\bar{\kappa}_{i}^{2}\bar{\psi}_{i},\qquad(3.17)$$

$$Re_{s}\beta_{s}\left(\overline{v}_{s}\frac{\partial\overline{u}_{s}}{\partial Z}+\overline{u}_{s}\frac{\partial\overline{u}_{s}}{\partial\chi}\right)=-\frac{\partial\overline{p}_{s}}{\partial\chi}+\frac{1}{1+\frac{Z}{\varphi}}\frac{\partial}{\partial Z}\left[\left(1+\frac{Z}{\varphi}\right)\overline{\tau}_{rz_{s}}\right]+2\beta_{s}^{2}\frac{\partial\overline{\tau}_{zz_{s}}}{\partial\chi}+\Upsilon\bar{\kappa}_{s}^{2}\bar{\psi}_{s}.$$

$$(3.18)$$

donde:

$$\overline{\tau}_{rz_i} = \frac{\partial \overline{u}_1}{\partial \eta}, \ \overline{\tau}_{zz_i} = \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial \chi} - \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \overline{v}_i \right) + \frac{\partial}{\partial \chi} \overline{u}_i \right),$$

$$\overline{\tau}_{rz_s} = \frac{\partial}{\partial Z} \overline{u}_s, \ \overline{\tau}_{zz_s} = \left[ \frac{\partial \overline{u}_s}{\partial \chi} - \frac{1}{3} \left( \frac{1}{(Z + \varphi)} \frac{\partial}{\partial Z} \left( Z \overline{v}_s + \varphi \overline{v}_s \right) + \frac{\partial \overline{u}_s}{\partial \chi} \right) \right].$$
(3.19)

Los parámetros que aparecen en las ecuaciones (3.15)-(3.18) se definen como:

$$\bar{\zeta}_w = \zeta_w/\psi_c, \quad \Delta\bar{\psi} = \Delta\psi/\psi_c, \quad \Upsilon = \epsilon_r/\mu_{\bar{r}}, \quad \varphi = R_1/t, \quad \bar{\kappa}_i = \kappa_i R_1, \quad \bar{\kappa}_s = \kappa_s t, \tag{3.20}$$

donde  $\bar{\zeta}_w$  es el potencial zeta adimensional, definido como la relación entre el potencial zeta de la pared del microcanal y el potencial de referencia  $\psi_c$ .  $\epsilon_r = \epsilon_s/\epsilon_i$  y  $\mu_{\bar{r}} = \mu_s/\mu_i$  son la relaciones de permitividad y viscosidad de los fluidos envolvente e interno, respectivamente. Los parámetros electrocinéticos  $\bar{\kappa}_i$  y  $\bar{\kappa}_s$  representan la relación del radio del fluido interno a la longitud de Debye formada en la interfase y la relación del espesor del fluido envolvente y la longitud de Debye que se forma en la interfase solido-fluido. Debe tenerse en cuenta que  $\bar{\kappa}_s$  también representa la relación entre el espesor del fluido envolvente y la longitud de Debye que se forma en la interfase fluido-fluido en el lado del dicho fluido. Por otro lado,  $\beta_i$  son paráme-

Tabla 3.1: Los valores de los espesores de la EDL y permitividad se basaron en los utilizados en un estudio previo [1], y el valor de la diferencia del potencial interfacial también se basó en un estudio existente [2].

Parámetro	valor	unidades
Ca	$\sim \! 10^{-4}$	
$R_1$	25	$\mu { m m}$
$R_2$	50	$\mu { m m}$
L	$\sim 10^{-2}$	m
$E_0$	$\sim 10^4$	$\rm Vm^{-1}$
$\zeta_w$	<-25	$\mathrm{mV}$
$\epsilon$	$8.854 \times 10^{-12}$	$\mathrm{Cm}^{-1}\mathrm{V}^{-1}$
$\Delta\psi$	-130-190	$\mathrm{mV}$
$q_{sf}$	0.015	$\mathrm{Cm}^{-2}$
$\lambda_{D,i}$	30.2 - 302	nm

tros geométricos definidos como  $\beta_i = R_1/L$  y  $\beta_s = t/L$ . Además  $Re_j$  corresponde a los números de Reynolds, definidos por  $Re_i = \rho_i u_c R_1/\mu_i$  y  $Re_s = \rho_s u_c t/\mu_s$ . De acuerdo a los valores fisicos que se muestran en la Tabla (3.1)  $Re_j$  y  $\beta_j$  son pequeños ( $Re_j \sim 4 \times 10^{-4}$  y  $\beta_j \sim 2 \times 10^{-2}$ ), por lo que para determinar la solución de las Ecs. (3.15)-(3.18) se puede hacer uso de la *Teoría de la Lubricación* [20]. En el este análisis se hace la suposición que  $Re_j$  es fijo e independiente de  $\beta_j$ , por lo que  $Re_j\beta_j \longrightarrow 0$  conforme  $\beta_j \longrightarrow 0$ . En el límite de la teoría de la lubricación, implica despreciar terminos de  $O(\beta_j)$  y  $O(\beta_j^2)$  en las Ecs. (3.17) y (3.18). De esta manera se propone una solución asintótica para las variables (representadas por  $\overline{\chi}$ ):

$$\overline{\chi} = \overline{\chi}_0 + O\left(\beta_j, \beta_j R e_j\right) + \dots,$$

Por lo tanto, las ecuaciones que gobiernan el campo de flujo, Ec. (3.17) y (3.18), considerando hasta términos de O(1), en los límites de  $\beta_j \longrightarrow 0$  y  $\beta_j Re_j \longrightarrow 0$ , se simplifican a las siguientes

$$0 = \frac{1}{\eta} \frac{d}{d\eta} \left( \eta \frac{d\bar{u}_i}{d\eta} \right) + \bar{\kappa}_i^2 \bar{\psi}_i \quad \text{para} \quad 0 \leqslant \eta \leqslant 1, \tag{3.21}$$

у

$$0 = \frac{d}{dZ} \left[ \left( 1 + \frac{Z}{\varphi} \right) \frac{d\bar{u}_s}{dZ} \right] + \Upsilon \left( 1 + \frac{Z}{\varphi} \right) \bar{\kappa}_s^2 \bar{\psi}_s \quad \text{para} \quad 0 \leqslant Z \leqslant 1.$$
(3.22)

En la Ec. (3.21) y (3.22) se puede notar que el término de la presión ha sido despreciado, esto se debe a que la presión es constante a lo largo del microcapilar  $(\bar{p}_j = cte.)$ , lo anterior ocurre cuando las propiedades físicas no dependen de la temperatura. Así el término  $\partial \bar{p}_j / \partial \chi = 0$  en las ecuaciones (3.17) y (3.18), lo cual nos indica que no hay gradientes de presión a lo largo del microcapilar y por lo tanto el flujo es causado exclusivamente por las fuerzas electrocinéticas.

Sustituyendo las variables adimensionales en las condiciones de frontera (3.4)-(3.7) y (3.10)-(3.13), de la misma manera para los campos eléctricos y de velocidad, se obtiene

$$\frac{d\psi_i \left(\eta = 0\right)}{d\eta} = 0,\tag{3.23}$$

$$\bar{\psi}_i(\eta = 1) - \bar{\psi}_s \left(Z = 0\right) = \Delta \bar{\psi}, \qquad (3.24)$$

$$\frac{d\psi_i(\eta=0)}{d\eta} - \varepsilon_r \varphi \frac{d\psi_s(Z=0)}{dZ} = \varepsilon_r \varphi \bar{Q}_{sf}, \qquad (3.25)$$

$$\bar{\psi}_s \left( Z = 1 \right) = \bar{\zeta}_w, \tag{3.26}$$

$$\frac{d\bar{u}_i\left(\eta=0\right)}{d\eta} = 0,\tag{3.27}$$

$$\bar{u}_i(\eta = 1) = \bar{u}_s(Z = 0),$$
(3.28)

у

$$\bar{u}_s \left( Z = 1 \right) = 0.$$
 (3.29)

En las ecuaciones anteriores, la densidad de carga superficial adimensional se define como  $\bar{Q}_{sf} = tq_{sf}/\epsilon_s\psi_c$ .

### 3.1.2. Balance de esfuerzos normales en la interfase entre dos fluidos inmiscibles

Para simplificar la condición de frontera (3.12) y además garantizar que la interfase del modelo propuesto permanece estable a lo largo del microcanal, es necesario hacer un balance de esfuerzos normales en la interfase entre ambos fluidos inmiscibles, para ello se ha adimensionalizado la Ec. (2.58) y simplificado de la siguiente manera

$$2Ca\left\{\frac{1}{\beta_{i}}\frac{1}{\sqrt{\bar{h}'}}\overline{\tau}_{rz_{i}}\left[\mu_{r}\varphi-1\right]+\overline{\tau}_{zz_{i}}-\overline{\tau}_{zz_{s}}\mu_{r}+\frac{\overline{\tau}_{rr_{i}}}{\bar{h}'}-\frac{\overline{\tau}_{rr_{s}}\mu_{r}}{\bar{h}'}\right\}=\frac{1}{\bar{h}''}\frac{1}{\left[1+\left[\bar{h}'\right]^{2}\right]^{\frac{1}{2}}}{\left[1+\left[\bar{h}'\right]^{2}\right]^{\frac{1}{2}}}-\frac{\left\{1+\left[\bar{h}'\right]^{2}\right\}^{\frac{1}{2}}}{\bar{h}\left(\chi,\ \bar{t}\right)},$$
(3.30)

donde

$$\overline{\tau}_{rz_i} = \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial \eta},\tag{3.31}$$

$$\overline{\tau}_{zz_i} = \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial \chi} - \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \overline{v}_i \right) + \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial \chi} \right), \qquad (3.32)$$

$$\bar{\tau}_{rr_i} = \frac{\partial}{\partial \eta} \bar{v}_i - \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \bar{v}_i \right) + \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial \chi} \right), \qquad (3.33)$$

$$\bar{\tau}_{rr_s} = 2 \left[ \frac{\partial \bar{v}_s}{\partial Z} - \frac{1}{3} \left( \frac{1}{(Z + \varphi)} \frac{\partial}{\partial Z} \left( Z \bar{v}_s + \varphi \bar{v}_s \right) + \frac{\partial \bar{u}_s}{\partial \chi} \right) \right], \tag{3.34}$$

$$\overline{\tau}_{zz_s} = \left[\frac{\partial \overline{u}_s}{\partial \chi} - \frac{1}{3} \left(\frac{1}{(Z+\varphi)} \frac{\partial}{\partial Z} \left(Z\overline{v}_s + \varphi\overline{v}_s\right) + \frac{\partial \overline{u}_s}{\partial \chi}\right)\right].$$
(3.35)

La ecuación (3.30) corresponde a la ecuación de balance de esfuerzos normales adimensionales en la interfase entre dos fluidos inmiscibles, donde el número de capilaridad se define como  $Ca = \epsilon_i E \psi_c / \gamma_T$ , y  $\bar{h}(\chi, \bar{t})$  es una función por determinar que depende de  $\chi$  y del tiempo  $\bar{t}$ , por otro lado  $\bar{h}' = \partial \bar{h}(\chi) / \partial \chi$  y  $\bar{h}'' = \partial^2 \bar{h}(\chi) / \partial \chi^2$ . Sin embargo para el caso en donde el número de capilaridad tiende a cero  $Ca \to 0$ , la ecuación anterior se reduce a

$$\bar{h}\left(\chi,\ \bar{t}\right) = 0. \tag{3.36}$$

La solución de la ecuación (3.30) para casos en donde  $Ca \rightarrow 0$  implica que no hay deformación en la interfase a lo largo del microcapilar Eq. (3.36), por lo que la condición de frotera (2.56) se simplifica a la ecuación (2.57), lo cual justifica el modelo propuesto.

## 3.1.3. Balance de esfuerzos viscosos y eléctricos en la interfase entre dos fluidos inmiscibles

La adimensionalización de la condición de frontera (3.12) corresponde a

$$\bar{h}'\left\{\bar{\tau}_{rz_{i}}-\bar{H}\left[\bar{\tau}_{rr_{i}}-\tau_{zz_{i}}\right]\right\}-\bar{\tau}_{rz_{i}}+\frac{\partial\overline{\psi}_{i}}{\partial\eta} = \bar{h}'\varphi\left\{\bar{\tau}_{rz_{s}}-\bar{H}\left[\bar{\tau}_{rr_{s}}-\bar{\tau}_{zz_{s}}\right]\right\}$$
(3.37)
$$-\varphi\mu_{r}\bar{\tau}_{rz_{s}}+\varphi\epsilon_{r}\frac{\partial\overline{\psi}_{s}}{\partial\lambda}.$$

donde  $\overline{H} = \sqrt{\overline{h'}^2 + 1}/\sqrt{\overline{h'}(\overline{h'}^2 + 1)}$ . La ecuación (3.37) nos define la condición de frontera adimensional correspondiente el balance de esfuerzos viscosos y eléctricos en la interfase de dos fluidos inmiscibles, la cual se puede simplificar para casos en donde la interfase permanece constante a lo largo del microcapilar, esto es para casos donde  $Ca \to 0$ . Atendiendo la condición anterior la Ec. 3.37 se simplifica a

$$\frac{d\bar{u}_i(\eta=1)}{d\eta} - \frac{d\bar{\psi}_i(\eta=1)}{d\eta} = \varphi \left[ \mu_r \frac{d\bar{u}_s(Z=0)}{dZ} - \epsilon_r \frac{d\bar{\psi}_s(Z=0)}{dZ} \right].$$
(3.38)

#### 3.1.4. Solución analítica para el potencial eléctrico

Para determinar la distribución del potencial eléctrico en ambos fluidos, se escriben las ecuaciones (3.15) y (3.16) como:

$$\eta^2 \frac{d^2 \bar{\psi}_i}{d\eta^2} + \eta \frac{d \bar{\psi}_i}{d\eta} - \eta^2 \bar{\kappa}_i^2 \bar{\psi}_i = 0, \qquad (3.39)$$

у

$$u^{2}\frac{d^{2}\bar{\psi}_{s}}{du^{2}} + u\frac{d\bar{\psi}_{s}}{du} - u^{2}\bar{\kappa}_{s}^{2}\bar{\psi}_{s} = 0, \qquad (3.40)$$

donde  $u = Z + \varphi$ . Como se puede observar, las ecuaciones (3.39) y (3.40) son las ecuacuaciones diferenciales de Bessel modificadas [37], cuyas soluciones, después de aplicar las condiciones de frontera (3.23)-(3.26), están dadas por:

$$\bar{\psi}_{i} = \left[A_{1}I_{0}\left(\bar{\kappa}_{s}\varphi\right) + A_{2}K_{0}\left(\bar{\kappa}_{s}\varphi\right) + \Delta\bar{\psi}\right]\frac{I_{0}\left(\bar{\kappa}_{i}\eta\right)}{I_{0}\left(\bar{\kappa}_{i}\right)} \quad \text{sobre} \quad 0 \leqslant \eta \leqslant 1,$$
(3.41)

у

$$\bar{\psi}_{s} = \left[ -A_{2}K_{0}\left(\bar{\kappa}_{s}\left[1+\varphi\right]\right) + \bar{\zeta}_{w}\right] \frac{I_{0}\left[\bar{\kappa}_{s}(\varphi+Z)\right]}{I_{0}\left(\bar{\kappa}_{s}\left(1+\varphi\right)\right)} + \left\{ \frac{\bar{\zeta}_{w}}{I_{0}(\bar{\kappa}_{s}(1+\varphi))}A_{3} - \Delta\bar{\psi}I_{1}\left(\bar{\kappa}_{i}\right) + A_{6}}{A_{4} - \frac{K_{0}(\bar{\kappa}_{s}\left[1+\varphi\right])}{I_{0}(\bar{\kappa}_{s}(1+\varphi))}A_{3} + A_{5}} \right\} K_{0}\left[\bar{\kappa}_{s}(\varphi+Z)\right] \quad \text{en} \quad 0 \leqslant Z \leqslant 1,$$
(3.42)

respectivamente. Aquí,  $I_0$  y  $K_0$  son la función de Bessel modificada de primer y segundo orden [37], respectivamente, y los parámetros  $A_i$  (i = 1, ...6) están definidos como:

$$A_1 = \frac{-A_2 K_0 \left(\bar{\kappa}_s \left[1+\varphi\right]\right) + \bar{\zeta}_w}{I_0 \left(\bar{\kappa}_s \left(1+\varphi\right)\right)},\tag{3.43}$$

$$A_{2} = \frac{\frac{\zeta_{w}}{I_{0}(\bar{\kappa}_{s}(1+\varphi))}A_{3} - \Delta\bar{\psi}I_{1}(\bar{\kappa}_{i}) + A_{6}}{A_{4} - \frac{K_{0}(\bar{\kappa}_{s}[1+\varphi])}{I_{0}(\bar{\kappa}_{s}(1+\varphi))}A_{3} + A_{5}},$$
(3.44)

$$A_{3} = \left[-I_{0}\left(\bar{\kappa}_{s}\varphi\right)I_{1}\left(\bar{\kappa}_{i}\right) + \varepsilon_{r}\varphi I_{1}\left(\bar{\kappa}_{i}\varphi\right)I_{0}\left(\bar{\kappa}_{i}\right)\right],\tag{3.45}$$

$$A_4 = K_0 \left( \bar{\kappa}_s \varphi \right) I_1 \left( \bar{\kappa}_i \right), \tag{3.46}$$

$$A_5 = \varepsilon_r \varphi K_1 \left( \bar{\kappa}_i \varphi \right) I_0 \left( \bar{\kappa}_i \right), \qquad (3.47)$$

$$A_6 = \frac{\varepsilon_r \varphi Q_{sf} I_0\left(\bar{\kappa}_i\right)}{\bar{\kappa}_i}.$$
(3.48)

En las expresiones anteriores,  $I_1$  es la función de Bessel modificada de orden 1 [37]. Por lo tanto, usando las ecuaciones (3.41) y (3.42), la densidad de carga neta volumétrica local para el fluido interno y envolvente es dado por:

$$\bar{\rho_{f_i}} = \bar{\kappa}_i^2 \left[ A_1 I_0 \left( \bar{\kappa}_s \varphi \right) + A_2 K_0 \left( \bar{\kappa}_s \varphi \right) + \Delta \bar{\psi} \right] \frac{I_0 \left( \bar{\kappa}_i \eta \right)}{I_0 \left( \bar{\kappa}_i \right)}, \tag{3.49}$$

у

$$\bar{\rho_{f_s}} = A_1 \bar{\kappa}_s^2 I_0 \left[ \bar{\kappa}_s \left( \varphi + Z \right) \right] + A_2 \bar{\kappa}_s^2 K_0 \left[ \bar{\kappa}_s \left( \varphi + Z \right) \right], \tag{3.50}$$

respectivamente.

#### 3.1.5. Campo de velocidad

1

Integrando las ecuaciones (3.21) y (3.22), ambas con respecto a  $\eta$  y Z, respectivamente, y aplicando las condiciones de frontera (3.27)-(3.29), se puede demostrar que los perfiles de velocidad de los fluidos interno y envolvente son

$$\bar{u}_{i} = -\left[A_{1}I_{0}\left(\bar{\kappa}_{s}\varphi\right) + A_{2}K_{0}\left(\bar{\kappa}_{s}\varphi\right) + \Delta\bar{\psi}\right]\frac{I_{0}\left(\bar{\kappa}_{i}\eta\right)}{I_{0}\left(\bar{\kappa}_{i}\right)} + \varrho_{1} \quad \text{sobre} \quad 0 \leqslant \eta \leqslant 1, \qquad (3.51)$$

у

$$\bar{u}_{s} = -\frac{\Upsilon}{\varphi} \left\{ \varphi \left[ A_{1}I_{0} \left( \bar{\kappa}_{s}(\varphi + Z) \right) + A_{2}K_{0} \left( \bar{\kappa}_{s}(\varphi + Z) \right) \right] \right\}$$
$$- \left[ \varphi \ln \left( Z + \varphi \right) \right]^{2} \left( 1 - \frac{A_{1}\bar{\kappa}_{s}I_{1} \left[ \bar{\kappa}_{s}(\varphi + Z) \right] - A_{2}\bar{\kappa}_{s}K_{1} \left[ \bar{\kappa}_{s}(\varphi + Z) \right] \right) \right\}$$
$$+ \frac{\Upsilon}{\left( 1 - \frac{1}{\varphi\bar{\kappa}_{s}} \right) \left( \frac{Z}{\varphi^{2}} + \frac{1}{\varphi} \right)} \left\{ A_{2}K_{0} \left[ \bar{\kappa}_{s}(\varphi + Z) \right] - A_{1}I_{0} \left[ \bar{\kappa}_{s}(\varphi + Z) \right] \right\}$$
$$+ \varphi \varrho_{2} \ln \left( \frac{Z}{\varphi} + 1 \right) + \varrho_{3} \quad \text{en la región} \quad 0 \leqslant Z \leqslant 1, \qquad (3.52)$$

respectivamente. En las ecuaciones anteriores,  $K_1$  es la función de Bessel modificada de orden 1. Los parámetros involucrados en las ecuaciones (3.51) y (3.52) se definen como:

$$\varrho_{1} = -\Upsilon \Pi_{4} + \Upsilon \varphi \left[ \ln \left( \varphi \right) \right]^{2} \left( 1 - \frac{\Pi_{6}}{2} \right) \\
+ \frac{\varphi \Upsilon \Pi_{5}}{\left( 1 - \frac{1}{\varphi \bar{\kappa}_{s}} \right)} + \varrho_{3} + \left\{ A_{1} I_{0} \left( \bar{\kappa}_{s} \varphi \right) + A_{2} K_{0} \left( \bar{\kappa}_{s} \varphi \right) + \Delta \bar{\psi} \right\},$$
(3.53)

$$\varrho_2 = \Upsilon \left\{ \Pi_6 \left[ 1 - \ln \left( \varphi \right) \right] - \frac{2\Pi_4}{\varphi} \right\} + \frac{\epsilon_r \Pi_6}{\mu_{\bar{r}}}$$
(3.54)

$$-\frac{2}{\mu_{\bar{r}}\varphi}\left\{\frac{A_1I_0\left(\bar{\kappa}_2\varphi\right) + A_2K_0\left(\bar{\kappa}_s\varphi\right) + \Delta\psi}{I_0\left(\bar{\kappa}_i\right)}\right\}\bar{\kappa}_iI_1\left(\bar{\kappa}_i\right),\tag{3.55}$$

у

$$\varrho_3 = \Upsilon \Pi_1 - \Upsilon \varphi \left[ \ln \left( 1 + \varphi \right) \right]^2 \left( 1 - \frac{\Pi_3}{2} \right) - \frac{\varphi \Upsilon \Pi_2}{\left( 1 - \frac{1}{\varphi \bar{\kappa}_s} \right) \left( \frac{1}{\varphi} + 1 \right)} - \varrho_2 \ln \left( 1 + \varphi \right), \quad (3.56)$$

donde

$$\Pi_{1} = A_{1}I_{0}\bar{\kappa}_{s}(1+\varphi) + A_{2}K_{0}\bar{\kappa}_{s}(1+\varphi), \qquad (3.57)$$

$$\Pi_{2} = A_{2}K_{0}\left[\bar{\kappa}_{s}\left(1+\varphi\right)\right] - A_{1}I_{0}\left[\bar{\kappa}_{s}\left(1+\varphi\right)\right], \qquad (3.58)$$

$$\Pi_3 = A_1 \bar{\kappa}_s I_1 \left[ \bar{\kappa}_s \left( 1 + \varphi \right) \right] - A_2 \bar{\kappa}_s K_1 \left[ \bar{\kappa}_s \left( 1 + \varphi \right) \right], \qquad (3.59)$$

$$\Pi_4 = A_1 I_0 \left( \bar{\kappa}_s \varphi \right) + A_2 K_0 \left( \bar{\kappa}_s \varphi \right), \qquad (3.60)$$

$$\Pi_5 = A_2 K_0 \left( \bar{\kappa}_s \varphi \right) - A_1 I_0 \left( \bar{\kappa}_s \varphi \right), \quad \mathbf{y}$$
(3.61)

$$\Pi_6 = A_1 \bar{\kappa}_s I_1 \left( \bar{\kappa}_s \varphi \right) - A_2 \bar{\kappa}_s K_1 \left( \bar{\kappa}_s \varphi \right).$$
(3.62)

El flujo volumétrico adimensional del fluido interno  $(\bar{Q}_i)$  y envolvente  $(\bar{Q}_s)$  se pueden obtener integrando los perfiles de velocidad dado por las ecuaciones (3.51) y (3.52), como sigue

$$\bar{Q}_i = \int_0^1 2\bar{u}_i \eta d\eta, \qquad (3.63)$$

у

$$\bar{Q}_s = \frac{2}{\varphi} \int_0^1 \bar{u}_s \left( 1 + \frac{Z}{\varphi} \right) dZ, \qquad (3.64)$$

Aquí,  $\bar{Q}_i = Q_i/Q_c$  y  $\bar{Q}_s = Q_s/Q_c$ , donde  $Q_i$  y  $Q_s$  representan el flujo voumétrico dimensional para el fluido interno y envolvente, respectivamente.  $Q_c = \pi R_1^2 u_c$  es el flujo volumétrico característico.

Realizando las integrales definidas en las ecuaciones (3.63) y (3.64), se obtiene el flujo volumétrico del fluido interno como

$$\bar{Q}_i = -2 \left[ \frac{A_1 I_0 \left( \bar{\kappa}_s \varphi \right) + A_2 K_0 \left( \bar{\kappa}_s \varphi \right) + \Delta \bar{\psi}}{I_0 \left( \bar{\kappa}_i \right)} \right] \left[ \frac{I_1 (\bar{\kappa}_i)}{\bar{\kappa}_i} + \varrho_1 \right],$$
(3.65)

y para el fluido envolvente, el flujo volumétrico adimensional  $\bar{Q}_s$  se ha determinado mediante la integración numérica de la ecuación (3.64), mediante el método del trapecio [38].

El análisis de resultados de esta sección se presentan en el capitulo de resultados (5.1).

# Capítulo 4

# Efectos eléctricos interfaciales en un microcapilar con dos fluidos inmiscibles: fluido newtoniano - no newtoniano

# 4.1. Definición del problema

La figura 4.1 presenta el esquema del modelo físico analizado en esta sección. Se considera un microcapilar, con longitud L que es considerablemente mayor que su radio interno  $R_2$ , lleno con dos fluidos inmiscibles con un arreglo anular. Se adopta un sistema de coordenadas cilíndrico (r, z), y el origen se ubica en el extremo izquierdo del capilar. El fluido interno (denotado por i), cuyo radio es  $R_1$ , es un electrolito simétrico con comportamiento newtoniano, y el fluido no conductor que lo rodea (denotado por s) obedece al modelo reológico del ley de potencias. Una EDL delgada (con espesor dado por la longitud de Debye,  $\kappa^{-1}$ ) se forma en la interfase líquido-líquido en el lado del fluido conductor. El flujo de fluido interno es conducido por una fuerza electroosmótica debido a un campo eléctrico externo aplicado  $E_0 = \phi_0/L$ , donde  $\phi_0$  es el potencial eléctrico impuesto en la entrada del capilar en z = 0. El espesor de la pared capilar se denomina  $t_w = R_3 - R_2$ , donde  $R_3$  es el radio externo del capilar. Los extremos capilares están soportados por dos depósitos que se encuentran a temperatura  $T_0$  y una presión  $p_0$ . Adicionalmente, la superficie externa del capilar está en contacto con los alrededores; cuya temperatura es también  $T_0$ , y su coeficiente de transferencia de calor convectivo es  $h_{\infty}$ .

También se hacen las siguientes suposiciones: (i) la viscosidad y la conductividad eléctrica de la solución electrolítica, así como el índice de consistencia del fluido no newtoniano, son funciones de la temperatura, mientras que las conductividades térmicas de ambos fluidos son constantes debido a que esta propiedad es muy poco sensible a las variaciones con la temperatura [39,40]. En este sentido, a diferencia del análisis hecho en el capítulo anterior, se induce un gradiente de presión debido a que las propiedades dependen de la temperatura y los perfiles de velocidad se verán modificados a lo largo del microcapilar. Dicha presión inducida es lo que hará que se satisfaga la ecuación de continuidad o conservación de la masa. (ii) el radio  $R_1$  del capilar es mucho mayor que la longitud de Debye,  $\kappa^{-1}$ ; y (iii) la interfase entre los dos fluidos está bien definida y estable, es decir, el espesor de la película líquida  $t = R_2 - R_1$  es constante a lo largo del microcapilar.

Considerando lo mencionado previamente, y tomando en consideración las ecuaciones de gobierno se pueden describir como se muestra en la siguiente sección



Figura 4.1: Esquema del flujo electroosmótico de dos fluidos inmiscibles en un microcapilar

#### 4.1.1. Para el fluido conductor

Las ecuaciones de gobierno que describen la hidrodinámica, la temperatura y los campos eléctricos en el fluido conductor son dadas por las ecuaciones de conservación de continuidad, momento, energía y potencial eléctrico, dadas por conservación de la carga

$$\frac{1}{r}\frac{\partial\left(rv_{i}\right)}{\partial r} + \frac{\partial u_{i}}{\partial z} = 0, \qquad (4.1)$$

$$\rho_i \left( v_i \frac{\partial u_i}{\partial r} + u_i \frac{\partial u_i}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p_i}{\partial z} - \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \tau_{rz} + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{zz} \right) + \rho_{f,i} E_z, \tag{4.2}$$

$$\rho_i C_{p,i} \left( u_i \frac{\partial T_i}{\partial z} \right) = k_i \left[ \frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T_i}{\partial r} \right) \right] + \sigma(T_i) E_z^2, \tag{4.3}$$

у

$$\frac{d}{dz}\left[\sigma(T_i)\frac{d\phi_i}{dz}\right] = 0.$$
(4.4)

En la Ec. (4.2), los esfuerzos cortantes están definidos como:

$$\tau_{rz} = -\mu_i \left( T_i \right) \left( \frac{\partial u_i}{\partial r} + \frac{\partial v_i}{\partial z} \right), \quad \tau_{zz} = -\mu_i \left( T_i \right) \left( 2 \frac{\partial u_i}{\partial z} \right), \tag{4.5}$$

En las ecuaciones anteriores,  $v_i$  y  $u_i$  son los componentes de velocidad en dirección ry z, respectivamente;  $p_i$  y  $T_i$  son los campos de presión y temperatura, respectivamente; y el campo eléctrico a lo largo del capilar se define como  $E_z = -d\phi_i/dz$ , donde  $\phi_i$  es el potencial eléctrico externo. La conductividad eléctrica y la viscosidad del fluido conductor son dependientes de la temperatura y se definen como  $\sigma(T_i) = \sigma_0 [1 + B_{\sigma}(T_i - T_0)] [24,41]$ y  $\mu(T_i) = \mu_0 \exp(B_{\mu}/T_i)$  [41,42], respectivamente. Aquí,  $\sigma_0$  y  $\mu_0$  son la conductividad eléctrica y la viscosidad evaluadas en una temperatura de referencia  $T_0$ , y  $B_{\sigma}$  y  $B_{\mu}$  son constantes que miden la sensibilidad de la viscosidad y la conductividad eléctrica con la temperatura.  $k_i$ ,  $\rho_i$  y  $C_{p,i}$  son la conductividad térmica, la densidad de masa y el calor específico, respectivamente. Finalmente el término de generación de calor,  $\sigma(T_i)E_z^2$  de la Eq. (4.3), es el que origina el calentamiento Joule.

En la ecuación (4.2), la densidad de carga,  $\rho_f$ , se obtiene a partir de la ecuación de Poisson-Boltzmann. Para microcanales muy largos y asumiendo que el potencial zeta en la interfase líquido-líquido es pequeño, es decir,  $\zeta \ll 25$  mV, de tal forma que se puede usar la aproximación de Debye-Hückel. Esta ecuación puede escribirse como

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\psi}{dr}\right) = -\frac{\rho_f}{\epsilon}.$$
(4.6)

Al considerar que  $\rho_f = -\epsilon \kappa^2 \psi$  y que las condiciones de frontera de la ecuación (4.6) es  $\psi(r = R_1) = \zeta \ y \ d\psi/dr = 0$  en r = 0, la densidad de carga se obtiene como  $\rho_f = -\epsilon \kappa^2 \zeta I_0(\kappa r)/I_0(\kappa R_1)$  [24]. Aquí,  $\psi$  es el potencial eléctrico dentro de la longitud de Debye,  $\epsilon$  denota la permitividad dieléctrica del fluido conductor,  $I_0$  es la función de Bessel modificada en el orden cero [43], y  $\kappa$  es la inversa de la longitud de Debye, definido como  $\kappa = \left(2e^2 z^2 n_{\infty}/\epsilon k_B T_0\right)^{-1/2}$ , donde  $e, n_{\infty}, z, k_B \ y \ T_0$  son la magnitud de carga elemental sobre un electrón, la concentración de iones, la valencia, la constante de Boltzmann y una temperatura de referencia absoluta  $T_0$ , respectivamente.

#### 4.1.2. Para el fluido no conductor

Las ecuaciones de gobierno en la región del fluido no conductor son: la ecuación de continuidad, cantidad de movimiento y energía, dadas por:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial\left(rv_{s}\right)}{\partial r} + \frac{\partial u_{s}}{\partial z} = 0, \qquad (4.7)$$

$$\rho\left(v_s\frac{\partial u_s}{\partial r} + u_s\frac{\partial u_s}{\partial z}\right) = -\frac{\partial p}{\partial z} - \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\tau_{rzs}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\tau_{zzs}\right)\right)$$
(4.8)

У

$$\rho_s C_{p,s} \left( u_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) = k_s \left[ \frac{\partial^2 T_s}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) \right].$$
(4.9)

donde los esfuerzos cortantes

$$\tau_{rzs} = m \left( -\frac{\partial u_s}{\partial r} \right)^n \tag{4.10}$$

$$\tau_{zz_s} = -m \left(\frac{\partial u_s}{\partial z}\right)^n \tag{4.11}$$

En las ecuaciones previas,  $v_s$ ,  $u_s$ ,  $p_s$  y  $T_s$  son las componentes de velocidad en la dirección r y z, el campo de presión y temperatura, respectivamente.  $m(T_s) = m_0 \exp \left[-a (T_s - T_0)\right]$ representa el índice de consistencia para el fluido no conductor [29], con  $m_0$  representando el índice de consistencia evaluado a una temperatura de referencia  $T_0$ , y a es un parámetro relacionado con la sensibilidad a las variaciones de temperatura del índice de consistencia.  $k_s$ ,  $\rho_s$  y  $C_{p,s}$  son la conductividad térmica, la densidad de masa y el calor específico del fluido no conductor, respectivamente, y n es el índice de comportamiento de flujo. Se observa que en las ecuaciones de energía, (4.3) y (4.9), los términos convectivos en la dirección radial se pueden despreciar, como lo demostró Sanchéz et al. [21].

#### Condiciones de frontera

Las condiciones de frontera de las ecuaciones gobernantes (4.1)-(4.9) son como sigue:

 en la línea central del capilar, r = 0, se aplican las condiciones de frontera de simetría para la velocidad y la temperatura:

$$v_i = 0, \quad \frac{\partial u_i}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T_i}{\partial r} = 0.$$
 (4.12)

• Las condiciones de en la interfase entre ambos fluidos (en  $r = R_1$ ) son:

$$u_i = u_s, \quad v_i = v_s = 0,$$
 (4.13)

$$\tau_{rz,i} - \tau_{rz,s} = \sigma_s E_z, \tag{4.14}$$

$$T_i = T_s, \quad k_s \frac{\partial T_s}{\partial r} = k_i \frac{\partial T_i}{\partial r}.$$
 (4.15)

En la ecuación (4.13), la primera y segunda condiciones corresponden a la continuidad de la velocidad y la impermeabilidad entre ambos fluidos, respectivamente. La ecuación (4.14) representa el balance total de esfuerzos, que incluye esfuerzos viscosos y de Maxwell [44]. En la ecuación (4.14),  $\tau_{rz,i} = \mu(T_i) (\partial u_i / \partial r)$  y  $\tau_{rz,s} = m(T_s) (-\partial u_s / \partial r)^n$ . Adicionalmente  $\sigma_s = -\epsilon \kappa \zeta I_1(\kappa R_1) / I_0(\kappa R_1)$  es la densidad de carga superficial en la interfase [24],  $I_0$  e  $I_1$  son las funciones de Bessel modificadas de orden cero y uno, respectivamente [43]. Además, la continuidad de las temperaturas y los flujos de calor están representados por la Ec. (4.15), lo que define un problema de transferencia de calor conjugado entre los dos fluidos.

• En la superficie interior del capilar  $(r = R_2)$ , las condiciones de frontera son:

$$u_s = v_s = 0, \quad \frac{\partial T_s}{\partial r} = -\frac{h_{eq}}{k_s} \left( T_s - T_0 \right). \tag{4.16}$$

Las dos primeras condiciones de frontera en la Eq. (4.16) son las condiciones de no deslizamiento e impermeabilidad en la superficie interna del capilar; la última representa el enfriamiento convectivo en la superficie externa del capilar, donde  $h_{eq}$ es el coeficiente de transferencia de calor equivalente dado por

$$h_{eq} = R_2^{-1} \left[ \frac{1}{k_w} \ln\left(\frac{R_3}{R_2}\right) + \frac{1}{h_\infty R_3} \right]^{-1}.$$
 (4.17)

Aquí,  $k_w$  es la conductividad térmica de la pared del microcanal.

• En ambos extremos del capilar (z = 0, L):

$$p_i = p_s = p_0, \quad T_i = T_s = T_0,$$
(4.18)

у

$$\phi_i (z=0) = \phi_0, \quad \phi_i (z=L) = 0.$$
 (4.19)

33

Finalmente, ambos extremos del capilar están a la misma presión  $p_0$  y la misma temperatura  $T_0$ , representado por la Eq. (4.18); esta última condición nos indica que la temperatura en los extremos del capilar es igual a la temperatura de los depósitos, tal como es usado por Xuan et al. [19]. El potencial eléctrico que se aplica en la entrada del capilar está representado por  $\phi = \phi_0$ , y  $\phi = 0$  denota que la salida capilar está puesta a tierra.

#### 4.1.3. Ecuaciones adimensionales

Para analizar este EOF y debido a que hay muchos parámetros físicos involucrados en el análisis, primero se adimensionalizan las ecuaciones de gobierno (4.1)-(4.9), junto con las condiciones de frontera (4.12)-(4.19), introduciendo las siguientes variables adimensionales:

$$Z = \frac{r - R_1}{t}, \quad \chi = \frac{z}{L} \quad \eta = \frac{r}{R_1}, \quad \bar{u}_i = \frac{u_i}{u_c}, \quad \bar{u}_s = \frac{u_s}{u_c}, \\ \bar{v}_i = \frac{v_i L}{R_1 u_c}, \quad \bar{v}_s = \frac{v_s L}{t u_c}, \quad \bar{p}_i = \frac{p_i - p_0}{\Delta p_{c_i}}, \quad \bar{p}_s = \frac{p_s - p_0}{\Delta p_{c_s}}, \\ \theta_i = \frac{T_{i,s} - T_0}{\Delta T_c}, \quad \theta_s = \frac{T_s - T_0}{\Delta T_c}, \quad \bar{\phi} = \frac{\phi}{\phi_0}.$$
(4.20)

Aquí,  $u_c = \epsilon E_0 \psi_c / \mu_0$  representa la velocidad de Helmholtz-Smoluchowski y se elige para ser la velocidad característica para ambos fluidos, y se evalúa a la temperatura de referencia  $T_0$ .  $\psi_c = k_B T / ze$  denota el potencial térmico.  $\Delta T_c = \sigma_0 E_0^2 L R_1 / k_i$ ,  $\Delta p_{c_i} = \mu_0 u_c L / R_1^2$ y  $\Delta p_{c_s} = L m_0 u_c^n / t^{1+n}$  representan el incremento de temperatura característica y la caída de presión característica en el sistema, respectivamente. Por lo tanto, las versiones adimensionales de las ecuaciones gobernantes, Eq. (4.1)-(4.4) y Eq. (4.7)-(4.9), son como sigue:

• para el fluido conductor,

$$\frac{1}{\eta}\frac{\partial}{\partial\eta}(\eta\bar{v}_i) + \frac{\partial\bar{u}_i}{\partial\chi} = 0, \qquad (4.21)$$

$$Re_{i}\beta_{i}\left(\overline{v}_{i}\frac{\partial\overline{u}_{i}}{\partial\eta}+\overline{u}_{i}\frac{\partial\overline{u}_{i}}{\partial\chi}\right) = -\frac{\partial\overline{p}_{i}}{\partial\chi}+\frac{1}{\mu_{i}(T_{i})\eta}\frac{\partial}{\partial\eta}\left[\mu_{i}(T_{i})\eta\overline{\tau}_{rz_{i}}\right]$$

$$+\frac{2}{\mu_{i}(T_{i})}\beta_{i}^{2}\frac{\partial}{\partial\chi}\left[\mu_{i}(T_{i})\overline{\tau}_{zz_{i}}\right]-\bar{\kappa}^{2}\frac{I_{0}(\bar{\kappa}\eta)}{I_{0}(\bar{\kappa})}\frac{\partial\overline{\phi}}{\partial\chi},$$

$$(4.22)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial \chi^2} - \frac{P e_i \bar{u}_i}{\beta_i} \frac{\partial \theta_i}{\partial \chi} + \frac{1}{\beta_i^2} \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta} \right) + \left[ 1 + \gamma_\sigma \theta_i \right] \left( \frac{d\bar{\phi}_i}{d\chi} \right)^2 = 0, \tag{4.23}$$

$$\frac{d}{d\chi} \left[ (1 + \gamma_{\sigma} \theta_i) \frac{d\bar{\phi}_i}{d\chi} \right] = 0; \qquad (4.24)$$

• y para el fluido no conductor,

$$\frac{1}{(1+\xi Z)}\frac{\partial}{\partial Z}\left[\left(1+\xi Z\right)\bar{v}_{s}\right] + \frac{\partial\bar{u}_{s}}{\partial\chi} = 0, \qquad (4.25)$$

$$Re_{s}\beta_{s}\left(\overline{v}_{s}\frac{\partial\overline{u}_{s}}{\partial Z}+\overline{u}_{s}\frac{\partial\overline{u}_{s}}{\partial\chi}\right) = -\frac{\partial}{\partial\chi}\overline{p}_{s}+\beta_{s}\frac{t^{n+1}}{L^{n}}\frac{\partial}{\partial\chi}\left(\frac{\partial\overline{u}_{s}}{\partial\chi}\right)^{n}\left[1-\gamma_{\mu}\Gamma_{a}\overline{\theta}_{s}\right] \qquad (4.26)$$
$$-\frac{1}{(Z\xi+1)}\frac{\partial}{\partial Z}\left[(Z\xi+1)\left[1-\gamma_{\mu}\Gamma_{a}\overline{\theta}_{s}\right]\left[-\frac{\partial}{\partial Z}\overline{u}_{s}\right]^{n}\right]$$
$$\frac{\partial^{2}\theta_{s}}{\partial Z} = -\frac{Pe_{s}\overline{u}_{s}}{\partial\theta_{s}}\frac{\partial\theta_{s}}{\partial\theta_{s}} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$$

$$\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial \chi^2} - \frac{P e_s \bar{u}_s}{\beta_s} \frac{\partial \theta_s}{\partial \chi} + \frac{1}{\beta_s^2} \frac{1}{(1+\xi Z)} \frac{\partial}{\partial Z} \left[ (1+\xi Z) \frac{\partial \theta_s}{\partial Z} \right] = 0, \qquad (4.27)$$

donde:

$$\overline{\tau}_{rz_i} = \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial \eta}, \ \overline{\tau}_{zz_i} = \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial \chi} - \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \eta \overline{v}_i \right) + \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial \chi} \right).$$

En las ecuaciones (4.21)-(4.27),  $\bar{\kappa} = \kappa R_1$ ,  $\gamma_{\mu} = B_{\mu} \triangle T_c/T_0^2$ ,  $\gamma_{\sigma} = B_{\sigma} \triangle T_c$ , y  $\gamma_a = a \triangle T_c$ . Los otros parámetros adimensionales se definen como  $\beta_i = R_1/L$ ,  $\beta_s = t/L$ , y  $\xi = t/R_1$ .  $Pe_i = u_c R_1/\alpha_i$  y  $Pe_s = u_c t/\alpha_s$  son los números de Péclet para los fluidos interno y envolvente, respectivamente, con  $\alpha_{i,s} = k_{i,s}/\rho_{i,s}C_{p,i,s}$ .

Tabla 4.1: Parámetros físicos y geométricos usados para estimar los parámetros adimensionales utilizados en el presente análisis.

Parámetro	valor	unidades
a	$< 10^{-1}$	$K^{-1}$
$B_{\mu}$	1713	Κ
$B_{\sigma}$	$\sim \! 10^{-2}$	$\mathrm{K}^{-1}$
Ca	$\sim 10^{-4}$	
$E_0$	$\sim 10^4$	${\rm Vm^{-1}}$
$h_{eq}$	100	$\mathrm{Wm^{-2}K^{-1}}$
$k_i$	0.609	$\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$
$k_s$	0.145	$\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$
$k_w$	1.5	$\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$
L	$\sim 10^{-3}  10^{-2}$	m
$m_0$	$\sim 10^{-3}$	$\mathrm{Nm}^{-2}\mathrm{s}^n$
n	0.5 - 2	
$R_1$	50	$\mu { m m}$
$R_2$	50	$\mu { m m}$
$T_0$	298	Κ
$lpha_i$	$3.96 \times 10^{-6}$	$\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$
$lpha_s$	$872 \times 10^{-6}$	$\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$
$\zeta$	<-25	$\mathrm{mV}$
$\mu_0$	$\sim 10^{-3}$	$\rm Nm^{-2}s$
$\epsilon$	$7.08 \times 10^{-10}$	$\mathrm{Cm}^{-1}\mathrm{V}^{-1}$
$\sigma_0$	$\sim 10^{-2}  10^{-1}$	$\mathrm{Sm}^{-1}$

Por otro lado, los números de Reynolds están dados por  $Re_i = \rho_i u_c R_i / \mu_0$  y  $Re_s = \rho_s t^n u_c^{2-n} / m_0$ . De igual forma que en la sección (3.1.1), para los valores físicos mostrados en la Tabla (4.1) ( $Re_i \sim 4 \times 10^{-4}$ ,  $Re_s \sim 3 \times 10^{-7}$  y  $\beta_j \sim 2 \times 10^{-2}$ ), así  $\beta_j \longrightarrow 0$  y  $\beta_j Re_j \longrightarrow 0$ , por lo que las ecuaciones que gobiernan el campo de flujo (Ec. 4.22 y 4.26) hasta términos de orden cero en el límite de la teoría de la lubricación, se simplifican a:

$$\frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \left( 1 - \gamma_{\mu} \ \theta_{i} \right) \eta \frac{\partial \bar{u}_{i}}{\partial \eta} \right] - \bar{\kappa}^{2} \frac{I_{0} \left( \bar{\kappa} \eta \right)}{I_{0} \left( \bar{\kappa} \right)} \frac{d \bar{\phi}_{i}}{d \chi} - \frac{d \bar{p}_{i}}{d \chi} = 0, \tag{4.28}$$

$$-\frac{\partial}{\partial Z}\left[\left(1+\xi Z\right)\left(1-\gamma_a\theta_s\right)\left(-\frac{\partial\bar{u}_s}{\partial Z}\right)^n\right] - \frac{d\bar{p}_s}{d\chi}\left(1+\xi Z\right) = 0,\tag{4.29}$$

Las condiciones de frontera adimensionales, correspondientes a las ecuaciones (4.21)-(4.29), son como sigue:

• en el eje axial del capilar  $(\eta = 0)$ :

$$\bar{v}_i = 0, \quad \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta} = 0.$$
 (4.30)

• En la interfase entre ambos fluidos:

$$\bar{u}_i|_{\eta=1} = \bar{u}_s|_{Z=0}, \quad \bar{v}_i|_{\eta=1} = \bar{v}_s|_{Z=0} = 0,$$
(4.31)

$$-\left(1-\gamma_{\mu}\theta_{i}\right)\frac{\partial\bar{u}_{i}}{\partial\eta}\Big|_{\eta=1}-\alpha\left(1-\gamma_{a}\theta_{s}\right)\left(-\frac{\partial\bar{u}_{s}}{\partial Z}\right)^{n}\Big|_{Z=0}=\\\bar{\kappa}\frac{I_{1}\left(\bar{\kappa}\right)}{I_{0}\left(\bar{\kappa}\right)}\frac{d\bar{\phi}_{i}}{d\chi},$$
(4.32)

$$\theta_i|_{\eta=1} = \theta_s|_{Z=0}, \quad \bar{\alpha} \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta}\Big|_{\eta=1} = \frac{\partial \theta_s}{\partial Z}\Big|_{Z=0}.$$
(4.33)

Aquí,  $\alpha = \mu_r R_1 u_c^{n-1}/t^n$ , con  $\mu_r = m_0/\mu_0$ .  $\bar{\alpha} = k_r \xi$  denota un parámetro de transferencia de calor conjugado,  $k_r = k_i/k_s$ .

• En la superficie interior del capilar (Z = 1):

$$\bar{u}_s = \bar{v}_s = 0, \quad \frac{\partial \theta_s}{\partial Z} = k_T \theta_s,$$
(4.34)

donde  $k_T = h_{eq}t/k_s$  representa un número de Biot equivalente.

• En ambos extremos del capilar ( $\chi = 0, 1$ ):

$$\bar{p}_{i,s} = 0, \quad \theta_{i,s} = 0,$$
(4.35)

у

$$\bar{\phi}_i (\chi = 0) = 1 \text{ and } \bar{\phi}_i (\chi = 1) = 0.$$
 (4.36)

#### Ecuaciones de energía simplificadas

Las ecuaciones de energía para los fluidos interno y envolvente, dadas por las ecuaciones (4.23) y (4.27), pueden simplificarse basándose en la siguiente discusión. En EOFs típicos, la variación de temperatura sobre r es considerablemente menor que en la dirección axial [41]; por lo tanto, en una primera aproximación, la temperatura para ambos fluidos es sólo una función de la coordenada z. Así, en forma adimensional, tenemos  $\theta_{i,s} \approx \theta_{i,s}(\chi)$ . Por lo tanto, es posible reemplazar la temperatura local en ambos fluidos por un promedio de la temperatura en dirección transversal. Por lo tanto, promediando cada término en la dirección radial de las ecuaciones de energía para los fluidos interno y envolvente y utilizando las condiciones de frontera que definen el problema de transferencia de calor conjugado, concretamente, la segunda condición de frontera de las ecuaciones (4.33) y (4.34), se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\frac{d^2\theta_i}{d\chi^2} - \frac{Pe_i\langle \bar{u}_i \rangle}{\beta_i} \frac{d\theta_i}{d\chi} + \frac{2}{\beta_i^2} \left. \frac{\partial\theta_i}{\partial\eta} \right|_{\eta=1} + \frac{1}{\beta_i} \left( \frac{d\bar{\phi}_i}{d\chi} \right)^2 = 0, \tag{4.37}$$

у

$$\frac{d^2\theta_s}{d\chi^2} - \frac{Pe_s \langle \bar{u}_s \rangle}{\beta_s} \frac{d\theta_s}{d\chi} - \frac{2}{\beta_s^2 (1+R_r)} \left[ (1+\xi) k_T \theta_s + \bar{\alpha} \left. \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} \right] = 0, \qquad (4.38)$$

Aquí,  $R_r = R_2/R_1$ , y  $(\partial \theta_i/\partial \eta)_{\eta=1}$  es el gradiente de temperatura adimensional desconocido en la interfase entre ambos fluidos, que se determina en el apéndice A.1.  $\langle \bar{u}_i \rangle$  y  $\langle \bar{u}_s \rangle$ representan velocidades promedio, que se definen como

$$\langle \bar{u}_i(\chi) \rangle = 2 \int_0^1 \bar{u}_i \eta d\eta, \qquad (4.39)$$

у

$$\langle \bar{u}_s(\chi) \rangle = \frac{2}{1+R_r} \int_0^1 \bar{u}_s(1+\xi Z) \, dZ.$$
 (4.40)

# 4.2. Solución asintótica en el límite de $\gamma_{\mu} \ll 1$

Para resolver el sistema acoplado de las ecuaciones de gobierno formuladas en la sección anterior, se usa la técnica de perturbación regular [45]. Las ecuaciones de gobierno (4.21)-(4.36) dependen de diversos parámetros adimensionales, tales como  $\gamma_{\mu}$ ,  $\gamma_{\sigma}$  y  $\gamma_{a}$ . Todos estos parámetros se definen en términos del incremento de temperatura característica  $\Delta T_c$ , que permite que estos parámetros se expresen en términos de un solo parámetro. Bajo esta condición, podemos decir que  $\gamma_{\sigma} = \Gamma_{\sigma} \gamma_{\mu}$  y  $\gamma_{a} = \Gamma_{a} \gamma_{\mu}$ , con  $\Gamma_{\sigma} = B_{\sigma} T_{0}^{2}/B_{\mu}$  y  $\Gamma_{a} = aT_{0}^{2}/B_{\mu}$ . Por lo tanto, las ecuaciones gobernantes pueden escribirse en términos del parámetro adimensional  $\gamma_{\mu}$ . Desde un punto de vista físico, este parámetro mide la sensibilidad a los cambios de temperatura de la viscosidad  $\mu$ . Al considerar los valores típicos de propiedades geométricas y físicas usadas en EOF, tales como  $B_{\mu} = 1713$  K,  $E_{0} \sim 10^{4}$  Vm<sup>-1</sup>,  $k_{i} = 0.609$  Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>,  $L \sim 10^{-2}$  m [19,41],  $R_{1} = 50\mu$ m [11] y  $T_{0} = 298$  K, se estima que  $\gamma_{\mu} \sim 10^{-3} \ll 1$ , y por lo tanto, se puede considerar a  $\gamma_{\mu}$  como un parámetro de pertubación. Por lo tanto, proponiendo una expansión regular para cada variable dependiente (por ejemplo, X) en la forma siguiente

$$X = X^{(0)} + \gamma X^{(1)} + O(\gamma^2), \qquad (4.41)$$

donde  $X = \theta_i, \theta_s, \bar{u}_i, \bar{u}_s, \bar{v}_i, \bar{v}_s, \bar{p}_i, \bar{p}_s, \bar{\phi}_i$ . Sustituyendo las expansiones (4.41) en las ecuaciones (4.21)-(4.27), así como en las condiciones de frontera (4.30)-(4.36), y agrupando términos del mismo orden, obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones.

#### 4.2.1. Soluciones en el orden cero

Obsérvese que en este orden, la solución corresponde al caso de propiedades físicas constantes, donde el flujo es estrictamente unidireccional y no existe la componente de la velocidad radial del fluido. Por lo tanto, las ecuaciones del orden cero están dadas por:

$$\frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \eta \frac{\partial \bar{u}_i^{(0)}}{\partial \eta} \right] - \bar{\kappa}^2 \frac{I_0(\bar{\kappa}\eta)}{I_0(\bar{\kappa})} \frac{d\bar{\phi}_i^{(0)}}{d\chi} = 0, \qquad (4.42)$$

$$-\frac{\partial}{\partial Z}\left[\left(1+\xi Z\right)\left(-\frac{\partial\bar{u}_s^{(0)}}{\partial Z}\right)^n\right] = 0, \qquad (4.43)$$

$$\frac{d^2\theta_i^{(0)}}{d\chi^2} - \frac{Pe_i\left\langle \bar{u}_i^{(0)} \right\rangle}{\beta_i} \frac{d\theta_i^{(0)}}{d\chi} + \frac{2}{\beta_i^2} \left. \frac{\partial\theta_i^{(0)}}{\partial\eta} \right|_{\eta=1} + \frac{1}{\beta_i} \left( \frac{d\bar{\phi}_i^{(0)}}{d\chi} \right)^2 = 0, \tag{4.44}$$

$$\frac{d^2\theta_s^{(0)}}{d\chi^2} - \frac{Pe_s\left\langle \bar{u}_s^{(0)} \right\rangle}{\beta_s} \frac{d\theta_s^{(0)}}{d\chi} - \frac{2}{\beta_s^2(1+R_r)} \left[ (1+\xi) k_T \theta_s^{(0)} + \bar{\alpha} \left. \frac{\partial \theta_i^{(0)}}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} \right] = 0, \quad (4.45)$$

у

$$\frac{d^2 \bar{\phi}_i^{(0)}}{d\chi^2} = 0. \tag{4.46}$$

Las condiciones de frontera, están dadas por

$$\frac{\partial \bar{u}_i^{(0)}}{\partial \eta}\Big|_{\eta=0} = 0, \tag{4.47}$$

$$\bar{u}_i^{(0)}\big|_{\eta=1} = \bar{u}_s^{(0)}\big|_{Z=0},\tag{4.48}$$

$$-\frac{\partial \bar{u}_{i}^{(0)}}{\partial \eta}\Big|_{\eta=1} - \alpha \left[-\frac{\partial \bar{u}_{s}^{(0)}}{\partial Z}\right]^{n}\Big|_{Z=0} = \bar{\kappa} \frac{I_{1}\left(\bar{\kappa}\right)}{I_{0}\left(\bar{\kappa}\right)} \frac{d\bar{\phi}_{i}^{(0)}}{d\chi},\tag{4.49}$$

$$\bar{u}_s^{(0)}\big|_{Z=1} = 0, \tag{4.50}$$

$$\theta_i^{(0)} = \theta_s^{(0)} = 0 \quad \text{at} \quad \chi = 0, 1$$
(4.51)

у

$$\bar{\phi}_{i}^{(0)}\big|_{\chi=0} = 1 \quad \text{and} \quad \bar{\phi}_{i}^{(0)}\big|_{\chi=1} = 0.$$
 (4.52)

La solución para el potencial eléctrico del fluido conductor se determina a partir de la Ec. (4.46) y la Ec. (4.52), dado por

$$\bar{\phi}_i^{(0)} = 1 - \chi. \tag{4.53}$$

Los perfiles de velocidad para los fluidos interno y envolvente se obtienen fácilmente de las ecuaciones (4.42) y (4.43) y (4.47)-(4.50), como

$$\bar{u}_{i}^{(0)} = \left[1 - \frac{I_{0}\left(\bar{\kappa}\eta\right)}{I_{0}\left(\bar{\kappa}\right)}\right] + \frac{\delta^{N}}{\xi\left(1 - N\right)}\left[(1 + \xi)^{1 - N} - 1\right],\tag{4.54}$$

у

$$\bar{u}_s^{(0)} = \frac{\delta^N}{\xi \left(1 - N\right)} \left[ (1 + \xi)^{1 - N} - (1 + \xi Z)^{1 - N} \right], \tag{4.55}$$

donde  $\delta = 2\bar{\kappa}I_1(\bar{\kappa})/\alpha I_0(\bar{\kappa})$  y N = 1/n.

Claramente, en el orden cero, el perfil de velocidad adimensional del fluido conductor interno está compuesto de dos términos: el primero denota el EOF, mientras que el segundo refleja la influencia del fluido envolvente, que actúa como lubricante. En el límite  $N \rightarrow 1$ , se recupera el caso de fluido newtoniano. Bajo esta última condición, el perfil de velocidad adimensional del fluido interno viene dado por:

$$\bar{u}_{i}^{(0)} = \left\{ 1 - \frac{I_{0}\left(\bar{\kappa}\eta\right)}{I_{0}\left(\bar{\kappa}\right)} + \frac{2\bar{\kappa}}{\mu_{r}} \frac{I_{1}\left(\bar{\kappa}\right)}{I_{0}\left(\bar{\kappa}\right)} \ln\left(\frac{R_{2}}{R_{1}}\right) \right\}.$$
(4.56)

El correspondiente perfil de velocidad adimensional (para  $N \to 1$ ) del fluido envolvente se obtiene como

$$\bar{u}_s^{(0)} = \frac{2\bar{\kappa}}{\mu_r} \frac{I_1\left(\kappa\right)}{I_0\left(\kappa\right)} \ln\left(\frac{1+\xi}{1+\xi Z}\right). \tag{4.57}$$

La magnitud de la velocidad adimensional, en el orden cero, evaluada en la interfase entre ambos fluidos es

$$\bar{u}_{i}^{(0)} = \bar{u}_{s}^{(0)} = \frac{2\bar{\kappa}}{\mu_{r}} \frac{I_{1}\left(\bar{\kappa}\right)}{I_{0}\left(\bar{\kappa}\right)} \ln\left(R_{r}\right).$$
(4.58)

La solución para el perfil de temperatura adimensional en el capilar se obtiene a partir de las ecuaciones (4.44) y (4.45), y se define por la siguiente ecuación (ver apéndice A.1 para más detalles):

$$\theta_i^{(0)} \approx \theta_s^{(0)} = \frac{\bar{\alpha}\beta_i}{2k_T \left(1+\xi\right)} \left\{ 1 - \frac{\exp\left(m_2\chi\right)\left[1 - \exp\left(m_1\right)\right] - \exp\left(m_1\chi\right)\left[1 - \exp\left(m_2\right)\right]}{\exp\left(m_2\right) - \exp\left(m_1\right)} \right\}.$$
(4.59)

La ecuación anterior define la distribución de la temperatura en el orden cero para ambos fluidos. Los parámetros  $m_1$  y  $m_2$  se definen en el Apéndice A.

El primer factor en el lado derecho de la Ec. (4.59), es decir, el término  $\bar{\alpha}\beta_i/2k_T (1+\xi) = k_i R_1/h_{eq} R_2 L$ , sugiere que la temperatura en unidades físicas para ambos fluidos puede expresarse, en una primera aproximación, como

$$T_{i,s} \propto T_0 + \frac{\sigma_0 E_0^2 R_1^2}{h_{eq} R_2}.$$
 (4.60)

La relación anterior indica claramente cómo se puede modular la temperatura en el capilar dependiendo de los valores que toman los parámetros físicos.

## 4.2.2. Solución del orden $O(\gamma_{\mu})$

El problema  $O(\gamma_{\mu})$  se define mediante el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\frac{\partial \bar{u}_i^{(1)}}{\partial \chi} + \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} (\eta \bar{v}_i^{(1)}) = 0, \qquad (4.61)$$

$$\frac{1}{\eta}\frac{\partial}{\partial\eta}\left[\eta\frac{\partial\bar{u}_i^{(1)}}{\partial\eta} - \eta\theta_i^{(0)}\frac{\partial\bar{u}_i^{(0)}}{\partial\eta}\right] - \bar{\kappa}^2\frac{I_0\left(\bar{\kappa}\eta\right)}{I_0\left(\bar{\kappa}\right)}\frac{d\bar{\phi}_i^{(1)}}{d\chi} - \frac{d\bar{p}_i^{(1)}}{d\chi} = 0, \tag{4.62}$$

$$-\frac{\partial}{\partial Z} \left[ n \frac{\partial \bar{u}_s^{(1)}}{\partial Z} \frac{\left(-\frac{\partial u_s^{(0)}}{\partial Z}\right)^n}{\frac{\partial \bar{u}_s^{(0)}}{\partial Z}} (1+\xi Z) - \Gamma_a \theta_s^{(0)} \left(-\frac{\partial \bar{u}_s^{(0)}}{\partial Z}\right)^n (1+\xi Z) \right] - \frac{d\bar{p}_s^{(1)}}{d\chi} (1+\xi Z) = 0, \quad (4.63)$$

у

$$\frac{d}{d\chi} \left( \frac{d\bar{\phi}_i^{(1)}}{d\chi} + \Gamma_\sigma \theta_i^{(0)} \frac{d\bar{\phi}_i^{(0)}}{d\chi} \right) = 0.$$
(4.64)

En este orden, los perfiles de velocidad para ambos fluidos sólo dependen del orden cero de la temperatura. Por lo tanto, no es necesario considerar la ecuación de la energía para términos de  $O(\gamma_{\mu})$ . Además, se pueden despreciar las pequeñas diferencias de presión debido a los efectos de curvatura asociados con la tensión superficial. En este caso, los gradientes de presión son iguales en ambos fluidos [32]. Por lo tanto, asumimos que  $d\bar{p}_i^{(1)}/d\chi = d\bar{p}_s^{(1)}/d\chi = d\bar{p}_s^{(1)}/d\chi$ .

Las condiciones de frontera para las ecuaciones (4.61)-(4.64) son como sigue:

$$\left. \frac{\partial \bar{u}_i^{(1)}}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0, \tag{4.65}$$

$$\bar{v}_i^{(1)} = 0 \quad \text{at} \quad \eta = 0, 1,$$
(4.66)

$$\bar{u}_i^{(1)}\big|_{\eta=1} = \bar{u}_s^{(1)}\big|_{Z=0},\tag{4.67}$$

$$\bar{p}^{(1)}\big|_{\chi=0} = \bar{p}^{(1)}\big|_{\chi=1} = 0,$$
(4.68)

$$\theta_{i}^{(0)} \frac{\partial \bar{u}_{i}^{(0)}}{\partial \eta} \bigg|_{\eta=1} - \frac{\partial \bar{u}_{i}^{(1)}}{\partial \eta} \bigg|_{\eta=1} + \alpha \Gamma_{a} \theta_{s}^{(0)} \left( -\frac{\partial \bar{u}_{s}^{(0)}}{\partial Z} \right)^{n} \bigg|_{Z=0} - \alpha n \frac{\partial \bar{u}_{s}^{(1)}}{\partial Z} \frac{\left( -\frac{\partial \bar{u}_{s}^{(0)}}{\partial Z} \right)^{n}}{\frac{\partial \bar{u}_{s}^{(0)}}{\partial Z}} \bigg|_{Z=0} = \bar{\kappa} \frac{I_{1}(\bar{\kappa})}{I_{0}(\bar{\kappa})} \frac{d\bar{\phi}_{i}^{(1)}}{d\chi},$$

$$(4.69)$$

$$\bar{u}_s^{(1)}\big|_{Z=1} = 0, \tag{4.70}$$

у

$$\bar{\phi}_i^{(1)}\big|_{\chi=0} = \bar{\phi}_i^{(1)}\big|_{\chi=1} = 0.$$
 (4.71)

En particular, la condición frontera para los esfuerzos en la interfase es influenciada por los efectos de la temperatura, que se refleja por  $\theta_i^{(0)}$  y  $\theta_s^{(0)}$ , incluido en el primer y tercer término del lado izquierdo de la Eq. (4.69). Además, el término en el lado derecho de esta ecuación,  $d\bar{\phi}_i^{(1)}/d\chi$ , depende del campo de temperatura, como se muestra en la Ec. (4.64).

La solución para el sistema de ecuaciones para el potencial eléctrico y los campos de velocidad es la siguiente:

$$\bar{\phi}_{i}^{(1)} = \frac{\bar{\alpha}\beta_{i}}{2k_{T}\left(1+\xi\right)} \frac{\Gamma_{\sigma}F_{0}}{\exp\left(m_{2}\right) - \exp\left(m_{1}\right)} \left\{ \frac{\left[1-\exp\left(m_{1}\right)\right]}{m_{2}} \left[\chi\exp\left(m_{2}\right) - \exp\left(m_{2}\chi\right)\right] + \frac{\left[1-\exp\left(m_{2}\right)\right]}{m_{1}} \left[\exp\left(m_{1}\chi\right) - \chi\exp\left(m_{1}\right)\right] + \frac{\exp\left(m_{2}\right) - \exp\left(m_{1}\right)}{m_{2}} \left(1-\chi\right)\right\}, \quad (4.72)$$

$$\bar{u}_{i}^{(1)} = \frac{d\bar{p}^{(1)}}{d\chi} \left\{ \frac{1}{4} \left( \eta^{2} - 1 \right) + \frac{\delta^{N-1}}{2\alpha\xi (n-1)} \left[ \frac{1}{(1+\xi)^{N-1}} - 1 \right] \quad (4.73) \\
- \frac{N\delta^{N-1}}{(6n^{2} - 8n + 2)\xi^{2}} \left[ \frac{(n-1)\xi^{2} + 2(n-1)\xi - 2n}{(1+\xi)^{N-1}} + 2n \right] \right\} \\
- \frac{d\bar{\phi}_{i}^{(1)}}{d\chi} \left\{ \frac{2\bar{\kappa}\delta^{N-1}}{\alpha\xi (n-1)} \frac{I_{1}\left(\bar{\kappa}\right)}{I_{0}\left(\bar{\kappa}\right)} \left[ \frac{1}{(1+\xi)^{N-1}} - 1 \right] - \frac{I_{0}\left(\bar{\kappa}\eta\right)}{I_{0}\left(\bar{\kappa}\right)} + 1 \right\} \\
+ \theta^{(0)} \left\{ \bar{u}_{i}^{(0)} + \frac{\delta^{N}}{\xi (1-N)} \left[ (\xi+1)^{1-N} \left( \frac{\Gamma_{a}}{n} - 1 \right) - \frac{\Gamma_{a}}{n} + 1 \right] \right\},$$

$$\bar{u}_{s}^{(1)} = \frac{d\bar{p}^{(1)}}{d\chi} \left\{ \frac{N\left(\frac{\delta}{1+\xi Z}\right)^{N-1}}{(6n^{2}-8n+2)\xi^{2}} \left[ Z\xi\left(n-1\right)\left(Z\xi+2\right) - (n-1)\xi\left(\xi+2\right) \right] \right. \\ \left. + \frac{\delta^{N-1}}{2\alpha\xi\left(n-1\right)} \left[ \frac{1}{(1+\xi)^{N-1}} - \frac{1}{(1+\xi Z)^{N-1}} \right] \right\} \\ \left. - \frac{d\bar{\phi}_{i}^{(1)}}{d\chi} \left\{ \frac{1}{(1+\xi)^{N-1}} - \frac{1}{(1+\xi Z)^{N-1}} \right\} \frac{2\bar{\kappa}\delta^{N-1}}{\alpha\xi\left(n-1\right)} \frac{I_{1}\left(\bar{\kappa}\right)}{I_{0}\left(\bar{\kappa}\right)} \right. \\ \left. + \frac{N\Gamma_{a}\delta^{N}}{\xi\left(1-N\right)} \theta_{0} \left[ (1+\xi)^{1-N} - (1+\xi Z)^{1-N} \right], \qquad (4.74)$$

donde  $F_0 = \bar{\alpha}\beta_i/2k_T(1+\xi)$ . En las ecuaciones (4.73) y (4.74), el gradiente de presión  $d\bar{p}^{(1)}/d\chi$  es desconocido. Por lo tanto, para determinar el gradiente de presión, sustituimos  $\bar{u}_i^{(1)}$  en la ecuación de continuidad (4.61), y después de integrar el resultado anterior en la dirección radial y aplicando las condicion de frontera de impermeabilidad, Ec. (4.66), se obtiene la solución para  $\bar{p}^{(1)}$ :

$$\bar{p}^{(1)} = -\frac{C_2}{C_1} F_0 \left\{ \chi - \frac{1}{\exp(m_2) - \exp(m_1)} \left( \frac{\exp(m_2\chi)}{m_2} \left[ 1 - \exp(m_1) \right] - \frac{\exp(m_1\chi)}{m_1} \left[ 1 - \exp(m_2) \right] \right\} + C_3\chi + C_4,$$
(4.75)

y el correspondiente gradiente de presión está dado por

$$\frac{d\bar{p}^{(1)}}{d\chi} = -\frac{C_2}{C_1}\theta_0 + C_3, \tag{4.76}$$

donde los parámetros  ${\cal C}_1-{\cal C}_4$  se muestran en el apéndice A.2.

Una vez conocidos los perfiles de velocidad y de presión, se puede obtener el flujo volumétrico.

#### 4.2.3. Flujo volumétrico

Los flujos volumétricos adimensionales para el fluido interno  $(\bar{Q}_i = Q_i/Q_c)$  y el envolvente  $(\bar{Q}_s = Q_s/Q_c)$  pueden ahora ser determinados; aquí,  $Q_c = \pi u_c R_1^2$  es el flujo volumétrico característico. Por lo tanto, tenemos que

$$\overline{Q}_i = \int_0^1 2\overline{u}_i \eta d\eta = \left\langle \overline{u}_i^{(0)} \right\rangle + 2\gamma_\mu \left\{ \frac{1}{2} \frac{d\overline{p}^{(1)}}{d\chi} k_1 + \theta^{(0)} k_2 - \frac{d\overline{\phi}_i^{(1)}}{d\chi} \frac{k_3}{\overline{\kappa}} \right\},\tag{4.77}$$

У

$$\overline{Q}_{s} = 2\xi \int_{0}^{1} \overline{u}_{s} \left(1 + \xi Z\right) dZ = (1 + R_{r})\xi \left\langle \overline{u}_{s}^{(0)} \right\rangle + 2\gamma_{\mu}\xi \left\{ \theta^{(0)}k_{5} - \frac{d\overline{p}^{(1)}}{d\chi}k_{6} - \frac{d\overline{\phi}_{i}^{(1)}}{d\chi}k_{7} \right\}.$$
(4.78)

En las ecuaciones (4.77) y(4.78), los segundos términos del lado derecho en ambas ecuaciones representan la influencia de los efectos térmicos sobre el flujo volumétrico. En las mismas, las expresiones  $\langle \overline{u}_i^{(0)} \rangle$  y  $\langle \overline{u}_s^{(0)} \rangle$  se definen en el apéndice A.1. Los parámetros  $k_1$ a  $k_{10}$  se presentan en el apéndice A.3.

El análisis de resultados de esta segunda parte de la presente tesis se presentan en el capitulo de resultados (5.2).

# Capítulo 5 Análisis de Resultados

## 5.1. Fluidos inmiscibles caso isotérmico

En la primera parte de la presente tesis, se presentaron las soluciones analíticas de las distribuciones eléctricas y de velocidad adimensional de un flujo puramente electroosmótico de dos fluidos Newtonianos inmiscibles en un microcapilar, ambos conductores eléctricamente. Se muestra que el EOF está controlado por varios parámetros adimensionales, tales como: la relación de viscosidades  $\mu_{\bar{r}}$  y la relación de permitividades  $\varepsilon_r$  del fluido interno y envolvente, los parámetros electrocinéticos  $\bar{\kappa}_i$  y  $\bar{\kappa}_s$ , la diferencia de potencial zeta adimensional en la interfase entre ambos fluidos  $\Delta \bar{\psi}$  y el salto de densidad de carga adimensional en la interfase  $\bar{Q}_{sf}$ . Para estimar los valores de los parámetros adimensionales involucrados en el análisis, se utilizaron valores de los parámetros físicos que se han reportado previamente en la literatura especializada donde estudiaron los flujos electroosmóticos de dos fluidos inmiscibles (ver tabla 3.1). En el presente estudio se supuso la proximación de Debye-Hückel, por lo que los valores apropiados de  $\Delta \psi$  son tales que  $\psi_1 \leq 25 \text{ mV}$ .

Las Figs. 5.1 a 5.5 muestran la influencia de los parámetros adimensionales implicados en el análisis del potencial eléctrico a través de los microcapilares en función de las coordenadas  $\eta$  y Z con los correspondientes perfiles de velocidad. Debe observarse que en cada una de estas figuras hay un espacio en la distribución del potencial eléctrico, lo que significa que en el dominio el potencial eléctrico permanece uniforme e igual a cero. El efecto del salto del potencial zeta adimensional en la interfase líquido-líquido y los correspondientes perfiles de velocidad adimensionales se representan en las Figs. 5.1(a) y (b). Se observa que la presencia del fluido envolvente, que actúa como lubricante, aumenta la velocidad del fluido interno. Específicamente, en el caso de  $\Delta \bar{\psi} = -1$ , (línea con símbolo  $\dot{\pi}$ ), en la interfase entre ambos fluidos, la fuerza eléctrica en el fluido interno es opuesta a la del fluido interno corresponde al valor máximo debido a una fuerza mayor en la interfase líquido-líquido. Esto se debe a que el potencial zeta en la interfase alcanza un valor que podría evaluarse a partir de  $\bar{\psi}_1$  ( $\eta = 1$ ) =  $\Delta \bar{\psi} + \bar{\psi}_2$  (Z = 0). Esto, a su vez define el potencial zeta en la interfase ya sea en el lado del fluido interno o del lado envolvente.

La fig. 5.2, muestra el efecto de suponer valores negativos y positivos del potencial zeta adimensional en la superficie microcapilar o su ausencia mientras se mantiene un potencial zeta fijo en la interfase fluido-fluido. Evidentemente, el salto del potencial zeta define el comportamiento de la distribución de potencial eléctrico en la interfase fluido-fluido. En



Figura 5.1: (a) Distribución del potencial eléctrico a través de los microcapilares para diferentes valores de salto del potencial zeta adimensional, y (b) los correspondientes perfiles de velocidad adimensional. Se utilizaron los siguientes parámetros:  $\mu_{\bar{r}} = 15$ ,  $\bar{\kappa}_1 = 30$ ,  $\bar{\kappa}_2 = 30$ ,  $\epsilon_r = 1$  y  $\bar{Q}_{sf} = 15.094$ ,  $\bar{\zeta}_w = 1$ 

este caso, las fuerzas eléctricas del fluido interno en la interfase fluido-fluido actúan de izquierda a derecha como se muestra en la Fig. 3.1, arrastrando así el fluido envolvente. Sin embargo, con respecto a  $\bar{\zeta}_w < 0$ , la fuerza eléctrica cerca de la pared actua de manera opuesta a las desarrolladas en el fluido interno en la interfase fluido-fluido. Por lo tanto, la velocidad mayor se reduce como se muestra en las curvas denotadas por  $\circ y \not\approx$ . En el caso de  $\bar{\zeta}_w = 0$  (línea denotada por \*), la pared capilar no esta cargada eléctricamente, y por lo tanto el movimiento del fluido envolvente es análogo al de un flujo causado por fuerzas cortantes que se originan desde el fluido interno.

La figura 5.3(a) muestra la distribución de potencial eléctrico para diferentes valores de la densidad de carga interfacial adimensional. Como se observa, la influencia de la densidad de carga interfacial es prácticamente nula. Sin embargo, el efecto de  $\bar{Q}_s$  sobre los perfiles de velocidad es significativa. Se aprecia en la Fig. 5.3(b), que para valores crecientes de  $\bar{Q}_{sf}$ , conduce a un aumento significativo de las magnitudes de velocidad del fluido interno. La densidad de carga superficial adimensional asumió valores de  $0 \leq \bar{Q}_{sf} \leq 15$ . En este sentido, un valor de  $\bar{Q}_{sf} = 15$  se estimó con respecto a la densidad de carga superficial dimensional  $q_{sf} = 0.0015 \text{ C/m}^2$  [9]. Cuando  $\bar{Q}_{sf} = 0$ , la velocidad del fluido interno tiende a la velocidad de Helmholtz-Smoluchowski.

El efecto de los parámetros electrocinéticos  $\bar{\kappa}_1$  y  $\bar{\kappa}_2$  sobre las distribuciones eléctricas y de velocidad se muestran en las Figs. 5.4 y 5.5, respectivamente. Evidentemente, en ambas figuras, el perfil de velocidad muestra un comportamiento no lineal conforme los parámetros  $\bar{\kappa}_1$  o  $\bar{\kappa}_2$  aumentan. Por ejemplo, en la Fig. 5.4, con respecto a los valores de  $\bar{\kappa}_1 = (15, 20, 25)$ , las magnitudes de velocidad para ambos fluidos aumentaron y la velocidad disminuyó para  $\bar{\kappa}_1 = 30$ . Se observó un comportamiento similar en la Fig. 5.5 con variaciones en el parámetro  $\bar{\kappa}_2$ . Sin embargo, el efecto de  $\bar{\kappa}_2$  sobre la velocidad en comparación con la de  $\bar{\kappa}_1$ , fue más significativo porque se obtuvieron mayores velocidades. Evidentemente, la observación antes mencionada se reflejó en el caudal volumétrico como se muestra a continuación.



Figura 5.2: (a) Distribución del potencial eléctrico a través de los microcapilares para diferentes valores del potencial zeta adimensional en la pared microcapilar, y (b) los correspondientes perfiles de velocidad adimensional. Se utilizaron los siguientes parámetros:  $\mu_{\bar{r}} = 15$ ,  $\bar{\kappa}_1 = 30$ ,  $\bar{\kappa}_2 = 30$ ,  $\Delta \bar{\psi} = 1$ ,  $\epsilon_r = 1$  and  $\bar{Q}_{sf} = 15.094$ 



Figura 5.3: (a) Distribución del potencial eléctrico a través de los microcapilares para diferentes valores de la densidad de carga superficial adimensional, y (b) los correspondientes perfiles de velocidad adimensional. Se utilizaron los siguientes parámetros:  $\mu_{\bar{r}} = 15$ ,  $\bar{\kappa}_1 = 30$ ,  $\bar{\kappa}_2 = 30$ ,  $\Delta \bar{\psi} = 1$ ,  $\epsilon_r = 1$ ,  $\bar{\zeta}_w = 1$ 



Figura 5.4: (a) Distribución del potencial eléctrico a través del microcapilar para diferentes valores del parámetro electrocinético  $\bar{\kappa}_i$ , y (b) los correspondientes perfiles de velocidad adimensional. Se utilizaron los siguientes parámetros:  $\mu_{\bar{r}} = 15$ ,  $\bar{\kappa}_s = 30$ ,  $\Delta \bar{\psi} = 1$ ,  $\epsilon_r = 1$ ,  $\bar{\zeta}_w = 1$  and  $\bar{Q}_{sf} = 15.094$ 



Figura 5.5: (a) Distribución del potencial eléctrico a través del microcapilar para diferentes valores del parámetro electrocinético  $\bar{\kappa}_s$ , y (b) los correspondientes perfiles de velocidad adimensional. Se utilizaron los siguientes parámetros:  $\mu_{\bar{r}} = 15$ ,  $\bar{\kappa}_i = 30$ ,  $\Delta \bar{\psi} = 1$ ,  $\bar{\zeta}_w = 1$  and  $\bar{Q}_{sf} = 15.094$ .

Cuando ambos fluidos tienen las mismas propiedades físicas, algunos de los parámetros adimensionales implicados en las ecuaciones (3.51) y (3.52) asumen los siguientes valores:  $\mu_{\bar{r}} = 1$ ,  $\epsilon_r = 1$  y  $\Upsilon = 1$ . Además, si no existiera el salto en el potencial eléctrico y la densidad de carga a través de la interfase,  $\Delta \bar{\psi} = 0$  y  $\bar{Q}_{sf} = 0$ . Considerando lo anterior, los perfiles de velocidad para los fluidos interno y envolvente dados por las ecuaciones (3.51) y (3.52) se simplifican y se obtiene que  $\bar{u}_1 = 1$  y  $\bar{u}_2 = 1 - I_0 (\bar{\kappa}_2 Z) / I_0 (\bar{\kappa}_2)$ , respectivamente. Ambas ecuaciones representan la solución al flujo electroosmótico de un solo fluido en un capilar circular, representado por la línea discontinua en la Fig. 5.4(b).

El efecto de la relación de viscosidad  $\mu_{\bar{r}}$  sobre los perfiles de velocidad se muestra en la Fig. 5.6(a). Las velocidades para ambos fluidos aumentaron cuando el fluido envolvente es menos viscoso que el fluido interno. La figura 5.6(b) Muestra la influencia del parámetro  $\epsilon_r$  que representa la competencia entre las permitividades dieléctricas de ambos fluidos.

Se observó que se alcanzó una velocidad más alta cuando el fluido envolvente tiene una permitividad alta. Adicionalmente,  $\epsilon_r \to 0$ , indica que el fluido envolvente es eléctricamente débilmente conductor y que el movimiento de fluido envolvente se debe exclusivamente a fuerzas viscosas que existen en la interfase, que se origina a partir del fluido interno. Análogamente, el fluido interno es eléctricamente débilmente conductor cuando  $\epsilon_r \to \infty$ ,  $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ .



Figura 5.6: (a) Influencia de la relación de viscosidad y (b) relación de permittividad entre los fluidos envolvente e interno en los perfiles de velocidad adimensional. Se utilizaron los siguientes parámetros:  $\bar{\kappa}_i = 50$ ,  $\bar{\kappa}_s = 50$ ,  $\Delta \bar{\psi} = 0.967$ ,  $\bar{\zeta}_w = 1$  y  $\bar{Q}_{sf} = 13$ ; en Fig 3.7(a),  $\epsilon_r = 1$  y in Fig. 3.7(b),  $\mu_{\bar{r}} = 15$ .

La figura 5.7 muestra los flujos volumétricos  $\bar{Q}_i$  como función del parámetro (a)  $\Delta \bar{\psi}$ , (b)  $\bar{\zeta}_w$ , (c)  $\varepsilon_r$ , (d)  $\mu_{\bar{r}}$ , (e)  $\bar{\kappa}_i$ , y (f)  $\bar{\kappa}_s$ . La influencia de  $\Delta \bar{\psi}$  sobre el flujo volumétrico de ambos fluidos inmiscibles se muestra en la Fig. 5.7(a). En este caso, a medida que aumenta el salto del potencial zeta adimensional, el flujo volumétrico del fluido envolvente disminuye ligeramente y el del fluido interno aumenta significativamente. En la Fig. 5.7(b), el flujo volumétrico de los dos fluidos varía linealmente en función de  $\overline{\zeta}_w$ . Se observó que con respecto a los valores asumidos de los parámetros, el flujo volumétrico es siempre una función creciente si la pared del microcapilar se carga positiva o negativamente, obteniendo el mayor flujo volumétrico para el fluido envolvente cuando la pared obtiene su carga máxima. El efecto de  $\epsilon_r$  sobre el flujo volumétrico se muestra en la Fig. 5.7(c), donde se observó que el flujo volumétrico aumenta para fluidos con mayor permitividad. Por el contrario, los flujos volumétricos  $Q_i$  disminuyeron cuando el fluido envolvente tiene una viscosidad mayor comparado con el del fluido interno. 5.7(d). Una característica interesante de los flujos volumétricos se muestra en las Figs. 5.7(e) y (f) que muestran el comportamiento de  $Q_i$  cuando los parámetros electrocinéticos  $\bar{\kappa}_i$  incrementan. En la figura anterior, los valores máximos para  $\bar{Q}_i$  fueron observados cuando  $\bar{\kappa}_i \approx 27$  para  $\bar{\kappa}_s = 30$ . Por el contrario, con respecto a  $\bar{\kappa}_i = 30$ , los flujos volumétricos corresponden a una función monótona para aumentar los valores de  $\bar{\kappa}_s$ .



Figura 5.7: Flujo volumétrico en función de los parámetros adimensionales implicados en el análisis. Líneas con el símbolo  $\approx$  representan el flujo volumétrico adimensional del fluido interno, mientras que las líneas con el símbolo  $\diamond$  corresponden al flujo volumétrico adimensional del fluido envolvente.

# 5.2. Fuidos inmiscibles caso no isotérmico

Para estimar los valores de los parámetros adimensionales utilizados en este trabajo, se han considerado valores de parámetros físicos y geométricos que son típicos en EOFs, como se muestra en la Tabla 4.1. En consecuencia, en los cálculos se utilizaron los siguientes valores para los parámetros adimensionales:  $\bar{\kappa} = 40$ ,  $\gamma_{\mu} = 0.01$ ,  $\Gamma_a = 4.91$ ,  $\Gamma_{\sigma} = 0.49$ ,  $k_r = 1.1$ ,  $\mu_r = 10$ ,  $R_r = 2$ , Pe = 0.05 y  $k_T = 0.0023$ .

En las figuras 5.8(a)-(d), se muestran los perfiles adimensionales para la temperatura, presión, gradiente de potencial eléctrico y gradiente de presión como funciones de la coordenada axial adimensional  $\chi$  y diferentes valores de  $k_T$ . La figura 5.8(a) muestra claramente que para valores crecientes de este parámetro, la disipación de calor a través del sistema microcapilar es mayor; Por lo tanto, se obtienen valores de temperatura más bajos. Si se consideran valores altos de  $h_{eq}$ , lo que significa que el enfriamiento en la superficie del capilar es muy alto tal que  $k_T \to \infty$ , es posible obtener el caso isotérmico, respresentada mediante la línea punteadas, es decir,  $\bar{\theta} = 0$ . Este comportamiento puede explicarse porque el primer término del lado derecho en la Ec. (4.59) determina la magnitud de la temperatura adimensional de acuerdo a  $\theta_0 \sim \bar{\alpha}\beta_i/2k_T (1 + \xi)$ . Desde una perspectiva física, la magnitud de la temperatura del fluido se modula de acuerdo con  $T_i = T_s \sim T_0 + \sigma_0 E_0^2 R_1/h_{eq}R_2$ . Evidentemente, dependiendo de los valores de los parámetros implicados en las relaciones mencionadas anteriormente, la magnitud de la temperatura del fluido cambiará.



Figura 5.8: Influencia del parámetro adimensional  $\kappa_T$  en a)temperatura, b)presión, c)campo eléctrico y d) gradiente de presión adimensional.

Debido a las dependencias con respecto a la temperatura de las viscosidades de ambos fluidos y la conductividad térmica del fluido interno, se genera una presión inducida a lo largo del microcapilar, como se muestra en la Fig. 5.8(b). Lo anterior garantiza la conservación de la masa del flujo en el orden  $O(\gamma_{\mu})$  definido por las ecuaciones (4.61)-(4.64), donde se tienen en cuenta los efectos de la temperatura. En el caso de la Fig. 5.8(b), donde  $k_T = 0.00022$  (Un menor flujo de calor en la pared del microcanal), los efectos de temperatura son máximos, generando valores de presión más representativos. Por el contrario, para  $k_T \to \infty$  (un mayor flujo de calor en la pared del microcanal), la distribución de presión desaparece, lo cual es consistente con el comentario hecho en el párrafo anterior. Mientras tanto, las distribuciones del campo eléctrico y el gradiente de presión, que son necesarias para resolver la corrección de los perfiles de velocidad, dados en las ecuaciones (4.73)-(4.74) por los efectos de la temperatura se muestran en la Fig. 5.8(c) y la Fig. 5.8(d). Está claro que en el caso de  $k_T \to \infty$ , los efectos de calentamiento de Joule se minimizan en el flujo a lo largo del microcapilar, indicando que la distribución de presión es constante e igual a cero. Para las mismas condiciones descritas anteriormente. el campo eléctrico es constante, es decir,  $d\bar{\phi}/d\chi = -1$ , recuperando el caso de un EOF donde las propiedades físicas se asumen constantes. Por el contrario, se puede apreciar que la variación de las propiedades físicas modifica notablemente el campo eléctrico a lo largo de los microcapilares [20, 21]. Aquí, se debe tener en cuenta que el gradiente de presión tiene la misma dependencia de  $\chi$ , como el campo de temperatura, de acuerdo con la Ec. (4.76), es decir.,  $dP/d\chi \sim \theta$ .

Una consecuencia del efecto de calentamiento Joule se muestra en la Fig. 5.9. Es evidente que cuando las propiedades físicas dependen de la temperatura, el flujo no se desarrolla. En tal caso, cuando el gradiente de presión adimensional es positivo,  $dP/d\chi > 0$ , los perfiles de velocidad son convexos, mientras que para valores negativos,  $dP/d\chi < 0$ , son cóncavas. Para  $dP/d\chi = 0$ , se recupera el perfil de velocidad tipo tapón de un flujo electroosmótico. De hecho, la velocidad adimensional del fluido para los fluidos interno y envolvente es afectada por la presión adimensional y gradientes eléctricos, junto con el campo de temperatura, como se muestra en las ecuaciones (4.73) y (4.74). Si las variables anteriores están ausentes, entonces no hay correcciones a los perfiles de velocidad por los efectos de la temperatura. En el mismo contexto, como se muestra en la misma figura, los perfiles de velocidad del fluido envolvente sólo se ven afectados de una manera muy débil por los efectos de la temperatura; Sin embargo, se anticipa que esta variable se afecta más notablemente debido a las viscosidades de ambos fluidos, como se verá en los siguientes párrafos.

La figura 5.10 muestra los perfiles de velocidad adimensional del flujo,  $\bar{u}_i \ y \ \bar{u}_s$ , evaluado en una coordenada adimensional arbitraria  $\chi = 0.5$  como una función de las coordenadas transversales adimensionales  $\eta$  para el fluido interno y Z para el fluido circundante. Es evidente que la influencia de la temperatura sólo afecta al fluido interno. El efecto del parámetro  $k_T$  se muestra en la Fig. 5.10(a). Los valores crecientes de este parámetro indican que el calor convectivo a través de la superficie externa del capilar es mayor, lo que minimiza el calentamiento Joule. Por lo tanto, los efectos variables en las propiedades físicas debido a los cambios de temperatura son muy débiles, lo que se confirma por el caso de  $k_T \to \infty$ , produciendo una temperatura uniforme a través de los microcapilares. Por lo tanto, no existen variaciones en las propiedades físicas. Obsérvese que los perfiles de velocidad del fluido envolvente no se ven afectados por los cambios de temperatura obtenidos por los diferentes valores de  $k_T$ . La figura 5.10(b) muestra la influencia del parámetro adimensional  $\Gamma_a$ , que relaciona los parámetros  $a \ B_{\mu}$  que miden la sensibilidad



Figura 5.9: Perfiles de velocidad adimensionales, evaluados a diferentes valores de la coordenada  $\chi$ .

a las variaciones de temperatura del índice de consistencia del fluido no newtoniano y de la viscosidad del fluido newtoniano. En el mismo contexto, en Fig. 5.10(c), el efecto del parámetro  $\Gamma_{\sigma}$  en los perfiles de velocidad. En este caso, este parámetro es la relación entre la sensibilidad de la conductividad eléctrica y las variaciones de temperatura. Como se observó, para valores decrecientes de  $\Gamma_{\sigma}$ , el gradiente de velocidad a través de la sección transversal del fluido interno es más débil en comparación con valores crecientes de este parámetro. Lo anterior nos permite identificar que la conductividad eléctrica del fluido interno tiene un efecto más fuerte en el campo de flujo comparado con el causado por su viscosidad.

El efecto de la relación de viscosidades sobre el perfil de velocidad se muestra en la Fig. 5.11(a) para valores de  $\mu_r = 4, 8, 10$ . Debido a la complejidad de las soluciones de velocidad obtenidas, se realiza un análisis simplificado en el límite de  $n \to 1$ . Como se prevé por la Ec. (4.58), para  $\bar{\kappa}, R_1$  y  $R_2$  fijos, la velocidad en la interfase entre ambos fluidos, en el orden principal, varía de acuerdo con  $\bar{u}_{i,s} \sim \mu_r^{-1}$ ; es evidente que para aumentar los valores de  $\mu_r$ , la velocidad promedio de los dos fluidos disminuye. Adicionalmente en la figura 5.11(a) se ha graficado el caso cuando el fluido interno llena el capilar y además es isotérmico, es decir,  $R_1 \approx R_2$  (línea punteada). En tal caso, se recupera la velocidad clásica de Helmholtz-Smoluchowsky (Probstein 2005); lo anterior puede deducirse de la ecuación (4.56), resultando  $\bar{u}_{i}^{(0)} = 1 - I_{0}(\bar{\kappa}\eta)/I_{0}(\bar{\kappa})$ . Además, en este caso, la velocidad del fluido envolvente es cero (ver Eq. (4.57))  $\bar{u}_s^{(0)} = 0$ . Por otra parte, la figura 5.11(b) muestra que los perfiles de presión dependen fuertemente de  $\mu_r$ . Como se muestra en esta figura, los valores de  $\mu_r$  producen mayores variaciones en el campo de presión a lo largo del capilar, lo que a su vez modificará el campo de flujo. Para valores relativamente bajos, es decir, de  $\mu < 1$ , la presión inducida tiende a desaparecer, produciendo un perfil de velocidad tipo tapón en el fluido interno. La figura 5.11(d) muestra el efecto de la relación de conductividades térmicas del fluido interno con el fluido envolvente; como se muestra, cuando  $k_r \to 0$ , se obtienen perfiles de velocidad similares a tipo tapon. Este resultado indica que la conductividad térmica del fluido envolvente es mayor que la conductividad térmica del fluido interno, lo que hace que el calor generado por el calentamiento Joule en el fluido interno se disipe más rápidamente hacia la pared del microcapilar, causando así que las propiedades físicas del fluido cambien ligeramente con la temperatura.



Figura 5.10: Perfiles de velocidad adimensional para los fluidos interno y envolvente en función de las coordenadas radiales adimensionales  $\eta \ y \ Z$ . (a) Efecto del parámetro  $k_T$ . (b) Efecto del parámetro  $\Gamma_a$ . (c) Efecto del parámetro  $\Gamma_{\sigma}$ . (d) Efecto del número de Péclet.

La influencia de la relación de viscosidades  $\mu_r$  sobre el flujo volumétrico de los fluidos interno y envolvente se muestra en la Fig. 5.11(d). Como se observa, cuando el índice de consistencia del fluido no newtoniano es mayor que la viscosidad del fluido newtoniano, el flujo volumétrico disminuye para ambos fluidos. Este resultado se produce porque el fluido newtoniano conductor tiene que arrastrar un fluido más viscoso.



Figura 5.11: Influencia de la relación de viscosidades sobre los perfiles de velocidad adimensional (a) y presión adimensional (b). Flujo volumétrico en función de la relación de viscosidades (c) y el efecto de la relación de conductividad térmica entre los fluidos envolvente e interno sobre los perfiles de velocidad adimensional (d).

La figura 5.12(a) muestra los perfiles de velocidad adimensionales en función de la coordenada radial adimensional para diferentes valores del índice de ley de potencia en una posición axial arbitraria  $\chi = 0.5$ . Está claro que el fluido conductor interno arrastra el fluido envolvente, que tiene un comportamiento no-newtoniano. En este sentido, el acoplamiento de dos fluidos inmiscibles en el EOF produce valores más altos de la magnitud de la velocidad adimensional para fluidos envolventes pseudoplásticos que los fluidos envolventes dilatantes debido a los efectos de los esfuerzos cortantes en la interfase entre ambos fluidos para valores de n < 1, donde el fluijo es significativamente más alto (Fig. 5.12(b)).

Así, para fluidos con n < 1 (efecto pseudoplástico del fluido envolvente), el efecto de calentamiento Joule disminuye, como se muestra en la Fig.5.12(c), causando una disminución de la temperatura en el microcapilar. Además, la influencia del índice de ley de

potencia en el campo de presión inducida se muestra en la Fig. 5.12(d); dependiendo de los valores asumidos de n, el gradiente de presión varía significativamente. Por supuesto, el comportamiento mostrado en esta figura provocará perfiles de velocidad convexos o cóncavos en el fluido interno.



Figura 5.12: Comportamiento del flujo electroosmótico con respecto al índice de ley de potencia n: a) perfiles de velocidad adimensional, b) flujo volumétrico adimensional, c)temperatura adimensional y d) presión adimensional.

En la Fig. 5.13(a), se ha graficado la velocidad en función de las coordenadas transversales adimensionales  $\eta \neq Z$ , con una posición axial  $\chi = 0.5$ , para diferentes valores del parámetro  $\gamma_{\mu}$ , que refleja la influencia de las variaciones de propiedades físicas por gradientes de temperatura. Para  $\gamma_{\mu} \rightarrow 0$ , se recupera el perfil de velocidad de flujo uniforme. Sin embargo, el efecto de calentamiento Joule es más representativo en el EOF cuando aumenta  $\gamma_{\mu}$ . En la Fig. 5.10(b), para los mismos valores del parámetro  $\gamma_{\mu}$ , se muestra la distribución de presión inducida a lo largo de la coordenada  $\chi$ . Es evidente que cualquier variación de  $\gamma_{\mu}$  produce un cambio en el campo de flujo. Se observa que para valores altos de  $\gamma_{\mu}$ , en  $\chi = 0.5$ , se obtienen gradientes de presión mayores, los cuales corresponden a los perfiles de velocidad de la Fig. 5.13(a), donde se observan gradientes mayores en los perfiles de velocidad.



Figura 5.13: Comportamiento del flujo electro<br/>osmótico: a) perfil de velocidad adimensional, evaluado en<br/>  $\chi=0.5,$  y b) presión adimensional a lo largo del microcapilar.

# Capítulo 6 Conclusiones

En la primera parte del presente trabajo se incluyó un estudio analítico del flujo electroosmótico isotérmico de dos fluidos inmiscibles dentro de un microcapilar, ambos newtonianos y conductores eléctricamente. El análisis teórico se realizó utilizando las ecuaciones de Poisson-Boltzmann linealizadas, y las ecuaciones de cantidad de movimiento para ambos fluidos, la cual se adimensionalizaron y simplificaron para determinar las soluciones analíticas que describen la distribución del potencial eléctrico y el campo de flujo de los fluidos inmiscibles. Se consideraron como condiciones de frontera en la interfase; una diferencia de potencial zeta  $\Delta \psi$ , y el desplazamiento eléctrico líquido-líquido, definidos por las Ecs. (3.5) y (3.6), respectivamente. Las condiciones anteriores permite estudiar la formación de la EDL interfacial de ambos fluidos inmiscibles y su influencia sobre el perfil de velocidades Figs. (5.1)-(5.7).

Las ecuaciones de cantidad de movimiento se simplificaron con ayuda de la Teoría de la Lubricación lo cual ha contribuido a demostrar que las fuerzas inerciales son mucho menores que las viscosas, por lo que las fuerzas inerciales se pueden despreciar. Adicionalmente, se han considerado propiedades físicas constantes, esto es cuando las propiedades físicas no dependen de la temperatura, lo que ocasiona que la presión sea constante, lo anterior nos indica que no hay gradientes de presión a lo largo del microcapilar y por lo tanto el flujo es causado exclusivamente por las fuerzas electrocinéticas. El modelo propuesto considera una interfase estable, por lo que para garantizar el límite del problema se ha realizado un balance de esfuerzos normales en la interfase entre ambos fluidos inmiscibles (sección 3.1.3), de esta manera se justifica que para números de capilaridad muy pequeños la interfase no se deforma a lo largo de la coordenada axial, la situación anterior hace que el balance de esfuerzos viscosos y eléctricos se simplifique (Ec. 3.38) y el problema se limita exclusivamente a casos donde la interfase estable e indeformable, esta suposición se ha aplicado para los dos casos estudiados en el presente trabajo.

Los campos de velocidad se han determinado de manera analítica a partir de las ecuaciones de gobierno adimensional, y toda vez que se han considerado las fuerzas viscosas y las fuerzas eléctricas que actúan en la interfase entre ambos fluidos, se puede apreciar el efecto de los parámetros adimensionales implicados en el análisis del potencial eléctrico a través de los microcapilares en función de las coordenadas  $\eta$  y Z con los correspondientes perfiles de velocidad. Se ha observado que la presencia del fluido envolvente actúa como un lubricante y por lo tanto contribuye al incremento de la velocidad del fluido interno. Se concluye que la densidad de carga interfacial  $q_{sf}$  no influye notablemente sobre la distribución del potencial eléctrico, sin embargo afecta significativamente los perfiles de

velocidad. La solución analítica de las ecuaciones de gobierno permitieron observar de manera simultanea el efecto de los parámetros electrocinéticos  $\overline{\kappa}_1$  y  $\overline{\kappa}_2$ , así como la relación entre parámetros físicos de cada fluido tales como viscosidad y permitividad eléctrica,  $\mu_{\overline{r}}$  y  $\epsilon_r$ , respectivamente. Con ayuda de los parámetros anteriores, la soluciones presentadas, permiten recuperar de manera analítica la velocidad de Helmholtz-Smoluchowski para un solo fluido gracias a que las propiedades físicas de cada fluido se pueden igualar, y al mismo tiempo ignorar los efectos interfaciales tales como la diferencia del potencial eléctrico y la densidad de carga en la interfase, esto es  $\Delta \overline{\psi} = 0$  y  $\overline{Q}_{sf} = 0$ . Con el parámetro adimensional  $\epsilon_r$  es posible conocer un EOF de dos fluidos inmiscibles para casos cuando uno de los dos fluidos es débilmente conductor, donde su movimiento se debe exclusivamente al arrastre por fuerzas viscosas del fluido que es conductor. Finalmente la solución también muestra la fuerte influencia de los parámetros adimensionales en el flujo volumétrico.

En la segunda parte de este trabajo, se han tomado en cuenta las propiedades físicas dependientes de la temperatura debido al calentamiento Joule en un EOF en un microcapilar con dos fluidos inmiscibles. Se ha considerado una columna interior de un líquido newtoniano conductor rodeado por un líquido anular no conductor con comportamiento no newtoniano, cuyo modelo reológico corresponde a la ley de potencia. Una EDL delgada se forma en la interfase líquido-líquido en el lado del fluido conductor, por lo que el fluido interno es conducido por una fuerza electroosmótica debido a un campo eléctrico externo aplicado  $E_0$ , así el flujo del fluido interno ejerce una fuerza interfacial, arrastrando el fluido anular debido a esfuerzos viscosos y de Maxwell en la interfase entre los dos fluidos.

La viscosidad y la conductividad eléctrica de la solución electrolítica, así como el indice de consistencia del fluido no newtoniano, se han considerado dependientes de la temperatura, debido a lo anterior; las ecuaciones gobernantes quedan acopladas, por lo tanto, basándose en la aproximación de la teoría de la lubricación, las ecuaciones gobernantes fueron adimensionalizadas y simplificadas, de esta forma una solución asintótica se determina usando la técnica de perturbación regular considerando que el parámetro de perturbación está asociado con cambios en la viscosidad por efectos de temperatura,  $\gamma_{\mu}$ . En este sentido, se ha demostrado que al considerar el efecto de calentamiento Joule, éste afecta fuertemente a los campos hidrodinámico y eléctricos; por lo tanto, teniendo en cuenta este efecto, es muy importante para predecir las características del EOF no isotérmico de fluidos inmiscibles. A partir de los principales resultados obtenidos, se demostró que el flujo volumétrico a través de los microcapilares depende de los parámetros adimensionales involucrados en el análisis: la competencia entre el índice de consistencia  $\mu_r$ , del fluido no newtoniano y la viscosidad del fluido newtoniano, el índice de ley de potencias n, el número de Biot equivalente  $k_T$  y la relación de conductividad térmica  $k_r$  de ambos fluidos, siendo  $\mu_r$  y n los parámetros más significativos que afectan en gran medida el flujo volumétrico. Además, se muestra que el fluido envolvente actúa como un lubricante, y cuando se asume una elevada disipación de calor a través de la superficie externa del microcapilar, se recupera el caso isotérmico.

Como trabajo a futuro se puede hace una mejora del presente análisis considerando que la interfase entre ambos fluidos es no uniforme; además, otra posibilidad a estudiar es el análisis de estabilidad asociado a la presente formulación.
## Apéndice A

## A.1.

Para determinar los campos de temperatura para ambos fluidos y considerando que las variaciones de temperatura en la dirección radial son muy pequeñas, podemos suponer que en una primera aproximación que  $\theta_{i,0} \approx \theta_{s,0} \equiv \theta_0$ ; lo anterior permite calcular el promedio de las ecuaciones de energía en la dirección radial, Eq. (4.44) y (4.45)). Por lo tanto, obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d^2\theta_0}{d\chi^2} - S_1 \frac{d\theta_0}{d\chi} + S_2 \left. \frac{\partial\theta_i}{\partial\eta} \right|_{\eta=1} = -S_3,\tag{A.1}$$

у

$$\frac{d^2\theta_0}{d\chi^2} - A_1 \frac{d\theta_0}{d\chi} - A_2 \theta_0 - A_3 \left. \frac{\partial \theta_i}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = 0, \tag{A.2}$$

donde  $S_1 = Pe_i \langle \bar{u}_{i,0} \rangle / \beta_i$ ,  $S_2 = 2/\beta_i^2$ ,  $S_3 = 1/\beta_i$ ,  $A_1 = Pe_s \langle \bar{u}_{s,0} \rangle / \beta_s$ ,  $A_2 = 2k_T(\xi + 1)/\beta_s^2(1 + R_r)$ , y  $A_3 = 2k_r\xi/\beta_s^2(1 + R_r)$ . Las ecuaciones (A.1) y (A.2) deben resolverse simultáneamente para  $\theta$  y el gradiente de temperatura  $\partial \theta_i / \partial \eta|_{\eta=1}$ . Definiendo el operador  $D = d/d\chi$ , las ecuaciones anteriores pueden ser reescritas como

$$\left(D^2 - S_1 D\right)\theta_0 + S_2 \left.\frac{\partial \theta_i}{\partial \eta}\right|_{\eta=1} = -S_3,\tag{A.3}$$

у

$$\left(D^2 - A_1 D - A_2\right)\theta_0 - A_3 \left.\frac{\partial\theta_i}{\partial\eta}\right|_{\eta=1} = 0.$$
(A.4)

Eliminando  $\partial \theta_i / \partial \eta |_{\eta=1}$  de las ecuaciones (A.3) y (A.4) nos conduce a

$$\left[ (A_3 + S_2) D^2 - (A_3 S_1 + A_1 S_2) D - A_2 S_2 \right] \theta_0 = -A_3 S_3, \tag{A.5}$$

La cual es una ecuación diferencial no homogénea. Resolviendo la Eq. (A.5) y aplicando las condiciones de frontera  $\theta_0$  ( $\chi = 0, 1$ ) = 0, se puede demostrar fácilmente que la distribución de la temperatura en el microcapilar se convierte en

$$\theta_0 = \frac{\bar{\alpha}\beta_i}{2k_T (1+\xi)} \left\{ 1 - \frac{\exp(m_2\chi) \left[1 - \exp(m_1)\right] - \exp(m_1\chi) \left[1 - \exp(m_2)\right]}{\exp(m_2) - \exp(m_1)} \right\}, \quad (A.6)$$

donde

$$m_1 = \frac{F_2 + (F_2^2 + 4F_1F_3)^{1/2}}{2F_1}$$
 y  $m_2 = \frac{F_2 - (F_2^2 + 4F_1F_3)^{1/2}}{2F_1}$ ,

у

$$F_1 = A_3 + S_2$$
,  $F_2 = A_3S_1 + A_1S_2$ ,  $F_3 = A_2S_2$  y  $F_4 = A_3S_3$ 

Se debe tomar en cuenta que  $\lambda$  se puede determinar fácilmente sustituyendo  $\theta_0$  en la Eq. (A.3) o la Eq. (A.4). Para simplificar, no es necesario mostrar su definición. Además, las velocidades promedio  $\langle \bar{u}_{i,0} \rangle$  y  $\langle \bar{u}_{s,0} \rangle$  se han determinado usando las ecuaciones (4.39)-4.41), (4.54) y (4.55), obteniendo:

$$\langle \bar{u}_{i,0} \rangle = \left[ 1 - \frac{2}{\bar{\kappa}} \frac{I_1(\bar{\kappa})}{I_0(\bar{\kappa})} \right] + \frac{\delta^N}{\xi (1-N)} \left[ (1+\xi)^{1-N} - 1 \right], \tag{A.7}$$

у

$$\langle \bar{u}_{s,0} \rangle = \left(\frac{2}{1+R_r}\right) \left(\frac{\delta^N}{1-N}\right) \left[ (1+\xi)^{1-N} \left(\frac{2+\xi}{2\xi}\right) - \frac{1-(\xi)^{-N} (1+\xi)^2 \left(\frac{1+\xi}{\xi}\right)^{-N}}{\xi^2 (N-2)} - k_4 \right].$$
(A.8)

Las expresiones anteriores para  $\langle \bar{u}_{i,0} \rangle$  y  $\langle \bar{u}_{s,0} \rangle$  representan el flujo volumétrico del orden cero, es decir, cuando las propiedades físicas son constantes

## A.2.

Las expresiones para  $C_1 - C_4$  presentadas en la sección 4.2.2 son las siguientes:

$$C_{1} = \frac{\delta^{N-1}}{2\alpha\xi(n-1)} \left[ 1 - \frac{1}{(1+\xi)^{N-1}} \right]$$
$$-N \left[ \frac{2n\delta^{N-1} + \left[ (n-1)\xi^{2} + 2(n-1)\xi - 2n \right] \left( \frac{\delta}{1+\xi} \right)^{N-1}}{(6n^{2} - 8n + 2)\xi^{2}} \right],$$
$$C_{2} = \frac{\delta^{N}}{\xi(1-N)} \left\{ 2(1+\xi)^{1-N} - \frac{\Gamma_{\alpha}}{n} - 2 \right\}$$
$$+ \frac{2\bar{\kappa}_{1}\delta^{N-1}}{\alpha\xi(n-1)} \frac{I_{1}(\bar{\kappa}_{1})}{I_{0}(\bar{\kappa}_{1})} \Gamma_{\mu} \left[ 1 + \frac{1}{(1+\xi)^{N-1}} \right] + \Gamma_{\alpha} \frac{(\xi+1)^{1-N}\delta^{N}}{\xi(n-1)},$$
$$C_{3} = \frac{C_{2}}{C_{1}} F_{0} \left\{ 1 + \frac{1}{\exp(m_{2}) - \exp(m_{1})} \left\{ \frac{[1-\exp(m_{2})] \left[\exp(m_{1}) - 1\right]}{m_{2}} \right\} \right\},$$
$$C_{4} = \frac{C_{2}}{C_{1}} \frac{F_{0}}{\exp(m_{2}) - \exp(m_{1})} \left[ \frac{1-\exp(m_{2})}{m_{1}} - \frac{1-\exp(m_{1})}{m_{2}} \right].$$

Las expresiones para  $k_1 - k_{10}$  mostradas en la subsección 4.2.3 son dadas por las siguientes relaciones:

$$k_{1} = \frac{\delta^{N-1}}{2\alpha\xi (n-1)} \left[ \frac{1}{(1+\xi)^{N-1}} - 1 \right] \\ -\frac{\delta^{N-1}}{(6n^{2} - 8n + 2)\xi^{2}} \left[ 2 + \frac{\left[ (n-1)\xi^{2} + 2(n-1)\xi - 2n \right]}{n(1+\xi)^{N-1}} \right], \\ k_{2} = \left\{ \frac{1}{2} \frac{\delta^{N} \Gamma_{\alpha} N}{\xi (1-N)} \left[ (1+\xi)^{1-N} - 1 \right] - \left[ \frac{1}{\kappa} \frac{I_{1}(\bar{\kappa})}{I_{0}(\bar{\kappa})} - \frac{1}{2} \right] \right\}, \\ k_{3} = \left\{ \frac{I_{1}(\bar{\kappa})}{I_{0}(\bar{\kappa})} \left[ \frac{\bar{\kappa}^{2} \delta^{N-1}}{\alpha\xi (n-1)} \left( \frac{1}{(1+\xi)^{N-1}} - 1 \right) - 1 \right] + \frac{\bar{\kappa}}{2} \right\}, \\ k_{4} = \frac{1 + \left[ (3 - 2N) \left( \xi \right)^{2-N} + (2 - N) \left( \xi \right)^{3-N} - N \left( \xi \right)^{1-N} - \left( \xi \right)^{-N} \right] \left( \frac{\xi+1}{\xi} \right)^{-N}}{(N-2) \left(N-3\right)\xi^{2}}, \\ k_{5} = \frac{\Gamma_{\alpha} \left\{ \left[ (n-1)\xi^{3} + (3n-3)\xi^{2} - 2\xi - 2n \right] \left( \frac{\delta}{\xi+1} \right)^{N} + 2n\delta^{N} \right\}}{(6n^{2} - 8n + 2)\xi^{2}}, \\ k_{6} = k_{8} \left[ -\frac{8}{3}\delta^{N}n^{2} \left( -\frac{5}{4}\xi n + \frac{1}{4}\xi + \alpha \right) + \left(\xi + 1\right) \left( \frac{\delta}{\xi+1} \right)^{N} k_{9} \right], \\ k_{7} = \frac{I_{1}(\bar{\kappa})}{I_{0}(\bar{\kappa})} \bar{\kappa} \frac{\left[ (n-1)\xi^{3} + (3n-3)\xi^{2} - 2\xi - 2n \right] \left( \frac{\delta}{\xi+1} \right)^{N} + 2n\delta^{N}}{\delta\alpha\xi^{2} (n-1) \left( 3n-1 \right)}, \\ k_{8} = \frac{3N}{4\alpha\delta\xi^{3} (15n^{2} - 8n+1) \left( n-1 \right)}, \\ k_{9} = \frac{5}{3}\xi n^{3} \left( \xi^{2} + 2\xi - 2 \right) + k_{10}n^{2} + \frac{1}{3}\xi^{2}\alpha \left( \xi + 2 \right)^{2}}{-\frac{4}{3}\xi n \left( \xi + 2 \right) \left[ \alpha \left( \xi^{2} + 2\xi - 1 \right) - \frac{1}{4}\xi \right], \end{cases}$$
(A.9)

$$k_{10} = \alpha \left(\xi^4 + 4\xi^3 + \frac{8}{3}\xi^2 - \frac{8}{3}\xi + \frac{8}{3}\right) - 2\xi^3 - 4\xi^2 + \frac{2}{3}\xi,$$
 (A.10)

## Bibliografía

- M. Liu, Y. Liu, Q. Guo, and J. Yang. Modeling of electroosmotic pumping of nonconducting liquids and biofluids by a two-phase flow method. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 636:86–92, 2009.
- [2] T. Wandlowski, K. Holub, V. Marecek, and Z. Samec. The double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions—iv. solvent effect. *Electrochemica Acta*, 40(18):2887–2895, 1995.
- [3] B. J. Kirby. *Micro and Nanoscale Fluid Mechanics*. Cambridge University Press, 2010.
- [4] X. Wang, C. Cheng, S. Wang, and S. Liu. Electroosmotic pumps and their applications in microfluidic systems. *Microfluid Nanofluid*, 6:145–162, 2009.
- [5] D. J. Laser and J. G. Santiago. A review of micropumps. Journal of Micromechanics and Microengineering, 14:R35–R64, 2004.
- [6] R. F. Probstein. *Physicochemical hydrodynamics: an introduction*. John Wiley, 2005.
- [7] A. Brask, G. Goranovic, and H. Bruus. Electroosmotic pumping of nonconducting liquids by viscous drag from a secondary conducting liquid. In *Technical Proceedings* of the 2003 Nanotechnology Conference and Trade Show, volume 1, pages 190–193, 2003.
- [8] Y. Gao, T. N. Wong, C. Yang, and K. T. Ooi. Two-fluid electroosmotic flow in microchannels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284:306–314, 2005.
- [9] W. Choi, A. Sharmaa, S. Qian, G. Lim, and S. W. Joo. On steady two-fluid electroosmotic flow with full interfacial electrostatics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357:521–526, 2011.
- [10] J. Su, Y. J. Jian, L. Chang, and Q. S. Liu. Transient electro-osmotic and pressure driven flow of two-layer fluids through a slit microchannel. Acta Mechanica Sinica, 29(4):534–542, 2013.
- [11] S. Movahed, S. Khani, J. Z. Wen, and D. Li. Electroosmotic flow in a water column sunrounded by an immiscible liquid. *Journal of Colloid Interface Science.*, 372:207– 211, 2012.
- [12] A. J. Pascall and T. M. Squires. Electrokinetics at liquid/liquid interfaces. Journal of Fluid Mechanics, 684:163–191, 2011.

- [13] E. J. W. Verway and K. F. Niessen. The electrical double layer at the interface of two liquids. *Philosophical Magazine*, 28:435–446, 1939.
- [14] A. G. Volkov, D. W. Deamer, D. L. Tanelian, and V. S. Markin. Electrical double layers at the oil/water interface. *Progress in Surface Science*, 53(1):1–134, 1996.
- [15] K. R. Huang, Z. H. Hong, and J. S. Chang. Microfluidic mixing on application of traveling wave electroosmosis. *European Journal of Mechanics B/Fluids*, 48:153–164, 2014.
- [16] A. M. Afonso, M. A. Alves, and F. T. Pinho. Electro-osmotic flow of viscoelastic fluids in microchannels under asymmetric zeta potentials. *Journal of Engineering Mathematics*, 71:15–30, 2011.
- [17] M. Liu, Y. Liu, Q. Guo, and J. Yang. Modeling of electroosmotic pumping of nonconducting liquids and biofluids by a two-phase flow method. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 636:86–92, 2009.
- [18] G. Tang, D. Yan, C. Yang, H. Gong, J. C. Chai, and Y. C. Lam. Assessment of joule heating and its effects on electroosmotic flow and electrophoretic transport of solutes in microfluidic channels. *Electrophoresis*, 27:628–639, 2006.
- [19] X. Xuan, D. Sinton, and D. Li. Thermal end effects on electroosmotic flow in a capillary. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47:3145–3157, 2004.
- [20] O. Bautista, S. Sánchez, J. C. Arcos, and F. Méndez. Lubrication theory for electroosmotic flow in a slit microchannel with the phan-thien and tanner model. *Journal* of Fluid Mechanics, 722:496–532, 2013.
- [21] S. Sánchez, F. Méndez, L. Martínez-Suástegui, and O. Bautista. Asymptotic analysis for the conjugate heat transfer problem in an electro-osmotic flow with temperaturedependent properties in a capillary. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55:8163–8171, 2012.
- [22] A. Garai and S. Chakraborty. Micro-scale thermo-fluidic transport in two immiscible liquid layers subject to combined electroosmotic and pressure-driven transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52:2660–2666, 2009.
- [23] G. Karniadakis, A. Beskok, and N. Aluru. *Microflows and Nanoflows*. Springer, 2000.
- [24] J. H. Masliyah. Electrokinetic and colloid transport phenomena. Wiley-Interscience, 2006.
- [25] P. Tabeling. Introduction to microfluidics. Oxford University Press, 2010.
- [26] H. V. Helmholtz. Studien uber elctrische grenschichten. Annalen der Physik und Chimie, 7:337–387, 1879.
- [27] S. Ghosal. Electrokinetic flow and dispersion in capillary electrophoresis. Annual Review Fluid Mechanics, 38:309–338, 2006.
- [28] R. J. Hunter. Zeta potential in colloid science: principles and applications, volume 2. Academic Press, 2013.

- [29] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager. Dynamics of polymeric liquids, Vol. 1, Fluid Mechanics. Wiley, 2000.
- [30] B. J. Kirby and E. F. Hasselbrink Jr. Zeta potential of microfluidic substrates: 1. theory, experimental techniques, and effects on separation. *Electrophoresis*, 25:187–202, 2004.
- [31] L. G. Leal. Advanced Transport Phenomena. Fluids Mechanics and Convective Transport Processes. Cambridge University Press, 2007.
- [32] S. Middleman. Modeling axisymmetric flows: dynamics of films, jets, and drops. Academic Press, 1995.
- [33] H. Bruus. *Theoretical Microfluidics*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, 2008.
- [34] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcell Dekker, 1997.
- [35] S. Mandal, U. Ghosh, A. Bandopadhyay, and S. Chakraborty. Electro-osmosis of superimposed fluid in the presence of modulated charged surfaces in narrow confinements. *Journal of Fluid Mechanics*, 776:390–429, 2015.
- [36] H. C. Chang and L. Y. Yeo. Electrokinetically-Driven Microfluidics and Nanofluidics. Cambridge University Press, 2009.
- [37] F. W. J. Olver, D. W. Lozier, R. F. Boisvert, and Clark). NIST Handbook of Mathematical Functions. NIST Handbook of Mathematical Functions; print companion to (DLMF 2016), 2010.
- [38] J. D. Hoffman and S. Frankel. Numerical Methods for Engineers and Scientists. CRC Press, 2nd edition, 2001.
- [39] K. D. Huang and R. J. Yang. Numerical modeling of the joule heating effect on electrokinetic flow focusing. *Electrophoresis*, 27:1957–1966, 2006.
- [40] H. S. Kwak, H. Kim, J. M. Hyun, and T. H. Song. Thermal control of electroosmotic flow in a microchannel through temperature-dependent properties. *Journal of Colloid* and Interface Science, 335:123–129, 2009.
- [41] X. Xuan and D. Li. Analytical study of joule heating effects on electrokinetic transportation in capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 1064(2):227–237, 2005.
- [42] R. I. Tanner. Engineering Rheology. Oxford University Press, 2000.
- [43] M. Abramowitz and I. A. Stegun. Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. Dover Books on Mathematics, 1965.
- [44] Y. Gao, T. N. Wong, C. Yang, and K. T. Ooi. Transient two-liquid electroosmotic flow with electric charges at the interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, pages 117–128, 2005.
- [45] C. M. Bender and S. Orszag. Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers I: Asymptotic Methods and Perturbation Theory. Springer, 1999.