



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Deposición de microgotas en sustratos de vidrio mediante
termocavitación

Tesis

presentada como requisito parcial para obtener el grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

Eduardo Rosales Cortes

Asesorado por

Dr. Juan Pablo Padilla Martínez

Dr. Juan Castillo Mixcóatl

Puebla Pue.
Noviembre de 2023



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Deposición de microgotas en sustratos de vidrio mediante
termocavitación

Tesis

presentada como requisito parcial para obtener el grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

Eduardo Rosales Cortes

Asesorado por

Dr. Juan Pablo Padilla Martínez

Dr. Juan Castillo Mixcóatl

Puebla Pue.
Noviembre de 2023

Título: Deposición de microgotas en sustratos de vidrio mediante termocavitación

Estudiante: EDUARDO ROSALES CORTES

COMITÉ

Dra. Georgina Beltrán Pérez
Presidente

Dr. Placido Zaca Morán
Secretario

Dra. Emma Vianey García Ramírez
Vocal

Dr. Rafael Zaca Morán
Suplente

Dr. Juan Pablo Padilla Martínez
Asesor

Dr. Juan Castillo Mixcóatl
Coasesor

Agradecimientos

Quizá unas pocas líneas no sean espacio suficiente para expresar lo agradecido que estoy con todas las personas que me han acompañado a lo largo de esta travesía, sin embargo, dejo las siguientes palabras esperando que sepan cuanto los aprecio.

Agradezco profundamente a mis padres, Esther e Hilario, por su apoyo incondicional, por motivarme y por creer en mí, incluso cuando yo no lo hacía. Pero sobre todo, por siempre anteponer el bienestar de sus hijos sobre el suyo.

A mis hermanas, Jessica y Lucero, por todos los momentos que he compartido a lo largo de mi vida con ustedes, y por que de una u otra forma me hacen ser mejor persona.

A mi tío Pablo, por todo lo que me has enseñado, la paciencia que me has tenido y el apoyo que me has brindado desde que recuerdo.

Al Dr. Juan Pablo y al Dr. Juan, mis asesores, su guía y apoyo en la realización de este trabajo fueron fundamentales para alcanzar los objetivos, gracias por enseñarme y por compartir su experiencia.

Al Dr. Rafael por compartir sus conocimientos y experiencias conmigo y por que con sus pláticas por que en su momento me dio la guía que necesitaba y no sabía.

Al Dr. Placido por las observaciones a este trabajo y por los valiosos consejos brindados durante mi estancia en el Ecocampus.

Al jurado revisor de esta tesis, por su interés y compromiso.

A mis amigos de la poderosísima FCFM. A Abner, Amairani, Fernando, Yolanda y los demás “Licencia2” por su ayuda, por que juntos pasamos el tortuoso camino de cursar la carrera y que con los buenos momentos que pasamos hacían más amena la estancia en la facultad. A Julio por haber estado cuando lo necesitaba y por su valiosa ayuda cuando me aventure a mudarme.

A todas las personas que he olvidado mencionar, que seguramente no leerán esta líneas y que contribuyeron en mayor o menor medida a la realización de este trabajo y mi formación profesional.

Resumen

En las últimas tres décadas, se ha observado un notable avance en la tecnología de impresión por chorro, no solo en aplicaciones gráficas, sino también en campos como la electrónica flexible, la impresión 3D, la bioingeniería, la biomedicina y los dispositivos micro mecánicos y micro fluídicos. Estas nuevas aplicaciones requieren mecanismos de impresión capaces de ofrecer una alta calidad y confiabilidad en la impresión de una amplia variedad de líquidos. En este proyecto de tesis, se investigará el fenómeno de la termocavitación como una alternativa para desarrollar un dispositivo para la deposición de microgotas. Este fenómeno implica la formación, crecimiento y colapso de una burbuja de vapor en una solución con un alto coeficiente de absorción a la longitud de onda de trabajo. El diseño propuesto para el dispositivo incluye una cavidad cilíndrica y una cónica, separadas por una membrana termorresistente de látex. La primera cavidad contiene el líquido de trabajo donde se induce la burbuja de termocavitación, mientras que la segunda cámara alberga el líquido a depositar. El principio de operación del dispositivo es utilizar el pulso de presión generado por el crecimiento de la burbuja de termocavitación para expulsar microgotas a través de una tobera (cámara cónica) y depositarlas en sustratos de vidrio. El análisis y estudio se realizarán mediante el uso de una cámara rápida Phantom VEO 710L para obtener vídeos de alta velocidad de la expulsión de las microgotas. Además, se llevará a cabo microscopía óptica de las microgotas depositadas en el sustrato. Los líquidos seleccionados para la deposición son agua des-ionizada, propilenglicol, aceite SAE 40 y glicerina, debido a que sus propiedades físicas abarcan un amplio rango de valores de tensión superficial y viscosidad, lo que los hace adecuados para analizar el comportamiento del dispositivo en diferentes regímenes de impresión. El objetivo final de este proyecto de tesis es fabricar un dispositivo de impresión funcional que pueda ser utilizado en aplicaciones no gráficas.

Índice general

Resumen	VII
Objetivos	XVII
1. Introducción	1
1.1. Métodos de impresión	2
1.2. Inyección de tinta continua	2
1.3. Impresión gota por demanda	4
1.3.1. Impresión piezoeléctrica	4
1.3.2. Impresión térmica	5
1.3.3. Impresión electro-hidrodinámica	6
1.3.4. Impresión por aerosol	7
1.3.5. Impresión acústica	8
1.3.6. Impresión por impacto	10
1.3.7. Impresión asistida por láser	11
2. Marco teórico	15
2.1. Formación de gotas	15
2.1.1. Formación de la cabeza	16
2.2. Grupos adimensionales	17
2.2.1. Mapas de impresión	18
2.3. Termocavitación	21
2.3.1. Cambios de fase	21
2.3.2. Dinámica de la burbuja en termocavitación	23
2.3.3. Aplicaciones de la termocavitación	26
3. Dispositivo y diseño experimental	29
3.1. Diseño del dispositivo	29
3.2. Montaje experimental	32
3.3. Uso del dispositivo	34

4. Resultados y discusión	37
4.1. Experimentos con agua	37
4.2. Experimentos con propilenglicol	45
4.3. Experimentos con glicerina	51
4.4. Experimentos con aceite	54
4.5. Mapas de impresión	57
5. Conclusiones	61
Bibliografía	63

Índice de figuras

1.1. Clasificación de las tecnologías de impresión por chorro.	2
1.2. Inyección de tinta continua, a) sistema de deflexión binario, b) sistema de deflexión múltiple [13].	3
1.3. Cabezales de impresión piezoeléctricos de acuerdo al modo de deformación para generar las gotas [15].	5
1.4. Tipos de cabezales de impresión térmica, a) disparador superior, b) disparados lateral y c) calentador suspendido [10].	6
1.5. Esquema de los componentes de una impresora EHD [17].	7
1.6. Sistema de impresión por de aerosol en la configuración de atomización a) neumática y b) ultrasónica [18].	8
1.7. Esquema de impresión por ondas acústicas superficiales [10].	9
1.8. Impresión acustoforética, a) esquema de impresión, b) sistema de impresión que muestra el desprendimiento de las gotas cuando la fuerza capilar es superada por la fuerza de gravedad y acustoforética [20].	9
1.9. Esquema representativo del sistema de impresión por impacto de gota, donde una gota de diámetro D_0 y velocidad U_0 impacta una superficie superhidrofóbica con una apertura de poro L [14].	10
1.10. Esquema del montaje y principio de operación de la impresión LIFT con láser pulsado [22].	11
1.11. Esquema del montaje y principio de operación de la impresión CW-LIFT con láseres pulsados [22].	12
1.12. Vista lateral de la representación esquemática de la bioimpresión LIST [25].	13
2.1. Secuencias de imágenes de la formación de gotas [30].	16
2.2. Mapa de impresión en los espacios de parámetros de a We vs Re [2]	20
2.3. Diagrama de fase para agua a diferentes temperaturas y presiones [45].	22
2.4. Evolución temporal de una burbuja de termocavitación inducida con una potencia de 160mW y una posición focal, 260 μm , a) crecimiento, b) colapso y rebote, y c) emisión de onda acústica [45].	23

2.5. Frecuencia y amplitud de la onda acústica generada por el enfocamiento de un laser CW [45].	24
2.6. a) Comportamiento del tiempo de cavitación en función de la potencia láser, b) decaimiento exponencial de la incertidumbre en la mediciones de τ en función de la potencia láser [45].	25
2.7. Radio de la burbuja generada y pico de presión de la onda acústica en función de la potencia del láser [44].	26
2.8. Arreglo experimental para generar y estudiar la dinámica de las burbujas generadas [54].	27
2.9. Montaje experimental para generar gotas por termocavitación [55].	28
3.1. Esquema de los dispositivos preliminares contruidos, a) dispositivo con cavidad elíptica y membrana de látex, b) dispositivo con cavidad cilíndrica y membrana de aluminio.	30
3.2. Diseño del dispositivo: a) esquema de armado, b) placa superior del dispositivo, c) placa inferior, d) plano de la placa superior y e) plano de la placa inferior.	31
3.3. Dispositivo construido: a) vista superior, b) microscopía de la boquilla de impresión.	32
3.4. Representación esquemática del arreglo experimental.	33
4.1. Tiempo de encendido láser para generar un solo evento de termocavitación en función de la posición focal.	38
4.2. Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: a) 203, b) 254, c) 305 y d) 356 μm . En a), $L \approx 2$ mm y en las demás posiciones focales $L \approx 5$ mm.	39
4.3. Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: e) 406, f) 457 y g) 508 μm . La separación entre la boquilla y el vidrio es $L \approx 5$ mm	40
4.4. Posición vs tiempo del agua expulsada en el primer disparo con una posición focal de 203 μm	41
4.5. Régímenes de expulsión y velocidad del primer disparo de agua en función de la posición focal.	42
4.6. Velocidad inicial de los cuatro disparos de agua en función de la posición focal.	43
4.7. Matriz de agua.	44
4.8. Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: a) 203, b) 254, c) 305 y d) 356 μm . En a), $L \approx 4$ mm y en las demás posiciones focales, $L \approx 5$ mm.	46

4.9. Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: e) 406, f) 457 y g) 508 μm . La separación entre la boquilla y el vidrio es $L \approx 5$ mm.	47
4.10. Posición vs tiempo del propilenglicol expulsada en el primer disparo con una posición focal de 203 μm	48
4.11. Regímenes de expulsión y velocidad del primer disparo de propilenglicol en función de la posición focal.	49
4.12. Velocidad inicial de los cuatro disparos de propilenglicol en función de la posición focal.	50
4.13. Matriz de propilenglicol.	50
4.14. Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: a) 457 y b) 508 μm . La separación entre la boquilla y el vidrio es en $Z = 457$ μm , $L \approx 3$ mm) y en $Z = 508$ μm , $L \approx 5$ mm). . . .	51
4.15. Posición vs tiempo de la glicerina expulsada en el primer disparo con una posición focal de 457 μm	52
4.16. Regímenes de expulsión y velocidad del primer disparo de glicerina en función de la posición focal.	53
4.17. Velocidad inicial de los cuatro disparos de glicerina en función de la posición focal.	53
4.18. Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: a) 457 y b) 508 μm . La separación entre la boquilla y el sustrato de vidrio es $L \approx 5$ mm.	54
4.19. Posición vs tiempo del aceite expulsado en el primer disparo con una posición focal de 457 μm	55
4.20. Regímenes de expulsión y velocidad del primer disparo de aceite en función de la posición focal.	56
4.21. Velocidad inicial de los cuatro disparos de aceite en función de la posición focal.	57
4.22. Matriz de aceite.	57
4.23. Mapa de impresión para el primer disparo de los cuatro líquidos usados. Los marcadores azules corresponden al agua, los verdes al propilenglicol, los rojos a la glicerina y las magenta al aceite.	58
4.24. Mapa de impresión para el segundo disparo de los cuatro líquidos usados. . .	59
4.25. Mapa de impresión para el tercer disparo de los cuatro líquidos usados. . . .	59
4.26. Mapa de impresión para el cuarto disparo de los cuatro líquidos usados. . . .	60

Índice de tablas

3.1. Propiedades de los líquidos usados.	34
4.1. Parámetros adecuados para lograr una buena deposición.	60

Tabla de abreviaturas

Abreviatura	Significado
η	Viscosidad
γ	Tensión superficial
p_c	Momento debido a la tensión capilar
p_η	Momento debido a la tensión viscosa
ρ	Densidad
R	Radio de la gota
A	Área de la boquilla de impresión
V_{gota}	Volumen de la gota
u_{gota}	Velocidad de la gota
a	Longitud característica
v	Velocidad del líquido expulsado
Re	Número de Reynolds
We	Número de Weber
Oh	Número de Ohnesorge
Z_{Oh}	Inverso del número de Ohnesorge
Z	Posición focal

Objetivos

Objetivo general

Desarrollar un dispositivo óptico para la expulsión y deposición de microgotas en sustratos sólidos basado en el fenómeno de termocavitación.

Objetivos particulares.

- Fabricar un dispositivo fluidoico de dos cámaras, para la expulsión de gotas y/o chorros líquidos.
- Caracterizar la expulsión del líquido en función del tamaño de la burbuja de termocavitación (variando la potencia del láser), mediante el análisis de vídeos de alta velocidad.
- Elaborar mapas de impresión para evaluar la eficiencia del dispositivo a través del análisis de la dinámica de las gotas/chorros expulsados.
- Realizar matrices de deposición de microgotas en sustratos de vidrio, para analizar la calidad de impresión mediante microscopía óptica.

Capítulo 1

Introducción

La impresión por chorro (inkjet printing) se puede definir como el conjunto de tecnologías que abarca de manera general la eyección de gotas de líquido desde un cabezal de impresión, a través de una tobera y hasta un sustrato receptor [1]. Los procesos físicos que se ven implicados en la impresión por chorro que delimitan y diferencian esta técnica de otros tipos de impresión, son la generación de gotas, el posicionamiento e interacción de las gotas con el sustrato, y finalmente, algún método de solidificación para producir una deposición sólida [2].

La impresión por chorro, desde sus inicios en las décadas de 1970 y 1980, ha tenido numerosas aplicaciones en diversos campos de la industria. Las primeras aplicaciones fueron el marcado de productos con fechas, código de barras y direccionamiento de correo. Después, a partir de mediados de los años ochenta, era posible obtener una mayor resolución a tal grado que era posible la reproducción digital de texto e imágenes a bajo costo, lo que llevo al uso de esta tecnología en los ambientes domésticos y de pequeñas oficinas. Los siguientes avances llevaron a las aplicaciones actuales, el uso de la impresión por chorro para impresión comercial y como proceso de fabricación [3].

Los procesos de fabricación por este tipo de impresión son muy atractivos, pues al ser un proceso digital, la localización de cada gota a depositar puede ser determinada por la posición en una malla bidimensional. Esto representa una gran ventaja frente a otros procesos de impresión debido a que se pueden imprimir distintos productos sin hacer prácticamente ningún cambio en el mecanismo de impresión, reduciendo costos en procesos donde involucre el uso de una plantilla o máscara física. Además, se trata de un método de no contacto, pues una vez que la sustancia a imprimir es depositada, solo las fuerzas de interacción entre las gotas y el sustrato están presentes, lo cual hace posible la impresión en una amplia gama de sustratos y evita transferencias accidentales del material a imprimir y previene pérdida de calidad o contaminación en la impresión. Por último, un amplio rango de materiales puede ser depositados [3]. Estas características hacen que la impresión por

chorro tenga varios campos de aplicación más allá de las impresiones gráficas. Algunas de las aplicaciones de este tipo de impresión son: en bioingeniería para imprimir células vivas y biomateriales [4, 5], en el campo farmacéutico para la dosificación de pequeñas cantidades de fármacos [6], micro estructuras como micro-super capacitores [7], electrónica flexible [8], dispositivos micromecánicos y microfluídicos [9], entre otros. Las tecnologías de impresión por chorro existentes se pueden clasificar con base al principio físico con el que operan y los materiales con los que trabajan, y debido a las ventajas y desventajas relativas entre cada una de estas tecnologías hacen de la impresión por chorro un área actual de investigación. Una breve explicación de estas tecnologías se presenta en la siguiente sección, para una mayor descripción puede consultar las referencias [3, 10].

1.1. Métodos de impresión

La impresión por chorro, se puede clasificar en dos grupos principales: en inyección de tinta continua y gota por demanda. A su vez, estas técnicas se pueden clasificar de acuerdo con el método empleado para producir gotas [10].

Un esquema más detallado y actual de la clasificación de la impresión por chorro se muestra en la Figura 1.1. En esta figura se presentan las diferentes tecnologías que existen, entre los cuales está la impresión piezoeléctrica, térmica, con aguja, electro-hidrodinámica, acústica, acustoforética, y la impresión asistida por láser, entre otras.

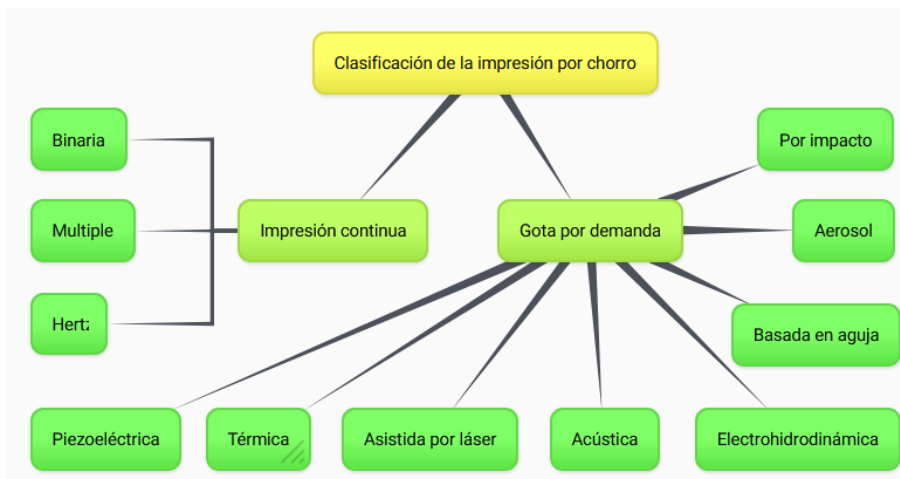


Figura 1.1: Clasificación de las tecnologías de impresión por chorro.

1.2. Inyección de tinta continua

El primer método de impresión desarrollado fue el de inyección de tinta continua (continuos inkjet, CIJ, por sus siglas en inglés) y sus principales aplicaciones son el marcado y

codificado de productos. En los sistemas basados en CIJ, una columna de líquido se expulsa a presión a través de una pequeña boquilla y posteriormente se forma una corriente de gotas por la inestabilidad de Rayleigh-Plateau [11]. La inestabilidad de Rayleigh-Plateau se refiere a las fluctuaciones en una columna líquida que conducen a su ruptura en gotas [12].

Un esquema de este sistema de impresión puede verse en la Figura 1.2. Las gotas generadas pasan a través de un par de electrodos que imparten una carga selectiva a cada gota, posteriormente, las gotas individuales se dirigen y posicionan al pasar por unas placas deflectoras que se sitúan a los lados de la corriente de gotas generadas y se mantienen a una gran diferencia de potencial. La producción continua de gotas hace necesaria la implementación de un mecanismo que elimine algunas gotas para evitar imprimir en zonas donde no se requiere, para lograr esto, es común que las gotas no deseadas se deflecten hacia un canal de recolección por el campo eléctrico aplicado. Las gotas no deseadas en impresión CIJ para aplicaciones gráficas y de marcado, comúnmente se reutilizan después de ser introducidas en el canal de recolección, pero para aplicaciones más complejas, el reciclaje de la tinta después de haber sido expuesta al ambiente conlleva el riesgo de contaminación. La posible contaminación de la tinta hace de la CIJ una técnica no apta para aplicaciones no gráficas, sin embargo, una de sus principales ventajas es la alta tasa de generación de gotas que pueden exceder los 250 KHz y su diámetro esta entre los 80 y 100 μm [1, 2].

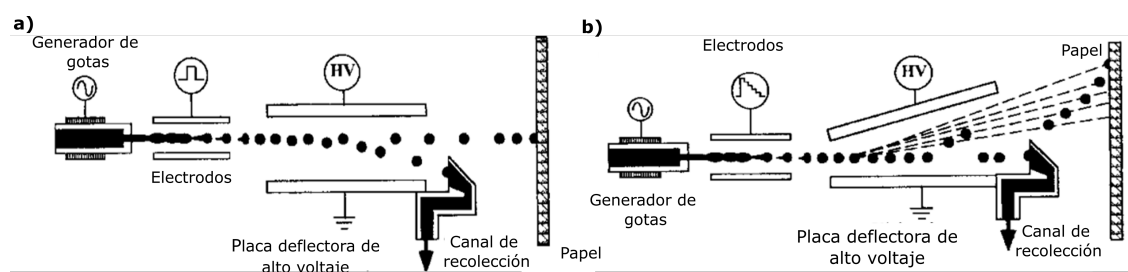


Figura 1.2: Inyección de tinta continua, a) sistema de deflexión binario, b) sistema de deflexión múltiple [13].

La forma en que se deflectan las gotas da lugar a los diferentes tipos de CIJ. En el sistema binario las gotas solo pueden estar en dos estados, cargadas o no [13]. Las gotas cargadas son las que se deflectan al canal de recolección y las gotas no cargadas son las que impactan en el papel, como se ve en la Figura 1.2a. En el sistema múltiple, las gotas son cargadas y deflectadas a diferentes niveles de voltaje, lo que provoca un posicionamiento en diferentes lugares cuando la gota impacta al sustrato, como se ve en la Figura 1.2b [13].

1.3. Impresión gota por demanda

El segundo método de impresión desarrollado fue el gota por demanda (drop-on-demand, DoD, por sus siglas en inglés) y la diferencia principal con la impresión CIJ es la generación de gotas individuales cuando es necesario. La impresión DoD convencional forma gotas mediante la propagación de un pulso de presión en el fluido a imprimir, mismo que este contenido en una cámara situada detrás de la boquilla de impresión [2]. Si el pulso de presión es lo suficientemente grande, se expulsa una columna de líquido y posteriormente, se forma la gota. En ausencia del pulso de presión, el líquido se mantiene en su lugar por la tensión superficial en la boquilla. El posicionamiento de la gota se consigue situando la boquilla de la impresora sobre el lugar deseado del sustrato antes de expulsar la gota [2]. Las tecnologías de impresión DoD más recientes, como lo son la asistida por láser, acústica, electro-hidrodinámica, entre otras, pueden prescindir del uso de la boquilla debido a su mecanismo de operación, como se describirá en las siguientes secciones.

La impresión DoD tiene sus principales aplicaciones en la impresión gráfica, desde el uso doméstico hasta la impresión comercial [10], pero también presenta algunas ventajas frente a la impresión CIJ que hacen de la impresión DoD la más adecuada para aplicaciones no gráficas. Las principales ventajas de la impresión DoD son la alta resolución espacial entre gotas, se evita el riesgo de contaminación del fluido a imprimir al no tener que reciclarlo y dependiendo del mecanismo por el cual se genera el pulso de presión, se puede imprimir una amplia gama de fluido [2]. Sin embargo, las principales desventajas que tiene la impresión DoD son la presencia de gotas secundarias comúnmente llamadas “gotas satélites” y la obstrucción de la boquilla de impresión. Las gotas satélite son producto del proceso de ruptura de la columna líquida que forma las gotas y afectan directamente la calidad de impresión, pues disminuye significativamente la resolución y precisión de impresión. La obstrucción de la boquilla se produce principalmente debido a la evaporación del disolvente al intentar imprimir tintas con una mayor carga de masa o partículas grandes [14].

El pulso de presión necesario para producir gotas se puede generar de distintas formas y cada una de ellas da origen a los diferentes tipos de impresión DoD, como se observa en la Figura 1.1.

1.3.1. Impresión piezoeléctrica

La impresión DoD piezoeléctrica utiliza un pulso de voltaje aplicado a un elemento piezoeléctrico que provoca su deformación y, por tanto, la del canal lleno de tinta, creando así una onda de presión en la tinta [15]. Posteriormente, la energía de la onda es guiada hacia la boquilla para crear los perfiles de presión y velocidad que permiten la expulsión de las gotas. Este tipo de impresión es el más controlable y flexible, pues el volumen y la velocidad de las gotas puede ser fácilmente modulado con el ancho y la intensidad del

impulso piezoacústico [11].

El modo de deformación del actuador piezoeléctrico clasifica a la impresión DoD piezoeléctrica en los diferentes tipos existentes: compresión, flexión, empuje y cizallamiento, como se puede observar en la Figura 1.3 [15].

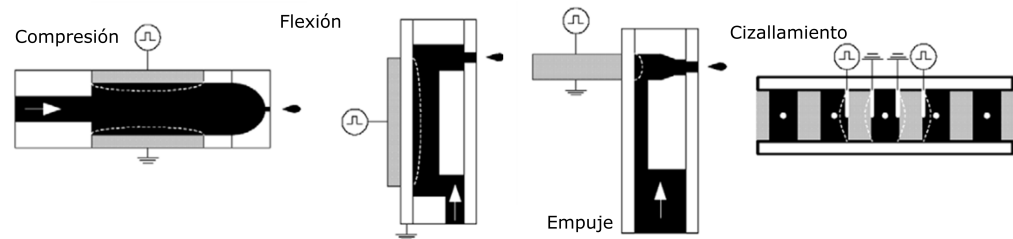


Figura 1.3: Cabezales de impresión piezoeléctricos de acuerdo al modo de deformación para generar las gotas [15].

Aunque la impresión DoD piezoeléctrica es comercial, aún presenta algunos retos a resolver para mejorar la calidad de impresión, como por ejemplo, evitar la obstrucción de la boquilla de impresión, los efectos asimétricos tales como la presencia de gotas satélites, la estabilidad del chorro y el arrastre de burbujas de aire dentro del canal de tinta [13]. La tasa de generación de gotas expulsadas por este tipo de impresión son de alrededor de 10 – 100 KHz con volúmenes de $\sim 0.5 - 100$ pL, lo que indica que se pueden alcanzar resoluciones de impresión muy altas [11].

1.3.2. Impresión térmica

La impresión DoD térmica actualmente, es la más usada en impresoras de oficina y de uso doméstico. Este tipo de impresión utiliza un elemento resistivo ubicado en la cámara de tinta detrás de la boquilla, cuando la resistencia incrementa rápidamente su temperatura alrededor de los 300 – 400 °C para evaporar la tinta [16]. Después, se crea una burbuja de vapor que incrementa su tamaño rápidamente produciendo un desplazamiento de tinta y que provoca que esta salga de la boquilla de impresión. Una vez formada la gota, se crea un vacío dentro de la cámara que, posteriormente, se vuelve a llenar para repetirse el proceso, el cual dura algunos microsegundos [16]. De acuerdo a la ubicación del resistor entre la cámara de tinta y la boquilla se obtienen las diferentes configuraciones de impresión térmica, como se muestra en la Figura 1.4.

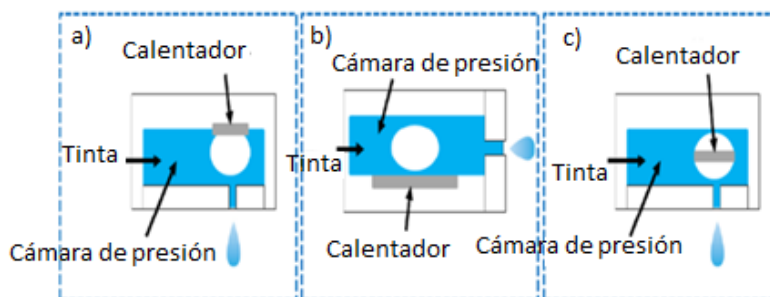


Figura 1.4: Tipos de cabezales de impresión térmica, a) disparador superior, b) disparador lateral y c) calentador suspendido [10].

Entre las principales ventajas que tiene este tipo de impresión es el bajo costo de los cabezales de impresión y su capacidad para crear gotas pequeñas, lo que implica una mayor resolución de impresión, sin embargo, sus principales desventajas recaen en las características que debe cumplir la tinta a imprimir, pues no solo tiene que ser capaz de vaporizarse (soluciones acuosas), sino que también debe soportar altas temperaturas sin dañarse [16], además de la corta vida útil del resistor debido a la electromigración y el daño causado por la cavitación de las burbujas y las grietas inducidas por el estrés térmico [10].

1.3.3. Impresión electro-hidrodinámica

La impresión por chorro electro-hidrodinámico (electrohydrodynamic jet printing, EHD, por sus siglas en inglés) es una técnica de impresión DoD que ha ganado atención en los últimos años. Este tipo de impresión utiliza un campo eléctrico aplicado para inducir la eyección de la tinta por una boquilla conductora hacia el sustrato [17]. Cuando el campo eléctrico supera la tensión superficial de la tinta, esta se separa de la boquilla y se expulsa un chorro, como se puede observar en la Figura 1.5, donde se utiliza un tubo capilar como boquilla. A diferencia de las demás tecnologías de impresión por chorro, la impresión EHD puede funcionar como DOD o CIJ según sea la forma del potencial aplicado, por ejemplo, para lograr la impresión de un chorro continuo es conveniente utilizar un voltaje CC constante, en cambio, para lograr impresión DOD se puede superponer una señal AC sobre una CC constante y obtener la expulsión controlada de gotas; aunque también se puede lograr con una señal CC inestable [17].

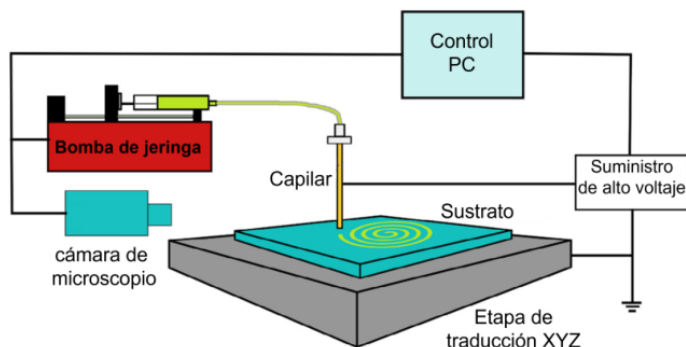


Figura 1.5: Esquema de los componentes de una impresora EHD [17].

Una de las principales ventajas de la impresión EHD es la formación de un cono de Taylor característico, que implica que el chorro producido pueda tener dimensiones menores a la de la boquilla de impresión, alcanzando una resolución lateral de impresión de hasta 50 nm, a diferencia de las demás tecnologías de impresión con boquillas donde el tamaño del chorro (y de las gotas) está limitado por el tamaño de la boquilla [17]. Sin embargo, algunas de las desventajas que presenta es que solo puede trabajar con soluciones/suspensiones y la dificultad de imprimir en sustratos aislantes [17].

1.3.4. Impresión por aerosol

La impresión por de aerosol (aerosol jet printing, AJP, por sus siglas en inglés) es una técnica de escritura directa de alta resolución que puede imprimir materiales con una amplia gama de viscosidades que van desde 1 hasta 2500 $mPa \cdot s$ aproximadamente [18]. La AJP se basa en la atomización/nebulización (suspensión de partículas líquidas en un gas portador) de una tinta por procesos neumáticos o ultrasónicos, como se muestra en la Figura 1.6. En la AJP neumática un flujo a alta presión de gas inerte es inyectado en el depósito de tinta donde, debido al efecto Venturi, la tinta es arrastrada hacia arriba a través del tubo capilar y luego separada por el chorro, generando así una nube uniforme (aerosol) que posteriormente filtra las gotas con bajo momento lineal con un separador aerodinámico (impactador virtual) mediante un flujo de escape, y así, suministra un chorro uniforme de gotas para la deposición. Esta configuración de AJP produce gotas con diámetros medios de aproximadamente 1 μm . En la AJP ultrasónica se utiliza un transductor ultrasónico para la formación directa de aerosoles, de esta manera se evita el uso del impactador virtual y además, se generan gotas más uniformes y pequeñas de aproximadamente 0.2 μm de diámetro. En ambas configuraciones se utiliza un burbujeador lleno de disolvente de tinta para compensar la evaporación del mismo durante el proceso. Después de generar la corriente uniforme de aerosol se utiliza un flujo de gas envolvente para colimar y enfocar el

flujo central de aerosoles en un haz estrecho para depositarlo en una superficie libre [18].

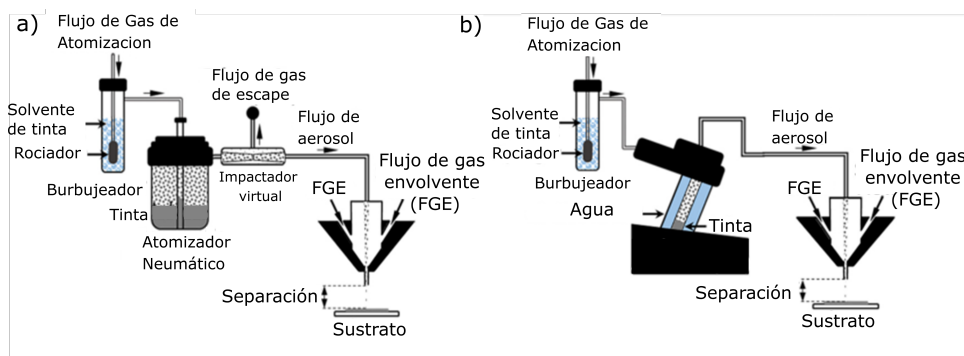


Figura 1.6: Sistema de impresión por de aerosol en la configuración de atomización a) neumática y b) ultrasónica [18].

La complejidad y alta inestabilidad de la AJP produce diferentes procesos adversos, por ejemplo, la presencia de partículas satélite, la deposición de líneas con bordes discontinuos y la colimación inconsistente del flujo; lo que provoca la desviación de los regímenes óptimos de impresión en el proceso AJP [18].

1.3.5. Impresión acústica

La impresión acústica es otra de las diferentes tecnologías de impresión y se puede dividir en dos grupos: la impresión por ondas acústicas superficiales y la acustoforética.

Impresión SAW

Las ondas acústicas superficiales (superficial acoustic waves, SAW, por sus siglas en inglés) son ondas electro-elásticas del orden de nanómetros, a una frecuencia de vibración mecánica del orden de megahertz que se propaga a través de la superficie de un sustrato de material piezoeléctrico [19]. El dispositivo SAW más simple está compuesto de un sustrato piezoeléctrico con transductores interdigitales (IDTs) metálicos cruzados e impresos en la superficie del sustrato piezoeléctrico. Cuando se aplica una señal eléctrica alterna a los IDTs, la señal eléctrica se convierte en energía mecánica por el efecto piezoeléctrico inverso del sustrato [19]. La impresión SAW se logra al colocar una gota líquida en un dispositivo SAW, donde la componente vertical de la vibración del dispositivo provoca inestabilidades en la gota. Esas inestabilidades conducen a la expulsión de una columna de líquido y, posteriormente, a la formación de una gota más pequeña [19]. Un esquema de este tipo de impresión se puede observar en la Figura 1.7.

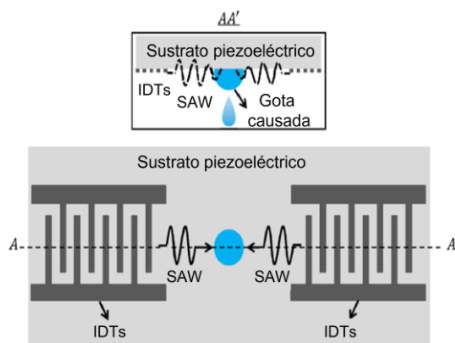


Figura 1.7: Esquema de impresión por ondas acústicas superficiales [10].

Las gotas generadas con la impresión SAW pueden tener un volumen de hasta $2 \mu\text{l}$. Además este tipo de impresión no presenta el problema de obstrucción de boquilla que tiene la impresión DoD convencional, lo que la hace compatible para la bioimpresión o tintas con otras muestras de moléculas. La principal desventaja de la impresión SAW es la dificultad de cambiar el tamaño de las gotas generadas con un mismo dispositivo SAW [19].

Impresión acustoforética

Por otro lado, la impresión acustoforética consiste en enfocar ondas acústicas en una interfase líquido-aire para lograr una expulsión controlada de gotas, como se puede ver en la Figura 1.8a. El desprendimiento de la gota se logra cuando la suma de la fuerza acustoforética y la fuerza de gravedad es mayor que la fuerza de capilaridad que retiene al líquido. El tamaño de las gotas y su frecuencia de generación es controlado por la fuerza acustoforética aplicada, que a su vez esta determinada por las ondas acústicas aplicadas [20].

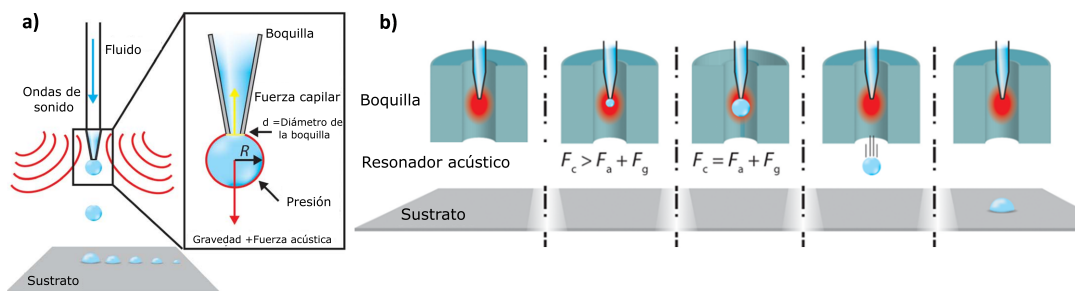


Figura 1.8: Impresión acustoforética, a) esquema de impresión, b) sistema de impresión que muestra el desprendimiento de las gotas cuando la fuerza capilar es superada por la fuerza de gravedad y acustoforética [20].

El sistema de impresión acustoforético reportado en [20] se compone de tres partes principales, i) un resonador acústico (en ese caso utilizó un resonador de Fabry-Pérot), ii) un sistema dispensador de fluidos y iii) una fuente de sonido (actuador). Para ese sistema de impresión se utilizó una frecuencia ultrasónica de conducción de 25 KHz y se logró imprimir una amplia gama de líquidos con viscosidades desde $1mPa \cdot s$ hasta $25000mPa \cdot s$. Aunque este es un sistema puede tener boquillas funcionando como dispensador de fluidos, las dimensiones de estas no limitan el tamaño de las gotas generadas, como en la mayoría de los sistemas basados en boquillas. Debido a estas características, la impresión acustoforética no solo puede imprimir líquidos altamente viscosos, si no que también puede imprimir gotas de diferente tamaño con la misma boquilla [20].

1.3.6. Impresión por impacto

La impresión por impacto de gota es una técnica DoD donde se utiliza el impacto generado por una gota sobre una malla superhidrofóbica. El balance entre la presión dinámica del impacto de la gota y la presión de ruptura del tamiz generan ondas capilares dentro de la gota cuando impacta sobre el tamiz, esto genera una cavidad de aire que colapsa y provoca la eyección de una única gota a través del tamiz. El sistema de impresión utilizado por la impresión de impacto por gota es muy simple y de bajo costo comparado con otros tipos de impresión, un esquema de este se puede observar en la Figura 1.9 [14].

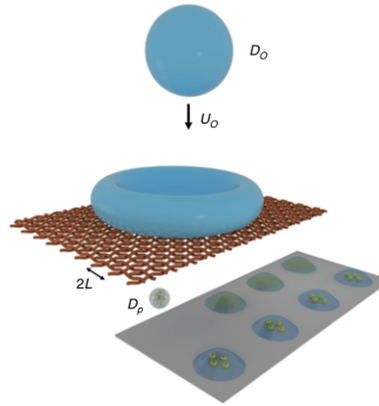


Figura 1.9: Esquema representativo del sistema de impresión por impacto de gota, donde una gota de diámetro D_0 y velocidad U_0 impacta una superficie superhidrofóbica con una apertura de poro L [14].

Al ser una técnica libre de boquillas, la impresión por impacto de gota presenta varias ventajas para imprimir partículas con alta carga de masa y de gran tamaño ($\sim 20 \mu m$), pues evita el problema de obstrucción de boquillas y logra una impresión libre de gotas

satélite. Sin embargo, la resolución alcanzada por este tipo de impresión (gotas de $\sim 42 \mu\text{m}$ de diámetro) no es lo suficientemente alta como en la impresión EHD y aunque no puede imprimir líquidos con el mismo rango de viscosidades que la impresión acsutoforética, es apta para imprimir líquidos altamente viscosos (hasta $58 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) [14].

1.3.7. Impresión asistida por láser

Por último, la impresión asistida por láser es una técnica para imprimir materiales/tintas desde un sustrato donante recubierto por una capa donante hasta un sustrato receptor mediante el uso de un haz láser [21]. Esta técnica recibe el nombre de transferencia directa inducida por láser (LIFT por sus siglas en inglés). En un sistema de impresión LIFT, un haz láser se modifica, dirige y enfoca en la interfaz del sustrato-capa donante a través de elementos ópticos [21]. La impresión LIFT trabaja usualmente con láseres pulsados con duración de pulsos del orden de nanosegundos, pero también puede utilizarse con láseres de onda continua. La principal diferencia al usar láseres pulsados esta en la generación de gotas, pues una vez que el haz está enfocado en la capa donante, la absorción de la radiación láser provoca un cambio de temperatura que genera una burbuja de vapor a alta presión que se expande y empuja el líquido circundante expulsandolo en forma de chorro hacia el sustrato receptor [21]. Un esquema representativo se puede ver en la Figura 1.10.

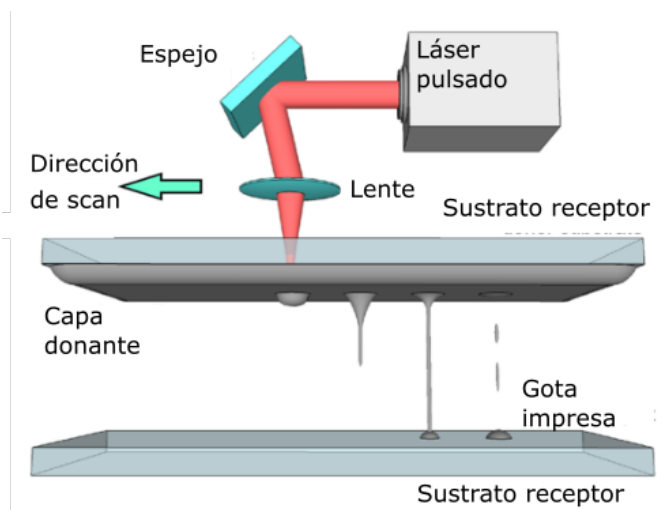


Figura 1.10: Esquema del montaje y principio de operación de la impresión LIFT con láser pulsado [22].

La impresión LIFT con láser de onda continua recibe el nombre de CW-LIFT y es utilizada únicamente para imprimir líquidos, como tintas conductoras [22, 23]. La generación de gotas en la CW-LIFT es producto de la continua generación de burbujas en el área irradiada de la capa donante, esto provoca la pulverización de la tinta y su posterior

expulsión en diferentes direcciones. La pulverización de la tinta hace que la CW-LIFT no sea adecuada para imprimir "píxeles" únicos, lo que limita el uso de esta técnica a imprimir líneas o formas continuas [24], un esquema representativo de este tipo de impresión se puede ver en la Figura 1.11. El sistema de impresión reportado en [24] opera con un láser Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) con potencias de entre $0.5 - 3.6 \text{ W}$, para producir líneas de nanopartículas de plata con un ancho de entre $120 - 240 \mu\text{m}$. La principal desventaja en este sistema de impresión es la dirección poco controlable de las gotas expulsadas y la presencia de gotas satélite.

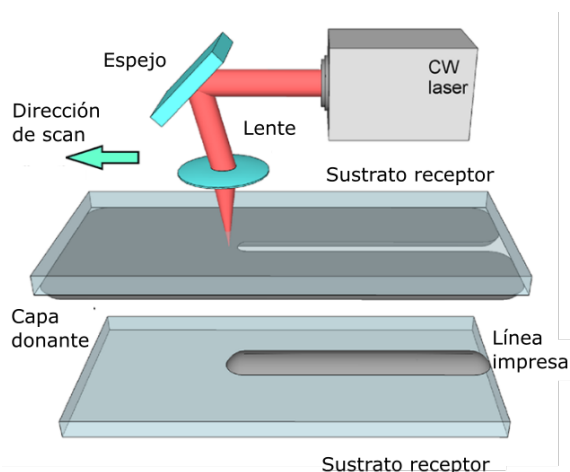


Figura 1.11: Esquema del montaje y principio de operación de la impresión CW-LIFT con láseres pulsados [22].

La longitud de onda del láser en la impresión LIFT no es un factor importante siempre que coincida la transparencia del sustrato donante con la absorción de la capa donante. Los parámetros que determinan una impresión óptima dependen de las propiedades reológicas de la tinta, el grosor de la capa donante y la fluencia del láser [22, 21]. Para lograr chorros estables y posteriormente una transferencia de material exitosa, la fluencia proporcionada por el láser debe estar justo por encima del umbral donde se presenta la expulsión de material, aquí las propiedades de la tinta son de suma importancia, pues a medida que aumente la viscosidad los chorros estables se producen en un rango más amplio de fluencias. Además, la impresión LIFT al ser libre de boquillas, es capaz de imprimir tintas de alta viscosidad y con partículas relativamente grandes, imprimiendo gotas con volúmenes de hasta 0.2 pL [21]. Esas características hacen que este tipo de impresión sea capaz de imprimir una amplia gama de materiales con aplicaciones en campos como la electrónica impresa, ingeniería de tejidos o sensado. Estas aplicaciones pueden requerir la impresión de materiales delicados, y para no dañar el material a imprimir se utiliza una capa intermedia, también conocida como capa de sacrificio que absorbe la radiación láser y posteriormente

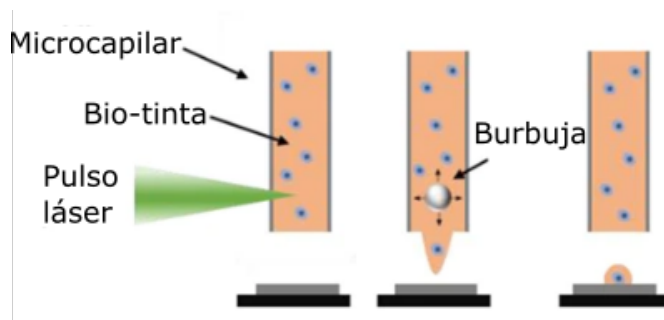


Figura 1.12: Vista lateral de la representación esquemática de la bioimpresión LIST [25].

se descompone para ayudar a imprimir el material sin que este sufra daños. Las principales desventajas de este tipo de impresión son el alto costo de los elementos necesarios para llevarla a cabo, la dificultad de hacer una película uniforme para la capa donante y si no se usa la capa de sacrificio adecuada, la alteración de la tinta [21].

Las técnicas LIFT son muy utilizadas en la bioimpresión asistida por láser, donde los principales objetivos son imprimir células vivas y biotintas altamente viscosas con una alta resolución [25]. Los requerimientos de la bioimpresión llevan a la creación de variantes de la técnica LIFT, por ejemplo, para imprimir un 1 cm^3 de biomaterial se requiere una capa donante de biotinta de 1 m^2 con un espesor de $5 - 20\text{ }\mu\text{m}$, lo que presenta una limitación en el uso de esta técnica [26].

Una de las variantes es la transferencia lateral inducida por láser (LIST por sus siglas en inglés). La técnica LIST utiliza el enfocamiento de un haz láser pulsado en un tubo capilar para inducir una burbuja de vapor en sus paredes y expulsar una columna de líquido que posteriormente se rompe para formar una gota [27, 26]. El dispositivo reportado por [26] trabaja enfocando un láser pulsado de una longitud de onda $\lambda = 532\text{ nm}$, con duración de pulso de 6 ns y energías por pulso que van desde 50 a $150\text{ }\mu\text{J}$ dentro de un tubo capilar lleno de biotinta con células vivas, con capacidad de expulsar gotas con volúmenes en un rango de $1.2 - 6.1\text{ nL}$, como se puede ver en la Figura 1.12. La principal desventaja de ese dispositivo es la posibilidad de dañar las células por la absorción directa de la radiación [26].

Debido a esto, en este proyecto de tesis, proponemos estudiar e investigar el fenómeno de termocavitación en el desarrollo de un dispositivo para la impresión DoD controlado por un láser de onda continua y mediana potencia, proporcionando una técnica alternativa a la impresión por láseres pulsados y que tenga el potencial de ser empleado para la deposición de soluciones viscosas, para aplicaciones no gráficas, por ejemplo, la impresión de microgotas para el desarrollo de sensores de gases.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Formación de gotas

La formación de gotas en la impresión DOD es un fenómeno que por su naturaleza requiere de un estudio especializado en física de fluidos experimental y computacional con el propósito de obtener una descripción completa del fenómeno y sus implicaciones. Aunque en este trabajo de tesis se describe una de las principales etapas presentes en la formación de gotas, un estudio más detallado se pueden encontrar en las Referencias [28, 29]. La formación de gotas, de manera general, se puede dividir en las etapas que muestra la Figura 2.1. La primer etapa es la eyección y estiramiento del líquido, en esta primera etapa se forma la “cabeza de la gota” y termina cuando se separa el líquido de la boquilla. En la segunda etapa, el líquido que se estira después de la cabeza de la gota forma un ligamento de líquido que se llama cola de la gota; en los puntos donde el radio de la cola tiende a cero se produce una ruptura y provoca el desprendimiento del líquido de la boquilla o la fragmentación del chorro. La tercera etapa es la fragmentación de la cola, aquí los puntos de fragmentación y las velocidades de la cabeza y cola de la gota son factores determinantes en el comportamiento del líquido expulsado antes de que impacte el sustrato. La velocidad de la cabeza de la gota puede ser lo suficientemente baja como para que la cola se contraiga y se fusione con la cabeza para producir una única gota; este es el caso deseable en un proceso de impresión, pues no hay gotas satélites [28]. A velocidades más altas, la cabeza de la gota se desprende de la cola y se forman gotas satélites que generalmente tienen diferentes velocidades y tamaños. La distinción entre estas etapas es necesaria debido a los procesos físicos que intervienen en en cada una de ellas.

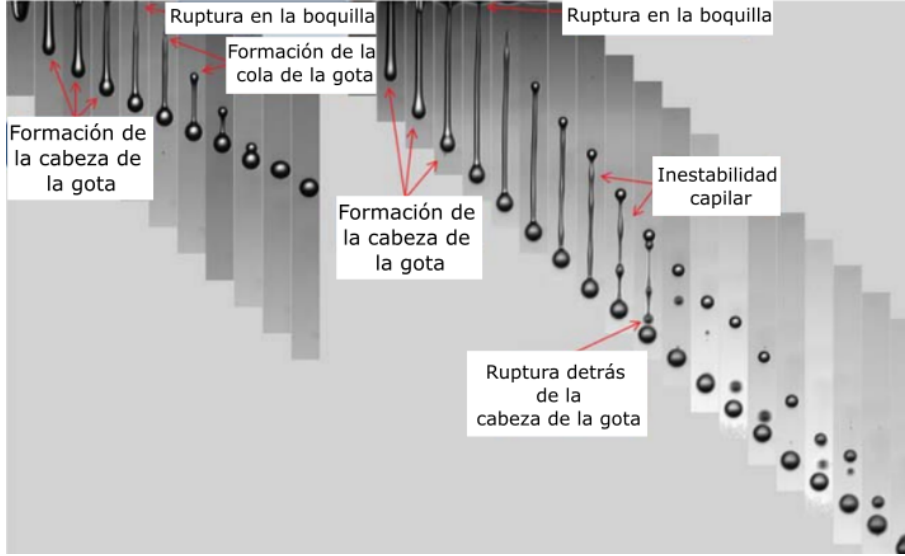


Figura 2.1: Secuencias de imágenes de la formación de gotas [30].

2.1.1. Formación de la cabeza

La formación de la cabeza se lleva a cabo durante la expulsión de líquido a través de la boquilla. Entonces, el tamaño y la velocidad de la cabeza de la gota se establecen en los primeros instantes de la expulsión de líquido a través de la boquilla. Estas cantidades pueden ser estimadas al integrar el flujo de masa y de momento del líquido sobre el tiempo [28]. El flujo de masa está dado por ρAu , donde ρ es la densidad del fluido y u es la velocidad con la que sale la tinta de una boquilla con sección transversal de área A . El flujo de masa sirve para calcular el volumen de la gota, pues solo basta con integrar el flujo de fluido a través de la boquilla desde el momento, t_0 , donde la tinta comienza a ser expulsada hasta el momento, t_f , donde la velocidad de la tinta es menor que la velocidad de la gota y la tinta se dirige hacia dentro de la boquilla, después de esto la velocidad es tomada como cero [28]. La expresión para calcular el volumen de la gota, V_{gota} , está dada por:

$$V_{gota} = \int_{t_0}^{t_f} A u dt. \quad (2.1)$$

Por otro lado, el flujo de momento consiste en la advección de momento en la gota, la tensión capilar y la tensión viscosa. El cambio de momento provocado por la tensión capilar y la tensión viscosa ralentizan a la cabeza de la gota, es decir, reducen el momento debido a la advección del fluido [28]. El momento debido a la tensión viscosa, p_η , se puede calcular con el uso de la aproximación de chorro delgado (slender-jet approximation ¹) y considera

¹Esta aproximación se usa cuando se tienen chorros con simetría radial y es lo suficientemente delgado comparado con su longitud, para más información se puede consultar la Referencia [29].

el estiramiento y adelgazamiento del chorro hasta que su radio tiende a cero y esta dado por la siguiente expresión

$$p_\eta = -3\eta A, \quad (2.2)$$

donde η es la viscosidad del líquido, además, se asume que inicialmente el chorro ocupa toda el área de salida de la boquilla; el signo menos indica que el momento que transfiere la tensión viscosa frena a la gota y la arrastra hacia el interior de la boquilla. La formación del área superficial de la cabeza de la gota implica una disminución en la advección del momento, esto tiene su origen en la fuerza capilar del líquido en la boquilla que a su vez provoca la tensión capilar. La tensión capilar esta presente mientras el líquido es eyectado, es decir, comienza cuando el líquido empieza a salir de la boquilla (t_0) y termina cuando deja por completo la boquilla (t_f). Además, la tensión capilar es proporcional al radio del chorro, pues la fuerza capilar es $\pi R\gamma$, donde γ es la tensión superficial, si se asume que el chorro tiene un radio igual al de la boquilla [28]. Así, el momento debido a la tensión capilar, p_c , es

$$p_c = (t_f - t_0)\pi R\gamma. \quad (2.3)$$

La velocidad de la gota se aproxima tomando las ecuaciones 2.2, 2.3 y la advección de momento dada por ρAu^2 integrada en el intervalo $[t_0, t_f]$, y se obtiene la siguiente expresión

$$v_{gota} = \frac{1}{\rho V_{gota}} \left(\int_{t_0}^{t_f} \rho Au^2 dt - 3\eta A - (t_0 - t_f)\pi R\gamma \right). \quad (2.4)$$

Esta expresión indica que la velocidad de la gota siempre sera menor que la velocidad con la que el líquido sale de la boquilla [28]. Las etapas posteriores a la formación de la cabeza son la formación de la cola y su ruptura. Estas etapas abarcan la evolución de la cola, su velocidad y la posibilidad de que la cola se fusione con la cabeza o se rompa en gotas satélite, sin embargo, el estudio de estas etapas no entran dentro del objetivo de esta tesis.

2.2. Grupos adimensionales

El comportamiento del líquido expulsado en la impresión DoD también puede abordarse con el uso de números adimensionales. Uno de los primeros trabajos que abordó este problema fue el de Fromm, 1984 [31]. En su análisis, utilizó un grupo adimensional de propiedades del fluido para resolver las ecuaciones de Navier-Stokes que describen el flujo del líquido, permitiéndole modelar la dinámica del fluido en el proceso de generación del chorro [31]. El grupo de números adimensionales que describen el comportamiento del fluido son los números de Reynolds (Re), Weber (We) y Ohnesorge (Oh). El número de Reynolds se utiliza para describir el régimen de flujo de un fluido, y se define como la relación entre las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas en el fluido. El número de Reynolds se calcula

utilizando la siguiente fórmula:

$$Re = \frac{v\rho a}{\eta}, \quad (2.5)$$

donde ρ , v y η son la densidad, velocidad y viscosidad del fluido, respectivamente y a es la longitud característica del sistema (como el diámetro de la boquilla, la gota o el diámetro del chorro) [30]. El número de Weber se utiliza para describir la importancia relativa de las fuerzas de superficie y las fuerzas inerciales en un fluido. Se define como la relación entre la energía cinética y la energía superficial del fluido. El número de Weber se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$We = \frac{v^2 \rho a}{\gamma}, \quad (2.6)$$

donde γ es la tensión superficial del fluido [30]. El número de Ohnesorge describe solo las propiedades físicas del fluido y la escala de longitud, pero es independiente de la velocidad y en consecuencia, de las condiciones que generan la expulsión del fluido, se calcula de la siguiente forma:

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\gamma \rho a}}. \quad (2.7)$$

Este número adimensional representa la relación entre las fuerzas viscosas y las fuerzas de tensión superficial. Si el número de Ohnesorge es alto ($Oh \sim 1$), las fuerzas viscosas predominan y evitan la separación de gotas, pero si es demasiado bajo ($Oh \sim 0.1$) el chorro expulsado tendrá un gran número de gotas satélite [30]. Algunos autores utilizan el inverso del número de Ohnesorge y lo denotan de la siguiente manera:

$$Z_{Oh} = \frac{1}{Oh}. \quad (2.8)$$

2.2.1. Mapas de impresión

La influencia de las propiedades del líquido a imprimir es un factor determinante en el proceso de impresión, pues la adecuada combinación de valores dan lugar a un óptimo proceso de impresión. El número Z_{Oh} proporciona la información necesaria (pero no suficiente) para cuantificar y establecer el rango de valores para un óptimo proceso de impresión. Los diferentes rangos reportados en [32, 33, 34] indican que los límites de imprimibilidad aún no están bien establecidos, pero se puede utilizar como estándar el propuesto por Reis et al. 2000, donde $1 \leq Z_{Oh} \leq 10$ [35]. Otro factor limitante para la generación de gotas es la velocidad mínima que debe tener el líquido expulsado para superar la tensión superficial de la interfaz líquido-aire en la boquilla del inyector. Esto es debido a que es necesario aplicar una presión mínima para superar la presión generada por la tensión superficial en la boquilla, P , la cual es del orden $P \approx 4\gamma/d$, donde d es el radio de la boquilla. La presión aplicada es generada por la inercia del líquido y está dada por $P_i = \rho v^2$, donde v es la

velocidad del líquido dentro de la boquilla [36]. La velocidad mínima se obtiene al igualar estas expresiones y despejar

$$v_{min} = \left(\frac{4\gamma}{\rho d} \right)^{1/2},$$

en términos del número de Weber y de los otros dos números adimensionales se tiene

$$We = (ReOh)^2 = v_{min}^2 \frac{\rho d}{\gamma} = 4, \quad (2.9)$$

esto implica que para expulsar gotas, $We > 4$. El impacto de las gotas expulsadas con el sustrato receptor es otro factor importante para determinar la calidad de impresión. La gota debe impactar de manera que forme una única gota extendida aislada y estable para no salpicar, es decir, debe estar por abajo del umbral de salpicado [2]. Un parámetro aceptado para el inicio del salpicado está dado por el agrupamiento adimensional de las siguientes variables

$$We^{1/2} Re^{1/4} > f(R), \quad (2.10)$$

donde $f(R)$ es una función que únicamente depende de la rugosidad de la superficie. Si las gotas expulsadas cumplen la desigualdad de la Ec. 2.10 para una superficie dada, entonces se entrará en el régimen de salpicado, por lo que es necesario mantener los parámetros por debajo de $f(R)$. Para superficies planas y lisas, $f(R) \approx 100$ [2]. Las ecuaciones 2.10, 2.9 y los límites de Z_{Oh} pueden ser utilizados para construir un mapa de impresión en un espacio de parámetros, con coordenadas Re y We o Re y Oh , para identificar el comportamiento del fluido en un sistema de impresión DoD. La Figura 2.2 muestra el mapa de impresión en el espacio de parámetros Re , We , un mapa equivalente pero en el espacio Re , Oh se puede consultar en [37]. El mapa de impresión muestra diferentes regiones, pero la óptima es la que encierran las cuatro regiones de los bordes, es decir, se encuentra entre las regiones de salpicadura, energía insuficiente, solución poco viscosa y solución altamente viscosa.

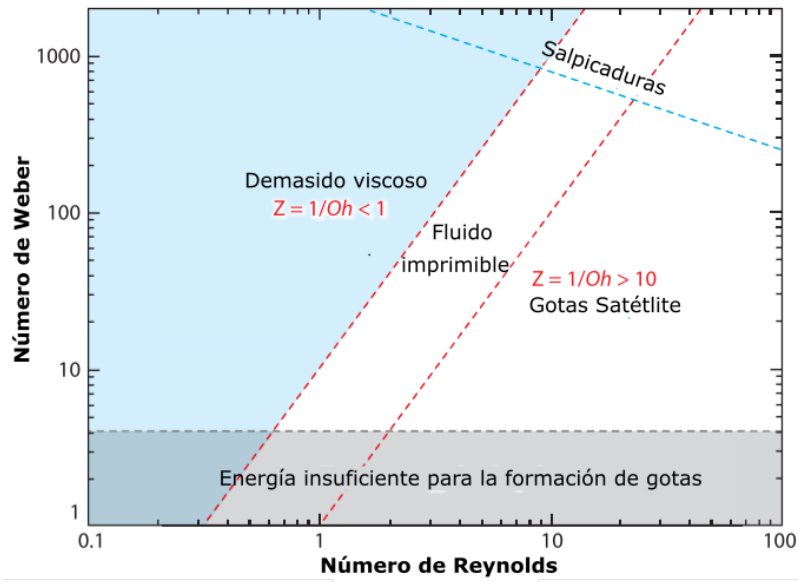


Figura 2.2: Mapa de impresión en los espacios de parámetros de a We vs Re [2]

2.3. Termocavitación

La cavitación es una palabra que deriva del latín “cavus” y significa cavidad o hueco. En física, la cavitación es un fenómeno que se refiere a la formación, crecimiento y colapso de burbujas de vapor dentro de un líquido [38]. La cavitación se puede clasificar de acuerdo al principio físico de creación: acústica [39], hidrodinámica [40], por partículas [41] y óptica [42]. Este trabajo se centrará en la cavitación óptica. La cavitación óptica se produce por la absorción de la energía de los fotones de un haz láser por un líquido. Este tipo de cavitación se puede dividir en dos tipos: i) cavitación óptica por láser pulsado y ii) cavitación óptica por láser de onda continua, este último tipo de cavitación es llamada termocavitación. La cavitación óptica por láser pulsado se genera al enfocar pulsos láser de nano o picosegundos de duración en líquidos con un bajo coeficiente de absorción [42]. La absorción no lineal y/o la ionización de avalancha provocada por el láser lleva a la ruptura óptica del medio y a la formación de plasma. El plasma disipa su energía en forma de calor y alcanza temperaturas de miles de grados Kelvin, esto calienta el agua a su alrededor e induce la burbuja de cavitación [43]. Por otro lado, en la termocavitación se generan burbujas de vapor en líquidos con un alto coeficiente de absorción al enfocar láseres de onda continua en su interior. El mecanismo físico para la creación de la burbuja de termocavitación es muy diferente al de la cavitación óptica por láser pulsado, debido a la intensidad relativamente baja del láser y a la absorción lineal del medio [44, 45]. En las siguientes subsecciones se describen algunos conceptos necesarios para comprender el fenómeno de termocavitación, como lo son los cambio de fase en un líquido y los parámetros que controlan la dinámica de la burbuja.

2.3.1. Cambios de fase

El proceso de formación de burbujas de vapor dentro de un líquido puede ser comprendido al estudiar los cambios de fase de la sustancia en cuestión y su dependencia con las variables termodinámicas asociadas. Un ejemplo donde se observa el papel de los cambios de fase en la formación de burbujas de vapor es el agua y su diagrama de fase, como el mostrado en la Figura 2.3 donde un volumen específico de agua V tiene una presión P y temperatura T [45]. Las letras en el diagrama de fase representan un estado del agua con diferentes condiciones, por ejemplo, la letra A representa el punto triple del agua, donde el estado líquido, gaseoso y sólido del agua coexisten en equilibrio al mismo tiempo. La línea AE divide la fase sólida de la fase líquida. El segmento AC se conoce como línea binodal y divide la fase líquida de la fase gaseosa. La curva BCD es la línea de espínodal que representa un conjunto de estados que representan el límite de estabilidad intrínseca de la fase líquida o vapor. El segmento CD se llama línea de vapor espínodal y representa el límite hasta el cual el vapor metaestable puede ser subenfriado. El segmento CD es llamada línea

de líquido espinodal y representa el límite hasta el cual el líquido metaestable puede ser supercalentado. Las líneas espinodales terminan en el punto crítico C y arriba de este no hay distinción termodinámica entre las dos fases [45].

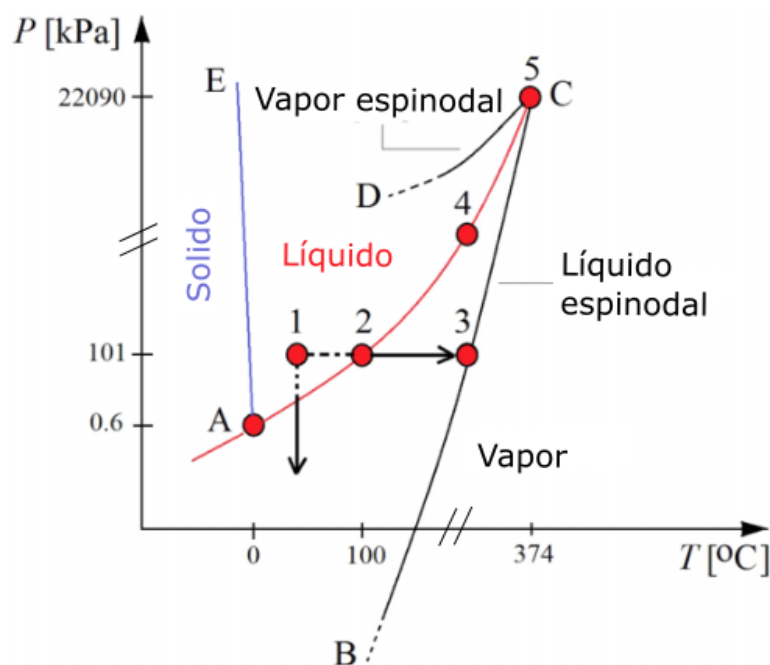


Figura 2.3: Diagrama de fase para agua a diferentes temperaturas y presiones [45].

El punto 1 representa las condiciones ambientales ($T_1 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_1 = 101\text{ kPa}$); el punto 2 denota el líquido saturado a presión atmosférica, es decir, la "temperatura de ebullición" ($T_2 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_2 = 101\text{ kPa}$); el punto 3 es la ubicación del líquido espinodal a presión ambiental ($T_3 = 305\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_3 = 101\text{ kPa}$). Las flechas en el diagrama de fase representan dos procesos fundamentales para comprender el fenómeno de cavitación. La flecha vertical indica que si a un volumen de agua con las condiciones del punto 1 se le reduce la presión a temperatura ambiente, el agua presentará cavitación. La cavitación obtenida de esta forma es la hidrodinámica y acústica. La flecha horizontal indica el aumento de temperatura a presión ambiente por encima de la temperatura de ebullición sin que ocurra la ebullición, este proceso también lleva a la cavitación del agua [45]. Este fenómeno ocurre porque, aunque el agua esté a una temperatura lo suficientemente alta para hervir, la tensión superficial del líquido evita la formación de burbujas. La temperatura del líquido debe ser lo suficientemente alta para que su presión de vapor supere la presión de vapor del ambiente y posteriormente se formen y expandan las burbujas. El límite superior para el sobrecalentamiento está determinado por el líquido espinodal, es decir, $305\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una vez alcanzada esta temperatura, el líquido se vuelve altamente inestable ante perturbaciones y

se logra una transición explosiva de fase, generando una burbuja de expansión rápida que eventualmente colapsa [45]. Un ejemplo de la cavitación generada por este proceso es la termocavitación.

2.3.2. Dinámica de la burbuja en termocavitación

El fenómeno de termocavitación se produce al enfocar un haz láser de onda continua y mediana potencia en soluciones altamente absorbentes a determinada longitud de onda. Algunas soluciones reportadas para inducir burbujas de vapor por termocavitación son nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$) [46], rodamina B [47], tinte rojo (rojo 81)[48] y extracto Hibiscus Sabdariffa [49], entre otros. En el caso del nitrato de cobre el coeficiente de absorción es de $\alpha = 135 \text{ cm}^{-12}$, por lo que el proceso de absorción se lleva a cabo en las primeras $75 \mu\text{m}$ [44]. El haz láser, una vez enfocado dentro de la solución, calienta rápidamente un pequeño volumen de líquido hasta llevarlo a su límite espinodal, después, se lleva a cabo la transición de fase descrita en la subsección anterior. El alto coeficiente de absorción provoca que las burbujas tengan forma hemiesférica y se generen en la interfaz del recipiente que contenga la solución. El comportamiento de una burbuja típica de termocavitación fue descrito por Padilla-Martinez et al. 2014[45] y se muestra en la Figura 2.4, donde la burbuja tiene tres fases: crecimiento, colapso y emisión de una onda acústica.

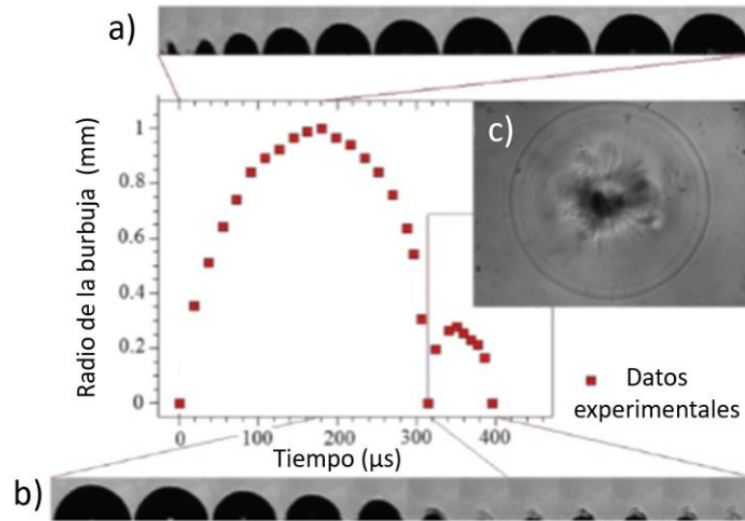


Figura 2.4: Evolución temporal de una burbuja de termocavitación inducida con una potencia de 160mW y una posición focal, $260 \mu\text{m}$, a) crecimiento, b) colapso y rebote, y c) emisión de onda acústica [45].

²El espectro de absorción puede ser consultado en la referencia [50]

La primera fase se muestra en la Figura 2.4a y comienza cuando se genera la burbuja y termina cuando alcanza su máximo radio, en este caso el radio máximo es de 1 mm en un tiempo de $180 \mu s$, aproximadamente. Posteriormente, en la Figura 2.4b, la burbuja colapsa al reducir su tamaño hasta desaparecer en $\sim 135 \mu s$ después de alcanzar su radio máximo y posteriormente se emite un rebote (generación de una burbuja más pequeña). Finalmente, la emisión de una onda acústica de amplitud de ~ 2 MPa se da por el colapso de la burbuja, ver Figura 2.4c. El tamaño de la burbuja está determinado por el volumen supercalentado de la solución, ya que este volumen determina la cantidad de solución disponible para la vaporización. El volumen supercalentado, a su vez, depende de la posición focal y la potencia del haz láser [45]. Además, la termocavitación es un fenómeno cuasiperiódico, es decir, se producen burbujas con cierta frecuencia mientras la solución sea irradiada con un haz láser CW. La Figura 2.5 muestra la frecuencia y amplitud de la onda acústica emitida tras el colapso de la burbuja de termocavitación en función de la posición focal y con una potencia de 120 mW. La posición focal, Z , tiene su valor de referencia en la interfaz vidrio-solución, donde $Z = 0$, y puede tomar valores positivos y negativos para posiciones focales dentro y fuera de la solución, respectivamente [45].

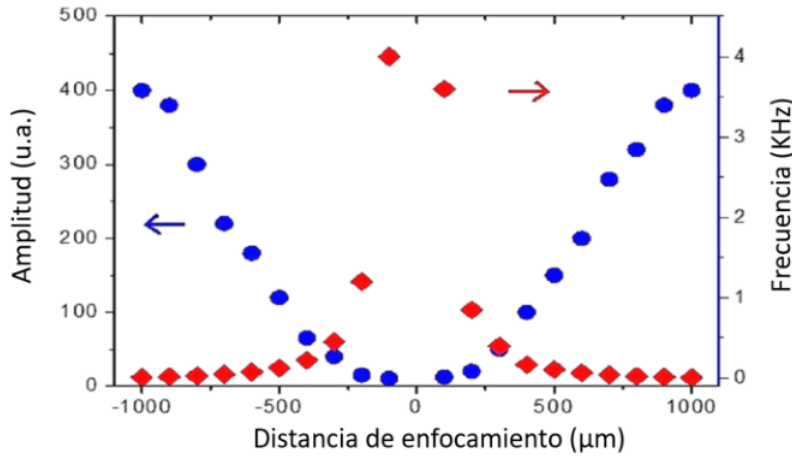


Figura 2.5: Frecuencia y amplitud de la onda acústica generada por el enfocamiento de un laser CW [45].

La amplitud de la onda acústica tras el colapso de la burbuja de termocavitación se muestra en la Figura 2.5 disminuye a medida que la posición focal se aproxima a la interfaz y aumenta conforme se aleja de la misma, este comportamiento es explicado por el hecho de que la posición focal cambia el volumen supercalentado de la solución. El volumen de solución supercalentado para posiciones focales cercanas a la interfaz es menor comparado con las posiciones focales alejadas, esto provoca que se induzcan burbujas más pequeñas, y por lo tanto, la amplitud de la onda acústica sea menor [45]. Por otro lado, el comporta-

miento de la frecuencia de la onda acústica es contrario al de la amplitud, pues se obtiene una menor frecuencia a medida que se aleja de la interfaz. Es importante notar que para posiciones focales fuera de la solución se obtiene un comportamiento igual que para posiciones focales dentro de la solución, debido a la simetría del haz enfocado [45]. El tiempo necesario para calentar la solución, alcanzar el límite espinodal y generar un solo evento de termocavitación se llama tiempo de termocavitación τ , su dependencia con la potencia se muestra en la gráfica de la Figura 2.6a. Las barras de error en esa gráfica representan las fluctuaciones en el tiempo de termocavitación y reciben el nombre de jitter. El tiempo de termocavitación decae exponencialmente cuando la potencia aumenta, debido a que la difusión de calor provoca que se caliente un menor volumen de líquido y este alcance más rápido su límite espinodal [45]. Las variaciones en el tiempo de termocavitación muestran

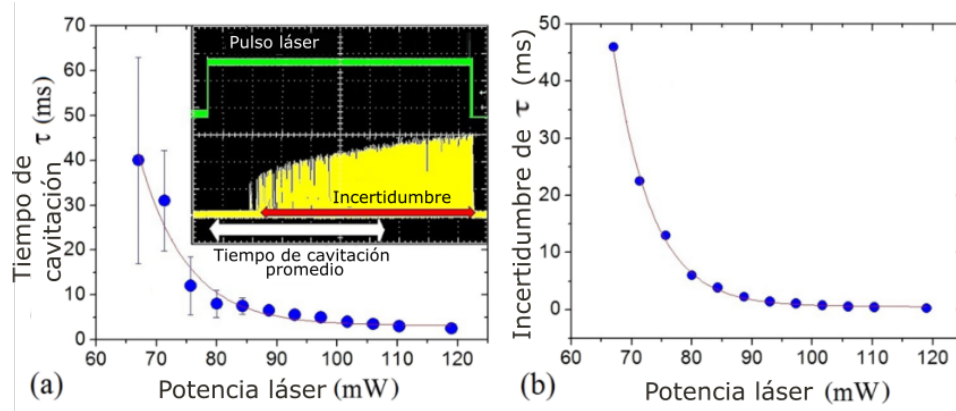


Figura 2.6: a) Comportamiento del tiempo de cavitación en función de la potencia láser, b) decaimiento exponencial de la incertidumbre en las mediciones de τ en función de la potencia láser [45].

que la termocavitación es un fenómeno cuasiperiódico, esto se puede ver en la imagen insertada en la Figura 2.6a. Allí se muestran las señales de un pulso láser (línea verde) para producir un solo evento de termocavitación y la señal de un hidrófono (línea amarilla) para medir la amplitud de la onda acústica, ambas medidas en un osciloscopio; cada línea vertical amarilla corresponde a un evento de termocavitación [45]. El comportamiento de esas señales muestran que, aún con la misma potencia y posición focal, ni el tiempo de termocavitación ni la amplitud de la onda acústica emitida tienen la misma magnitud. El jitter también decae exponencialmente cuando la potencia aumenta, como se ve en la Figura 2.6b, debido a que en potencias bajas el volumen de termocavitación es mayor y por la naturaleza cuasiperiódica de la termocavitación el tiempo τ puede variar en un rango más amplio de valores [45]. Por otro lado, la relación de la potencia con el fenómeno de termocavitación se muestra en la Figura 2.7, donde el radio de la burbuja y el pico de presión de la onda acústica está en función de la potencia del láser para una posición focal

constante. El radio de la burbuja disminuye a medida que la potencia del láser aumenta debido a la difusión del calor en la solución, es decir, cuando la potencia aumenta el volumen calentado disminuye y se alcanza más rápidamente el límite del sobrecalentamiento y se generen burbujas más pequeñas. La presión de la onda acústica presenta una estrecha relación con el tamaño de la burbuja, pues a medida que el radio de la burbuja de termocavitación disminuye, la amplitud también lo hace [44].

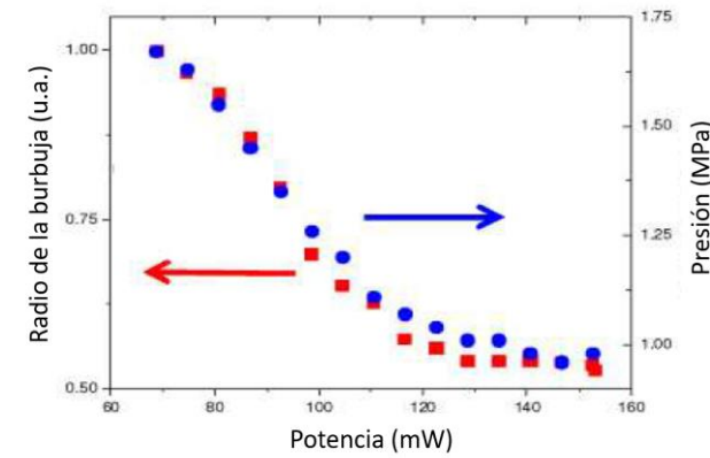


Figura 2.7: Radio de la burbuja generada y pico de presión de la onda acústica en función de la potencia del láser [44].

2.3.3. Aplicaciones de la termocavitación

La termocavitación ha tenido varias aplicaciones en los últimos años debido las ventajas que presenta en cuanto al bajo costo que implica usar láseres CW frente a láseres pulsados. Por ejemplo, una de las primeras aplicaciones reportadas fue la formación de micro-agujeros y micro-patrones en películas delgadas de titanio y de óxido de indio y estaño (ITO) tras el colapso de la burbuja de termocavitación [51]; los micro-agujeros pueden utilizarse como fuentes de luz puntual para su uso en interferómetros de difracción puntual o filtros espaciales [51].

Otra aplicación que ha tenido la termocavitación es la reportada por Padilla-Martinez et al. 2012, donde se utilizó la termocavitación como un nuevo mecanismo para perforar selectivamente el estrato corneo en piel porcina y generar daño localizado en geles de agar [52]. Los autores mencionan que este mecanismo puede ser utilizado para mejorar la administración transdérmica de fármacos.

La generación de chorros líquidos como mecanismo para la administración de fármacos libres de aguja es una de las aplicaciones más atractivas de la termocavitación. Un ejemplo

de esta aplicación es el reportado por Berrospe-Rodríguez et al. 2017, donde se fabricó un dispositivo óptico para expulsar líquidos que utiliza el crecimiento de la burbuja de termocavitación, la cual funciona como pistón o embolo hidráulico [53]. La velocidad de los chorros generados por este dispositivo dependen del diámetro del canal y del ángulo de inclinación de la tobera, además, se registraron penetraciones en gel de agarosa.

La cavitación también ha sido utilizada como mecanismo para pulsar láseres de onda continua, obteniendo pulsos con duración del orden de microsegundos y milisegundos. Los pulsos del láser se obtienen al usar la burbuja de termocavitación como un obturador óptico y su duración de apertura se controla ajustando la potencia del láser que induce las burbujas de termocavitación [46].

Una de las propuestas más recientes para una nueva aplicación de la termocavitación es la bioimpresión y la impresión DoD. La termocavitación usada para la bioimpresión es estudiada por Shubho Mohajan et al. 2022, donde se inducen burbujas libres de plasma en agua al enfocar pulsos láser de 10 ns de duración y con fluencias en un rango de 10 – 50 μJ a una longitud de onda de 2.9 μm , como se ve en la Figura 2.8 [54]. Los autores de ese trabajo estudian la dinámica de las burbujas generadas y establecen una correlación entre la fluencia y el radio máximo de las burbujas, y junto con la capacidad para definir la ubicación de la burbujas, se obtiene una alta reproducibilidad y estabilidad para aplicaciones en bioimpresión.

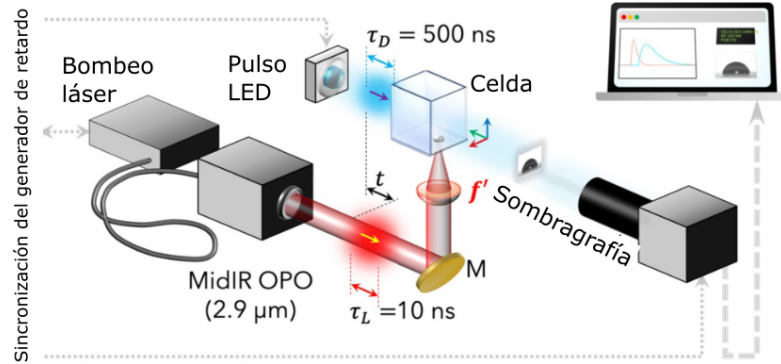


Figura 2.8: Arreglo experimental para generar y estudiar la dinámica de las burbujas generadas [54].

La propuesta para la impresión DoD por termocavitación es explorada por R. Zaca-Morán 2022, quien usa el crecimiento de la burbuja y la onda acústica emitida tras su colapso para expulsar gotas de nitrato de cobre, en el arreglo experimental de la Figura 2.9 [55]. Las burbujas de termocavitación fueron inducidas al enfocar un haz láser CW, $\lambda = 980 \text{ nm}$, en una cavidad elíptica, con una potencia fija de 398 mW y una posición focal variable desde 177 hasta 254 μm . Las gotas generadas por este sistema de impresión

se ubican en la región de gotas satélites del mapa de impresión de la Figura 2.2a, debido a la baja viscosidad del líquido expulsado.

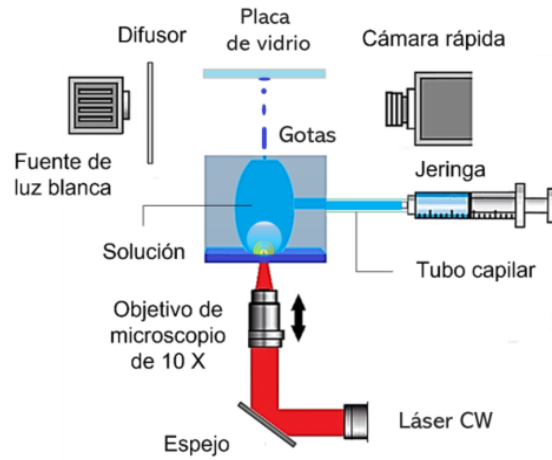


Figura 2.9: Montaje experimental para generar gotas por termocavitación [55].

Capítulo 3

Dispositivo y diseño experimental

En este capítulo se muestra el desarrollo del dispositivo para expulsar gotas de diferentes líquidos. El principio de operación del dispositivo es usar el pulso de presión generado por el crecimiento de la burbuja de termocavitación en una cavidad cilíndrica para expulsar microgotas a través de una tobera y depositarlas en sustratos de vidrio. También se muestra el montaje experimental y se describe la metodología que se siguió para usar el arreglo experimental y el dispositivo desarrollado.

3.1. Diseño del dispositivo

Uno de los principales desafíos en este proyecto de tesis fue la construcción de un dispositivo de impresión funcional donde se logre la separación entre el líquido a expulsar y la solución donde ocurre la termocavitación. En el dispositivo es crucial evitar fugas de líquidos hacia el exterior y garantizar que no se mezclen entre sí. Para lograr esto, el dispositivo debe estar sellado herméticamente y a su vez tener la forma geométrica adecuada para que logre expulsar líquidos, por lo que el diseño debe considerar el mecanismo de sellado y la forma específica de las cavidades donde se depositarán los líquidos.

El diseño final del dispositivo se obtuvo tras probar experimentalmente algunos dispositivos preliminares con diferentes diseños y materiales de construcción. El primer dispositivo probado se muestra en la Figura 3.1a, y consiste en una cavidad elíptica truncada por los focos, una tobera unida con cinta adhesiva y una membrana de látex. La cavidad donde se genera termocavitación tiene la propiedad de concentrar la energía de la onda acústica emitida tras el colapso de la burbuja en un foco de la elipse siempre y cuando la burbuja colapse en el otro foco, debido a su forma geométrica [56]. Esta propiedad haría que un dispositivo con estas características sea óptimo para expulsar líquidos, sin embargo, las cavidades disponibles con esta forma están fabricadas por una impresora 3D en un cubo de polímero transparente de 15 mm de arista y son las utilizadas por R. Zaca-Morán et.

al 2020 [56]. Las dimensiones del cubo que contiene la cavidad hacen muy difícil fabricar un mecanismo de sellado efectivo, por lo que se utilizó cinta adhesiva doble cara para unir la cavidad elíptica con la membrana de látex y la membrana con la tobera. La principal desventaja de este tipo de unión es la presencia de fugas tras varios eventos de termocavitación, lo que afecta directamente la eficiencia del dispositivo, pues la expulsión del líquido se vuelve aleatoria.

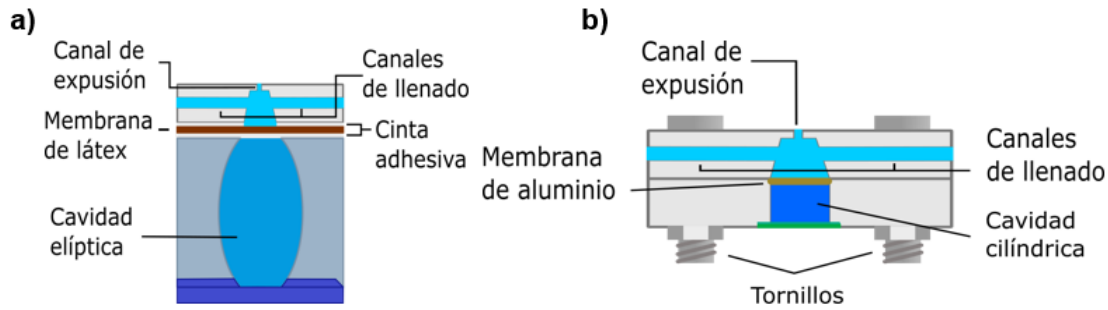


Figura 3.1: Esquema de los dispositivos preliminares construidos, a) dispositivo con cavidad elíptica y membrana de látex, b) dispositivo con cavidad cilíndrica y membrana de aluminio.

El segundo dispositivo construido se muestra en la Figura 3.1b y consiste en dos placas rectangulares de acrílico, una donde se genera la termocavitación y otra que contiene la tobera, la membrana es de aluminio y la unión entre placas es por medio de tornillos. La cavidad donde se genera la termocavitación es cilíndrica debido a que es una geometría más simple de fabricar con las herramientas disponibles que la elíptica. La unión entre placas de este dispositivo funciona como mecanismo de sellado y consiste en unir las dos placas de acrílico con tornillos, con la membrana en medio de ellas. Este dispositivo disminuye las fugas de líquido, pero no las desaparece por completo, pues la tobera y la cavidad se vacían gradualmente, además de oxidar la membrana; estas desventajas afectan el funcionamiento del dispositivo, pues cada vez que se quiera usar se tiene que cambiar la membrana. El material elegido para fabricar el dispositivo final fue acrílico debido a que cumple con dos características importantes, ser transparente y la relativa facilidad para lograr la forma requerida con procesos de manufactura simples. La Figura 3.2a presenta el diseño del dispositivo, el cual está compuesto por dos placas de acrílico de 6 mm de espesor cada una, unidas entre sí mediante tornillos. La placa superior cuenta con una tobera para la expulsión de líquidos y se compone de una boquilla de impresión y un depósito de líquido. La boquilla es la parte cilíndrica que se ubica sobre el depósito de líquido (cámara cónica), como se observa en la Figura 3.2b y tiene una profundidad de ~ 1.5 mm y un diámetro de ~ 340 μm . La cámara cónica tiene un radio 1.5 mm en su base y cuenta con dos canales

cilíndricos adyacentes de 0.5mm de radio para rellenar el deposito del líquido. Las medidas de la placa superior e inferior se muestran en las Figuras 3.2d y 3.2e, respectivamente.

En la Figura 3.2c se muestra la placa inferior del dispositivo, la cual cuenta con un agujero cilíndrico de 5 mm de diámetro rodeado por un canal cuadrado. Este canal, con aproximadamente 3 mm de espesor y 3 mm de ancho, forma parte del mecanismo de sellado del dispositivo. Adicionalmente, se fijó un sustrato de vidrio (portaobjeto para microscopio) en la parte inferior de la placa, con el propósito de usar el agujero cilíndrico como cavidad para generar termocaviación, como se ve en la Figura 3.2a.

El mecanismo de sellado consiste en colocar una membrana de látex de manera que cubra la parte superior de la cavidad cilíndrica y el canal, después, se coloca una goma en el canal para asegurar que la membrana se mantenga en su lugar. Finalmente, se agrega silicona sobre la goma para crear una junta entre las placas, y posteriormente se unen por medio de tornillos. Los canales, la cavidad y la tobera fueron realizados con un kit de taladro (Dremel 3000 Mototool) y brocas para circuitos electrónicos, así como puntas para pulir.

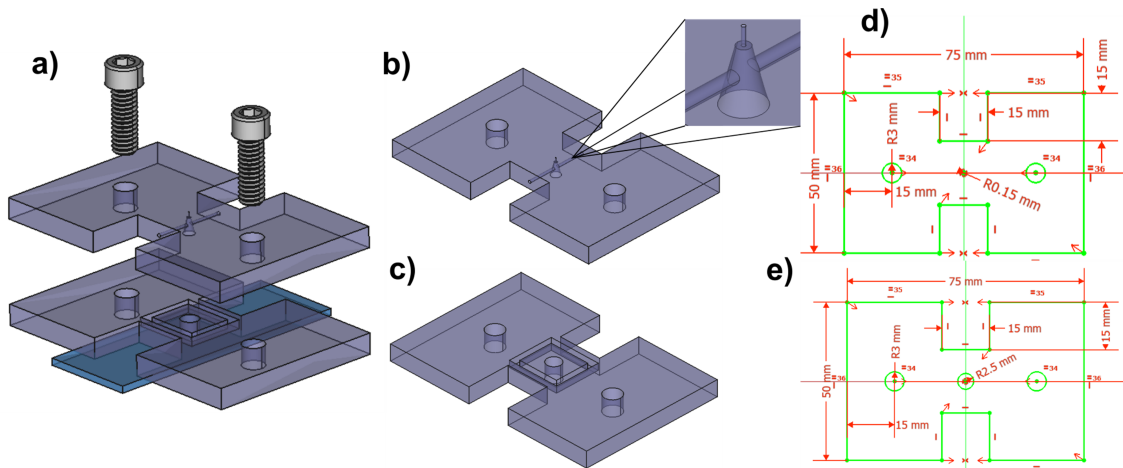


Figura 3.2: Diseño del dispositivo: a) esquema de armado, b) placa superior del dispositivo, c) placa inferior, d) plano de la placa superior y e) plano de la placa inferior.

El dispositivo construido se muestra en la Figura 3.3a, donde se observan dos mangueras unidas a los canales de relleno de la tobera por medio de tubos capilares y pegamento epóxico. En pruebas de diseño preliminares se considero el uso de un solo canal de relleno, sin embargo, esto provoca que se formen burbujas de aire cuando se llena el dispositivo y por consecuencia se ve afectado el rendimiento del dispositivo. El dispositivo construido incorpora dos canales de relleno que permiten una purga del aire que pudiera encontrarse en su interior y en consecuencia se logra un completo llenado de la tobera.

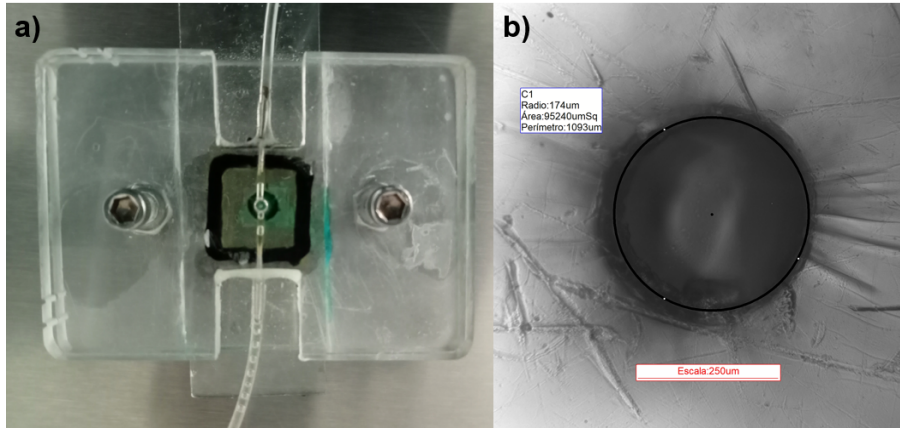


Figura 3.3: Dispositivo construido: a) vista superior, b) microscopía de la boquilla de impresión.

3.2. Montaje experimental

Un haz láser CW de fibra óptica (Mod. BWF1-975-450, B&W Tek Inc, $\lambda = 975$ nm) fue colimado y enfocado por un objetivo de microscopio ($f = 8$ mm) dentro de la solución altamente absorbente de nitrato de cobre (13.78 gr de $Cu(NO_3)_2$ por 10 ml de agua) para generar termocavitación en la cavidad de la placa inferior del dispositivo. El objetivo de microscopio fue montado en una base de traslación para controlar la posición del foco dentro ($Z > 0$) o fuera ($Z < 0$) de la cavidad del dispositivo, teniendo en cuenta que la posición focal de referencia, $Z = 0$, corresponde a la interfase vidrio-solución. El sustrato de vidrio se colocó en una base de traslación micrométrica manual para moverlo en el plano XY y controlar la ubicación de impacto de la gota. Un generador de funciones (WAVETEK 29 10 MHz DDS) se utilizó para controlar el tiempo de encendido del láser, el cual se configuró para obtener una señal cuadrada de 1 Hz y un ancho de pulso en función de la posición focal para obtener un evento de termocavitación por segundo. Es importante mencionar que es posible tener frecuencias de generación de eventos de termocavitación mayores a la utilizada, pero en esas frecuencias, las gotas expulsadas se enciman entre sí cuando impactan en el vidrio debido a que el sistema de traslación es manual.

El dispositivo fue iluminado perpendicularmente al haz láser con una fuente de luz blanca para obtener una imagen del líquido expulsado en una cámara de alta velocidad (Phantom VEO 710L), como se observa en la Figura 3.4. La cámara fue programada para capturar 70,000 imágenes por segundo con una resolución de 128x128 o 128x328 píxeles, dependiendo de la separación entre el vidrio y la boquilla. Los vídeos obtenidos fueron analizados con el software "Phantom Camera Control 3.6", para estudiar la evolución y dinámica del líquido expulsado, como se muestra en el siguiente capítulo. Los líquidos expulsados durante los experimentos fueron agua des-ionizada, propilenglicol, glicerina y

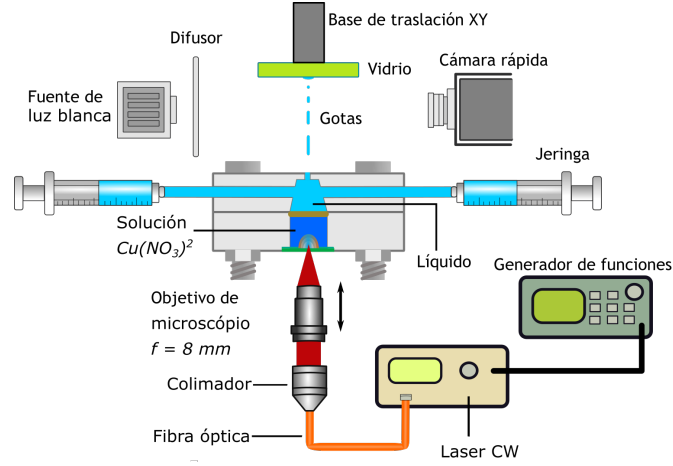


Figura 3.4: Representación esquemática del arreglo experimental.

aceite SAE 40, las propiedades de estos líquidos ¹ se pueden ver en la Tabla 3.1, donde además se calcula el número Z_{Oh} . Estos líquidos fueron escogidos de manera que tengan diferentes valores en su viscosidad, tensión superficial y densidad, de manera que el valor de su número Z_{Oh} tome un amplio rango de valores, $0.253 \leq Z_{Oh} \leq 46$. En todos los experimentos se utilizó la máxima potencia que el láser usado puede suministrar, 398 mW, y una posición focal variable; las posiciones focales usadas fueron: 203, 254, 305, 356, 406, 457 y 508 μm para el agua y el propilenglicol, mientras que para la glicerina y el aceite fueron de 457 y 508 μm . Las posiciones focales más pequeñas (203 y 457 μm) fueron elegidas por que son las mínimas posiciones focales con la que se obtiene expulsión de líquido con un solo evento de termocavitación. La posición focal más grande (508 μm) por que es la posición focal con la que se obtiene expulsión de líquido de manera periódica y controlable. Los experimentos con glicerina y aceite, debido a su alta viscosidad, requirieron de un precalentamiento para poder ser expulsadas. El precalentamiento consiste en irradiar el nitrato de cobre durante un minuto con una potencia de 398 mW y una posición focal de 838 μm .

Los experimentos realizados para todos los líquidos consisten en tres replicas de cuatro disparos consecutivos para cada posición focal de cada líquido, en total se realizaron 216 disparos.

¹Las propiedades del agua, el propilenglicol, la glicerina y el aceite se pueden consultar en las referencias [33, 57, 58, 59], respectivamente.

Dispositivo y diseño experimental
3.3 Uso del dispositivo

Líquido	Densidad ($\frac{kg}{m^3}$)	Viscosidad ($mPa \cdot s$)	Tensión superficial ($\frac{N}{m}$)	Z_{Oh}
Agua des-ionizada	991	1.07	0.0727	146.27
Propilenglicol	1032	56.2	0.038	2.06
Glicerina	1261	954	0.0648	0.17
Aceite SAE 40	881	361	0.0318	0.27

Tabla 3.1: Propiedades de los líquidos usados.

3.3. Uso del dispositivo

El dispositivo construido, aunque es funcional, aún presenta ciertos inconvenientes cuando se usa, por ejemplo, es necesario asegurarse de trabajar con el mismo volumen de líquido para poder comparar los disparos de líquido. Este problema se solucionó parcialmente al depositar el mismo volumen inicial de líquido antes del primer disparo, sin embargo, si en alguno de los disparos se expulsa un volumen diferente de líquido para el siguiente disparo ya no se contará con el mismo volumen. Otro inconveniente es la limpieza del dispositivo para poder expulsar líquidos diferentes sin romper el sello. Esto se solucionó al vaciar el dispositivo, después rellenar el dispositivo de alcohol isopropílico y posteriormente expulsar el alcohol para limpiar el dispositivo. Estos detalles hacen que sea de gran importancia seguir una serie de pasos que se enumeran a continuación para realizar de manera sistemática los experimento

1. Enfocar el haz láser en la interfaz vidrio-solución, es decir, posicionar el foco en $Z = 0$.
2. Llenar la tobera completamente de líquido con las jeringas para purgar la tobera del aire que pueda encontrarse en su interior.
3. Encontrar la posición focal a partir de la cual se presenta expulsión de líquido.
4. Ajustar el ancho de pulso de la señal que modula el encendido del láser para generar un solo evento de termocavitación (en este caso la generación fue de 1 Hz) con una posición focal dada, de manera que el valor del ancho del pulso sea el mínimo con el que se genera un evento de termocavitación.
5. Rellenar la tobera del dispositivo con el líquido y luego limpiar cuidadosamente cualquier exceso utilizando algún material no absorbente (por ejemplo, una tarjeta de plástico en el caso del agua). El objetivo es asegurarse que la tobera esté completamente llena hasta el borde, y por tanto, se trabaje con el mismo volumen inicial de líquido.

6. Realizar cuatro expulsiones consecutivas de líquido mientras se desplaza el sustrato de vidrio para evitar que las gotas impacten en el mismo lugar, al mismo tiempo que se graba un vídeo de cada una de estas expulsiones.
7. Repetir del paso 4 al 6 con las posiciones focales y replicas correspondientes.
8. Limpiar el dispositivo para que se pueda usar con otro líquido.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se muestran, analizan y discuten los resultados obtenidos de la expulsión de cuatro líquidos diferentes: agua des-ionizada, propilenglicol, glicerina y aceite SAE 40.

Los vídeos obtenidos de los experimentos previamente descritos fueron analizados con el fin de adquirir los datos necesarios para el estudio de la dinámica del líquido expulsado. La adquisición de datos en todos los vídeos se realizó con la herramienta de recolección automática de puntos del software Phantom Camera Control 3.6. El programa se configuró para realizar el seguimiento de la cabeza de la gota desde que emerge de la boquilla hasta que impacta en el sustrato.

El ancho del pulso de la señal cuadrada suministrada por el generador de funciones se tomó como el tiempo de encendido láser para producir un solo evento de termocavitación y la Figura 4.1 muestra su dependencia con la posición focal. En esa figura se muestra que a medida que se incrementa la posición focal el tiempo de encendido láser aumenta para producir un solo evento de termocavitación. Ese comportamiento está relacionado con el tiempo de cavitación, τ , descrito en el capítulo 2, pues al aumentar la posición focal también aumenta el volumen de líquido irradiado y a su vez este volumen tarda más tiempo en alcanzar su límite espinodal.

4.1. Experimentos con agua

La secuencia de imágenes de la Figura 4.2, muestra la evolución temporal de los chorros de agua (primer disparo) generados con el dispositivo en las posiciones focales 203, 254, 305 y 356 μm . La distancia L entre la boquilla y el sustrato de vidrio fue de ~ 5 mm en todas las posiciones focales, excepto en la de $Z = 203 \mu m$, que es de ~ 2 mm, debido a que la gota no tiene la suficiente velocidad para impactar la superficie del sustrato. La Figura 4.2a muestra la evolución del chorro generado con $Z = 203 \mu m$, este chorro posteriormente

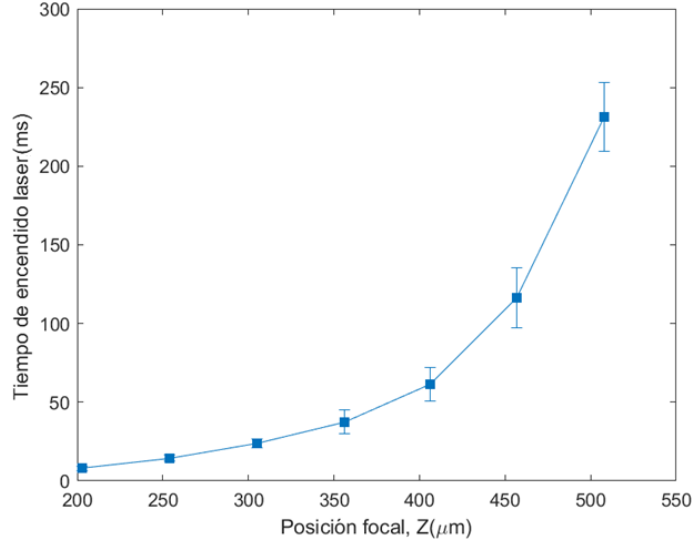


Figura 4.1: Tiempo de encendido láser para generar un solo evento de termocavitación en función de la posición focal.

se contrae hasta formar una gota. El chorro alcanza una longitud máxima de 0.7 mm en un tiempo de 500 μs después de emerger de la boquilla del dispositivo, posteriormente se separa de la boquilla y comienza a contraerse hasta formar una gota que viaja hasta impactar con el sustrato de vidrio, 2613 μs después de que emerge de la boquilla. En la Figura 4.2b se muestra la formación de la gota empleando un posición focal de 254 μm . El chorro alcanza una longitud de 1.3 mm a los 514 μs después de emerger de la boquilla, posteriormente este chorro se fragmenta en dos gotas satélite, como se ve en el recuadro azul, debido al aumento de la velocidad del líquido. En las posiciones focales de 305 y 356 μm (Figuras 4.2c y 4.2d, respectivamente) se observan columnas de líquido más grandes que posteriormente se fragmentan en varias gotas satélites. Las longitudes de las columnas de líquido antes de que se separen de la boquilla son de 2.3 mm en el caso de $Z = 305 \mu m$ y 3.4 mm para $Z = 356 \mu m$. Además, el tiempo que tardan en impactar al vidrio las gotas principales se reduce a 1856 y 1485 μs para $Z = 305 \mu m$ y $Z = 356 \mu m$, respectivamente. Los chorros generados con $Z = 406, 457$ y 508 μm muestran una columna líquida lo suficientemente grande para impactar en el vidrio pero sin separarse de la boquilla, como se ve en las Figuras 4.3e-g.

Además, la evolución es mucho más rápida conforme Z aumenta, con $Z = 406, 457$ y 506 μm la punta del chorro impacta a los 814, 614 y 557 μs , respectivamente. En $Z = 457$ y 508 μm se puede observar que cuando el chorro impacta en el vidrio se producen salpicaduras debido a la alta velocidad, que, además produce turbulencias en el chorro y provoca que se fragmente en múltiples gotas satélites.

Estos resultados indican que existe un relación entre la posición focal Z , el volumen y la

velocidad del agua expulsada, pues entre mayor sea Z , la velocidad y el volumen expulsado aumentan.

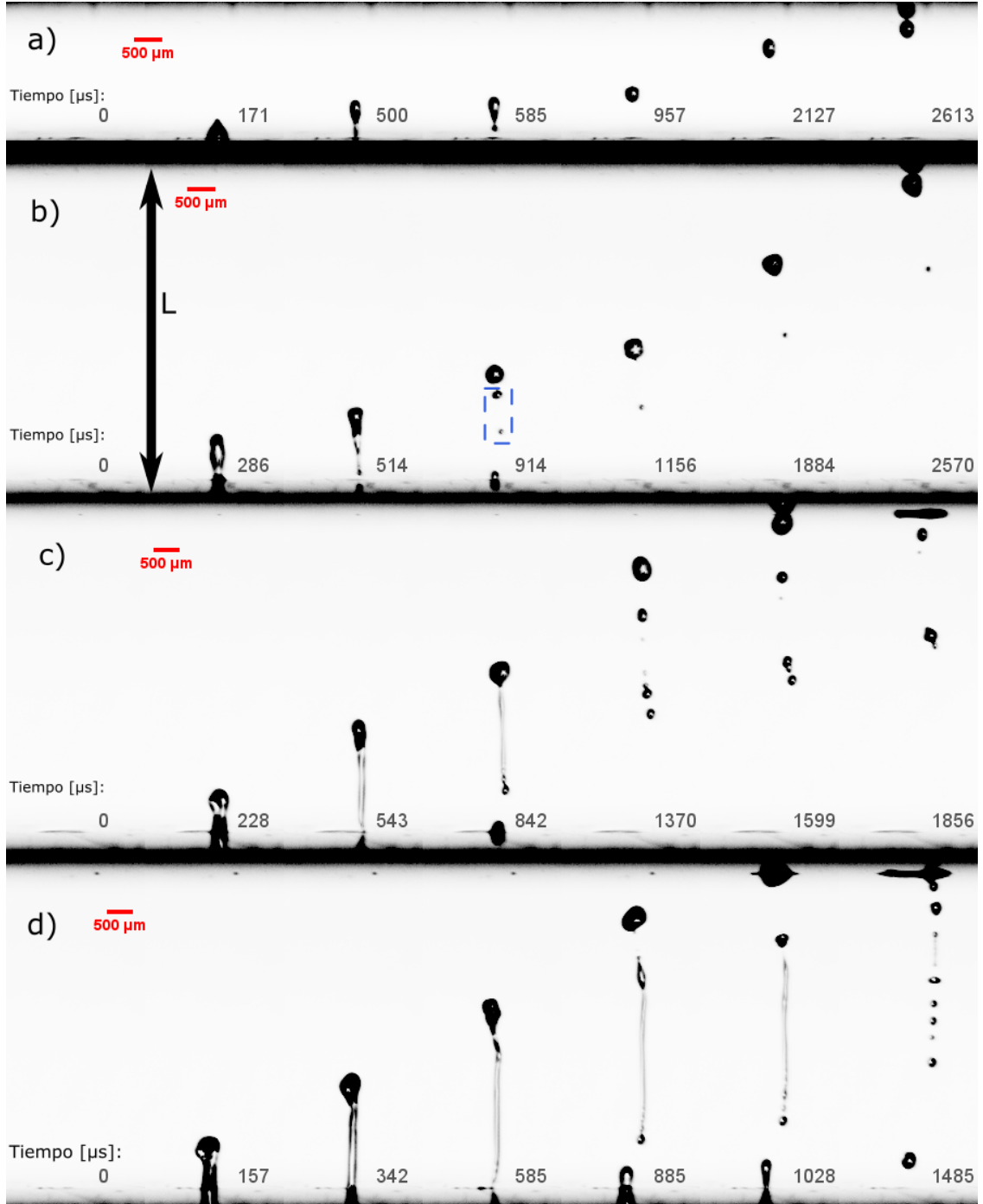


Figura 4.2: Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: a) 203, b) 254, c) 305 y d) 356 μm . En a), $L \approx 2$ mm y en las demás posiciones focales $L \approx 5$ mm.

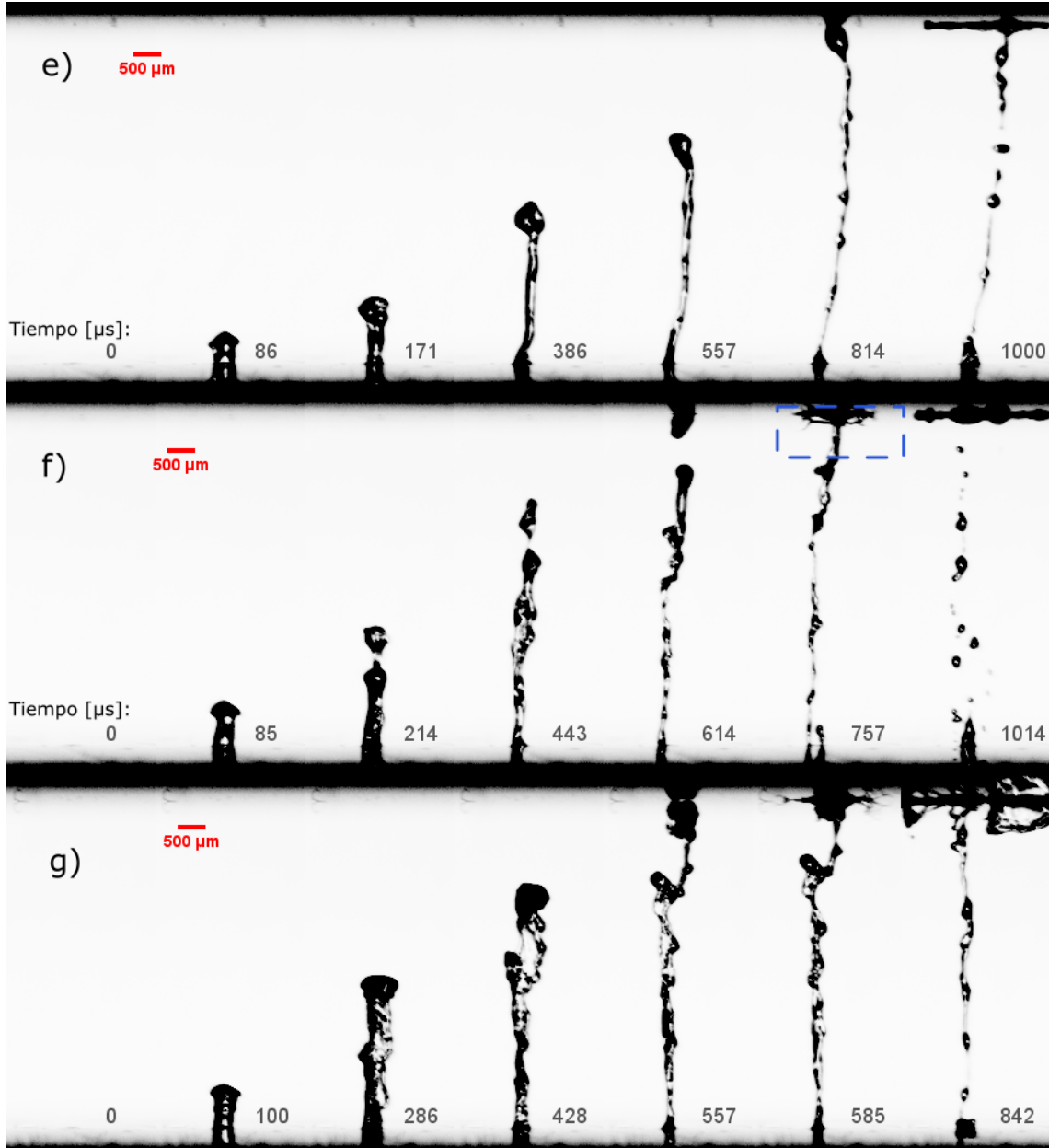


Figura 4.3: Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: e) 406, f) 457 y g) 508 μm . La separación entre la boquilla y el vidrio es $L \approx 5$ mm

La velocidad del agua expulsada se obtiene al analizar los datos de los vídeos, por ejemplo, para $Z = 203 \mu m$ la gráfica de posición contra tiempo se muestra en la Figura 4.4. La gráfica muestra dos ajustes lineales y los datos experimentales correspondientes

a la posición de la punta de la gota expulsada. El comportamiento de la posición de la gota en función del tiempo indica que existen dos regiones donde se tienen dos velocidades diferentes. Las velocidades son la pendiente del ajuste lineal de los datos en cada región. El ajuste 1 corresponde a la formación de la cabeza de la gota, es decir, cuando la gota aún no se separa de la boquilla (ver Figura 4.2a) y la velocidad alcanzada es de 1.11 m/s. El cuadro verde marcado en la gráfica indica el momento en que la gota se separa de la boquilla ($t = 500 \mu s$) y posteriormente la velocidad de la gota disminuye a 0.31 m/s. Las oscilaciones que se ven alrededor del ajuste 2 se deben a la contracción y elongación de la gota durante su vuelo hasta el sustrato, ver Figura 4.2a. La reducción de la velocidad en la gota puede ser causada por que la tensión viscosa y capilar presentes en la formación de la cabeza de la gota ralentizan la gota cuando se separa de la boquilla, como se explicó en el capítulo 2.

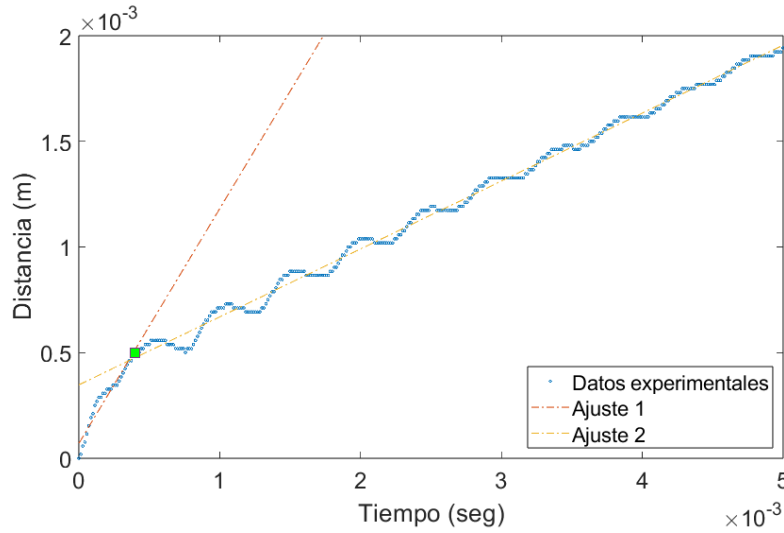


Figura 4.4: Posición vs tiempo del agua expulsada en el primer disparo con una posición focal de $203 \mu m$.

El comportamiento del líquido expulsado con posiciones focales entre $254 \mu m$ y $356 \mu m$ es similar al expulsado con $Z = 203 \mu m$, es decir, tiene dos regiones con diferentes velocidades cada una. Estas velocidades son: velocidad inicial y velocidad de vuelo, como se muestra en la Figura 4.5, cada punto representa el promedio de tres réplicas. La velocidad inicial se refiere a la velocidad del agua antes que se separe de la boquilla (formación de la cabeza de la gota), mientras que la velocidad de vuelo se refiere a la velocidad del agua después de separarse de la boquilla. Cabe señalar que, la velocidad de vuelo siempre es menor que la velocidad inicial, por ejemplo, en $Z = 356 \mu m$, la velocidad inicial es de 6.85 m/s, mientras que la velocidad de vuelo es de 5.92 m/s. A partir de $Z = 406 \mu m$,

no es posible apreciar el cambio de velocidad debido a que el chorro de agua impacta en el sustrato antes de que se separe de la boquilla, por tal motivo solo se tiene la velocidad inicial.

Aunque en posiciones focales menores a $407 \mu m$ se tienen dos velocidades, de acuerdo con Liu et al. 2019 [33], la velocidad obtenida durante la formación de la cabeza de la gota es más adecuada para el análisis del líquido expulsado en un proceso de impresión DoD. Debido a esto, la velocidad inicial fue la utilizada para analizar todos los experimentos.

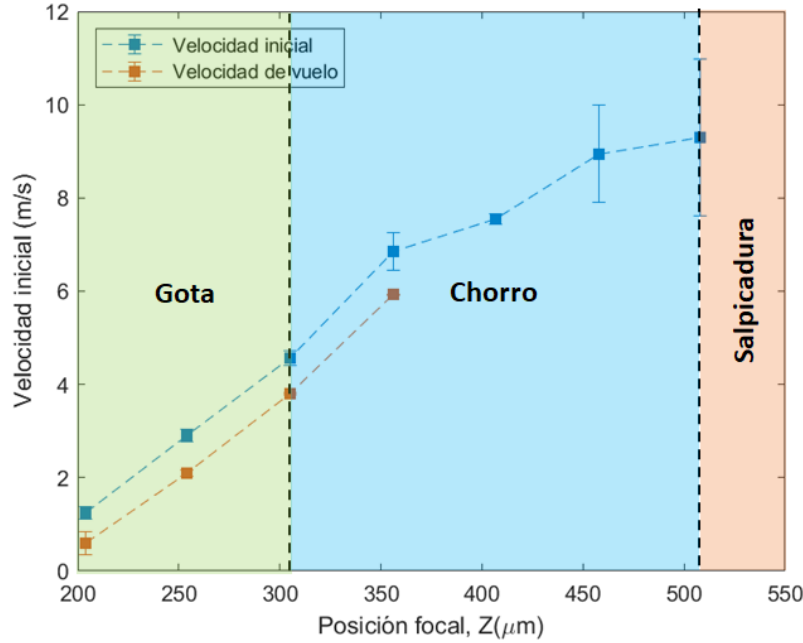


Figura 4.5: Regímenes de expulsión y velocidad del primer disparo de agua en función de la posición focal.

Por otro lado, el agua expulsada se puede dividir en tres regímenes de expulsión en función de Z : gota, chorro y salpicadura, como se vio en las Figuras 4.2 y 4.3. La velocidad del agua, los regímenes de expulsión y la posición focal están estrechamente relacionados entre sí, como se puede ver en la Figura 4.5. El aumento en la posición focal provoca que las burbujas de termocavitación sean cada vez más grandes, lo que a su vez provoca que se expulse un mayor volumen de agua y este tenga una mayor velocidad. El régimen de gotas se puede establecer en las primeras dos posiciones focales usadas, es decir, cuando $Z < 305 \mu m$, en este régimen la velocidad tiene su valor mínimo (1.11 m/s en el primer disparo). Cuando $Z = 305 \mu m$ se puede considerar que es apreciable la transición de gota a chorro, pues se genera una columna líquida que se fragmenta en varias gotas satélite. El régimen de chorros se obtiene en cuando $305 \mu m < Z \leq 508 \mu m$; la velocidad de estos chorros aumenta hasta llegar a 9.29 m/s en el primer disparo, sin embargo, como se puede ver en

las barras de error de esas posiciones focales, la variación de la velocidad también aumenta considerablemente. El régimen de salpicadura se obtiene en $Z = 508 \mu\text{m}$, donde, a pesar de que también se tienen chorros, se produce una salpicadura cuando el agua impacta en el vidrio.

La velocidad del agua en función de la posición focal para cada disparo se muestra en la Figura 4.6, donde cada punto es el promedio de tres replicas. En esta gráfica se puede observar como cambia la velocidad disparo a disparo para una posición focal dada y además, como aumentan la variación de la velocidad (barras de error) de la velocidad en función de la posición focal. Esto puede estar relacionado con la naturaleza del fenómeno de termocavitación, lo cual se explicará con más detalle más adelante.

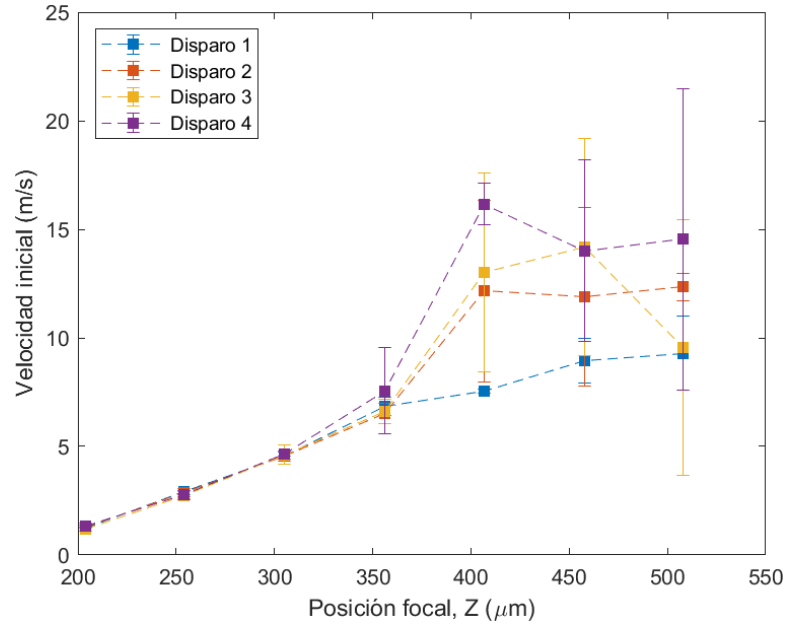


Figura 4.6: Velocidad inicial de los cuatro disparos de agua en función de la posición focal.

La velocidad en cada disparo para las primeras tres posiciones focales es bastante similar, pero a partir de $Z = 356 \mu\text{m}$ la velocidad comienza a aumentar después de cada disparo, siendo el cuarto disparo el disparo donde la velocidad es mayor en todas las posiciones focales. El cambio de velocidad entre disparos para una posición focal dada puede deberse a que después del primer disparo, el volumen de agua dentro de la tobera disminuye y aunque se generen burbujas de termocavitación del mismo tamaño, las condiciones experimentales no son las mismas. La velocidad máxima alcanzada es de 16.14 m/s en el cuarto disparo de $Z = 406 \mu\text{m}$.

La variación de la velocidad en función de la posición focal es más notable a partir de $Z = 356 \mu\text{m}$, esto puede deberse a la naturaleza cuasiperiódica de la termocavitación.

En posiciones focales cercanas a la interfase vidrio-solución la generación de burbujas se puede considerar como un evento periódico donde las burbujas son aproximadamente del mismo tamaño. Sin embargo, en posiciones focales alejadas de la interfase, las burbujas de termocavitación presentan un comportamiento cuasiperiódico que provoca una variación en el tamaño de las burbujas de termocavitación y por tanto, una variación mayor en la velocidad de los chorros generados. En el caso de los experimentos con agua, la posición focal donde es apreciable el comportamiento cuasiperiódico de la termocavitación es a partir de $Z = 356 \mu\text{m}$.

La naturaleza cuasiperiódica de la termocavitación también está estrechamente relacionada con el tiempo de cavitación y el jitter, pues con mayores tiempos de cavitación, el jitter aumenta y las burbujas presentan una mayor variación en su tamaño [45]. Las gráficas de las Figuras 4.1 y 4.6 también son consistentes con esta afirmación, pues a partir de $Z = 356 \mu\text{m}$ es apreciable el jitter en la Figura 4.1 y como consecuencia también hay una variación notable en la velocidad para esa posición focal.

Las deposiciones de agua en el sustrato de vidrio se observan en la matriz de agua de la Figura 4.7. Las posiciones focales usadas fueron de 203, 254, 305 y $356 \mu\text{m}$ para los cuatro primeros disparos, pues el aumento de volumen en cada disparo provocaba que la gota depositada fuera más grande que el cuadro de toma de la cámara. Las gotas depositadas tienen una forma irregular debido a que la gota se comienza a evaporar inmediatamente después de su depósito, lo cual que dificulta la toma de la micrografía. La evaporación del agua provoca que no sean captadas las gotas satélite que impactan fuera de la gota principal.

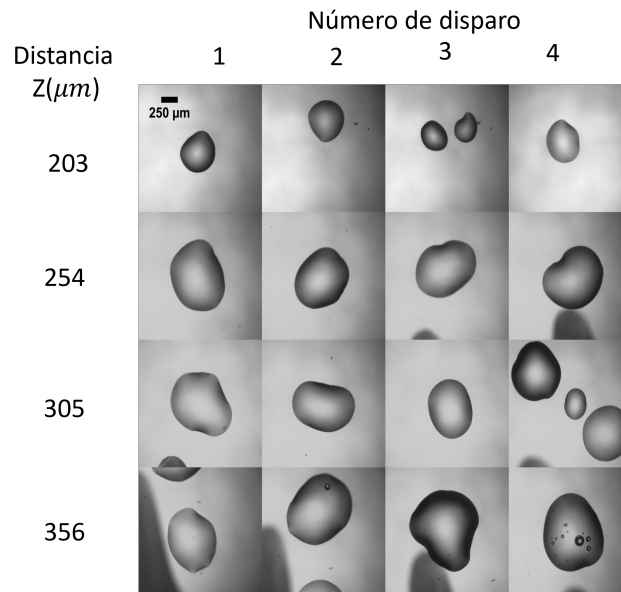


Figura 4.7: Matriz de agua.

4.2. Experimentos con propilenglicol

La evolución temporal de los chorros de propilenglicol (primer disparo) se muestran en la Figura 4.8 para las posiciones focales de 203, 254, 305 y 356 μm y la Figura 4.9 para 406, 457 y 508 μm . La separación entre el sustrato de vidrio y la boquilla de impresión fue de ~ 4 mm en $Z = 203$ μm y de ~ 5 mm en todas las demás posiciones focales. Las principales diferencias de los chorros de propilenglicol generados respecto a los de agua, es la ausencia gotas satelites en todas las posiciones focales y su forma característica. La forma característica de los chorros de propilenglicol es una columna líquida donde la mayor parte de su volumen se concentra en la punta del chorro (cabeza de la gota) y el resto se encuentra en un delgado filamento que, posteriormente se deposita sobre la cabeza de la gota cuando impacta sobre el vidrio. Por ejemplo, en $Z = 203$ μm la columna de líquido alcanza a medir 2mm cuando se separa de la boquilla, esto sucede a los 1142 μs después de emerger de la boquilla, posteriormente, impacta con el sustrato en forma de una gota esférica a los 3413 μs . En posiciones focales mayores, este comportamiento es muy parecido pero con la diferencia que el chorro no impacta en forma de gota esférica, si no, en forma de columna líquida, por ejemplo en $Z = 305$ μm el chorro mide ~ 5 mm cuando se separa de la boquilla y justo antes de impactar en el sustrato, posteriormente el resto del chorro se contrae sobre la gota depositada. Cuando se tiene que $Z > 305$ μm , el chorro impacta al sustrato de vidrio antes de que se separe de la boquilla. Además, la evolución temporal es más rápida conforme Z aumenta, es decir, en la Figura 4.9g el chorro impacta en el vidrio tan solo 614 μs después de emerger de la boquilla. En contraste con los chorros de agua generados con $Z > 406$ μm , donde los chorros son turbulentos, los chorros de propilenglicol generados con esos valores de Z tienen una forma bien definida, como se ve en la Figura 4.9. El delgado filamento que se extiende después de la cabeza de la gota en los chorros de propilenglicol puede deberse a la viscosidad del líquido (56 $\text{mPa} \cdot \text{s}$), pues de acuerdo con [28] la tensión viscosa, que es proporcional a la viscosidad (Ecuación 2.2), provoca la formación de la cola de la gota, es decir, es responsable de la formación del delgado filamento tras la cabeza de la gota y en este caso provoca una cola extendida y delgada.

La Figura 4.10 muestra la posición vs tiempo para el propilenglicol expulsado durante el primer disparo, con $Z = 203$ μm . La gráfica muestra dos ajustes lineales, el primero corresponde a la fase de la formación de la cabeza de la gota, donde la mayor parte del volumen es expulsado. El primer ajuste se hace desde que el chorro comienza a emerger y termina 242 μs después, en este intervalo de tiempo se considera que la mayor parte del volumen es expulsado. Posteriormente, la gota sigue avanzando pero sin desprenderse de la boquilla, esto provoca que el diámetro de la cola de la gota disminuya hasta que por fin se separa de la boquilla.

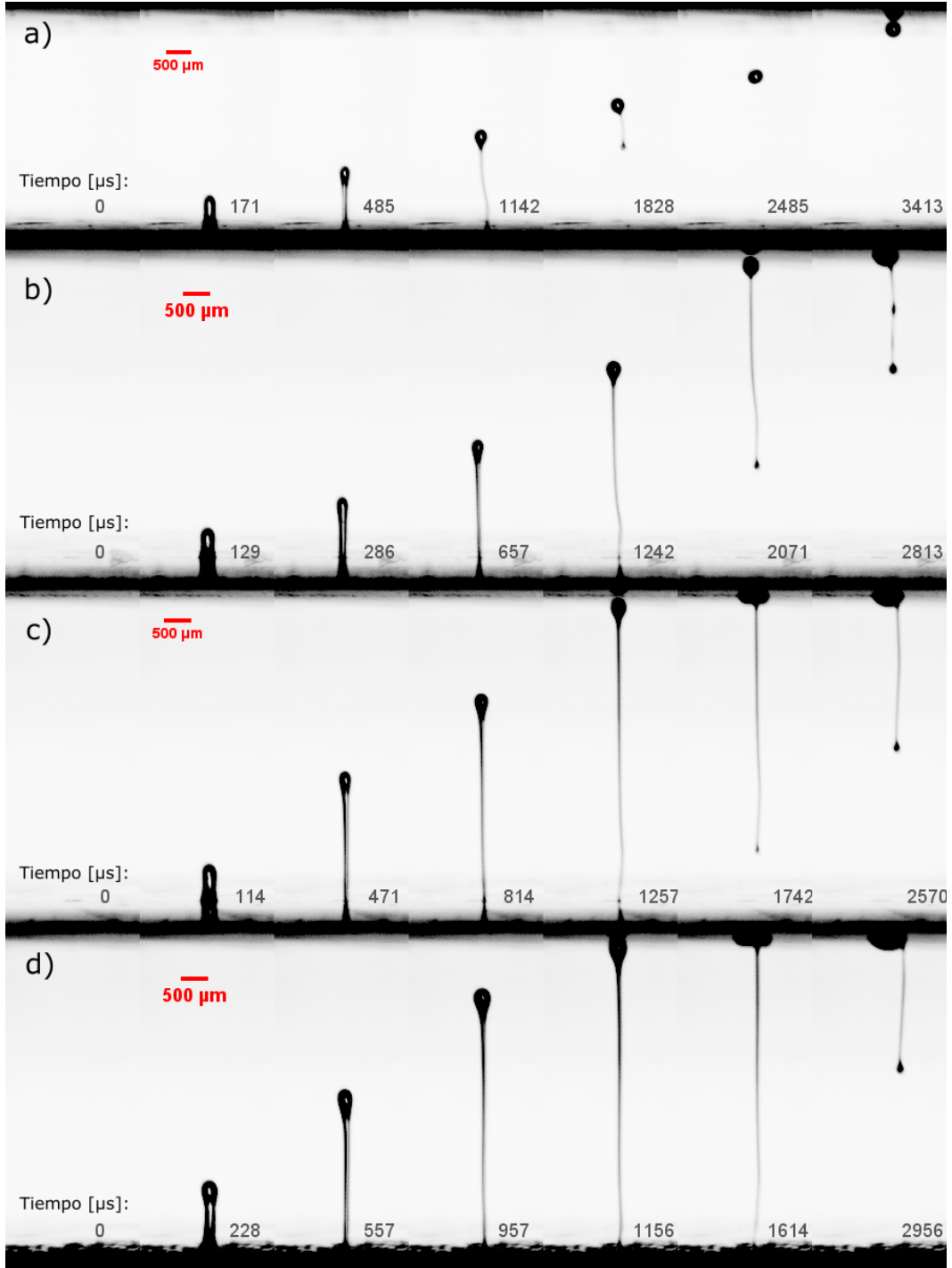


Figura 4.8: Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: a) 203, b) 254, c) 305 y d) 356 μm . En a), $L \approx 4$ mm y en las demás posiciones focales, $L \approx 5$ mm.

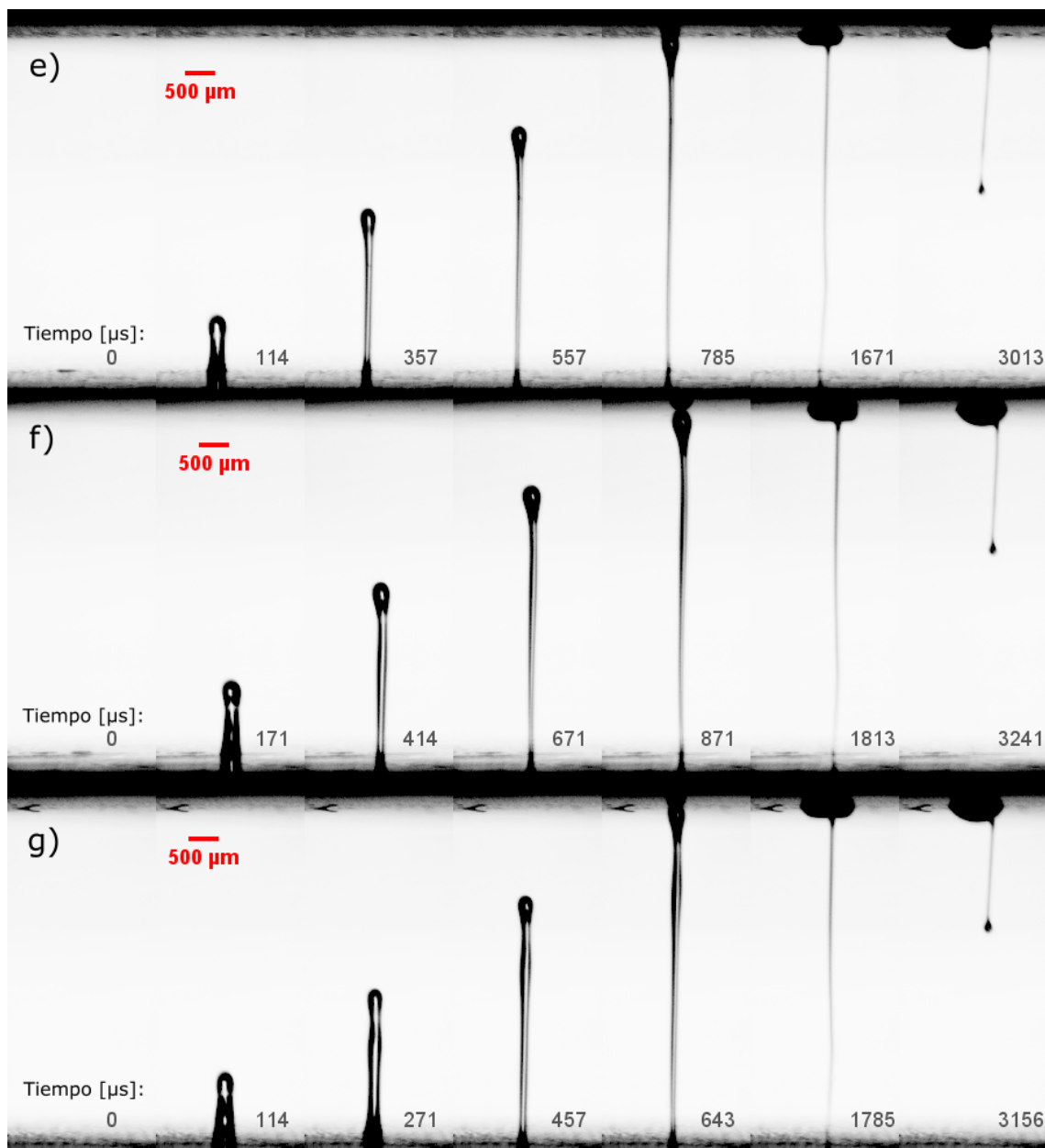


Figura 4.9: Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: e) 406, f) 457 y g) 508 μm . La separación entre la boquilla y el vidrio es $L \approx 5$ mm.

El estiramiento de la cola de la gota ralentiza a la gota, incluso si esta aún no se separa de la boquilla, debido a esto, la fase de vuelo (donde disminuye la velocidad del líquido) comienza después del primer ajuste lineal. La velocidad inicial en el primer disparo tiene un valor de 2.78 m/s y después disminuye a 0.96 m/s. Además, es importante notar que

para el propilenglicol no se presentan las elongaciones y contracciones que están presentes en las gotas de agua durante su vuelo hacia el vidrio.

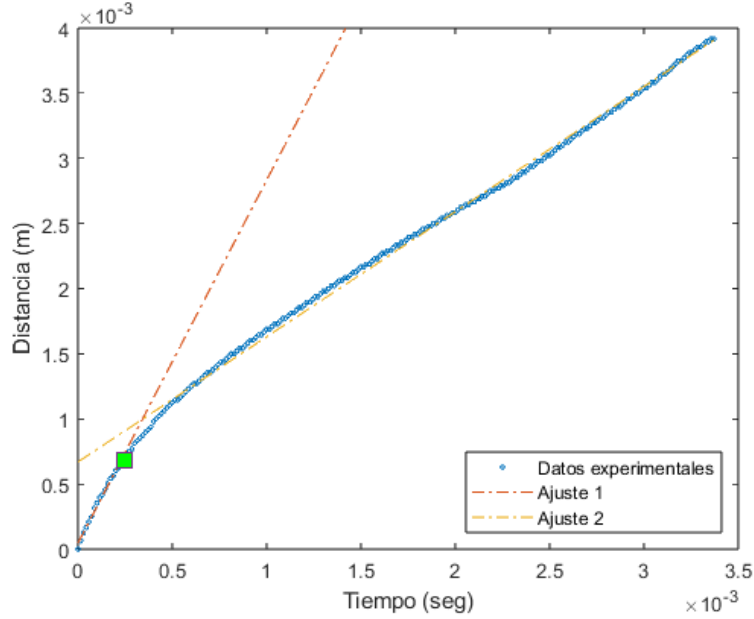


Figura 4.10: Posición vs tiempo del propilenglicol expulsada en el primer disparo con una posición focal de $203 \mu\text{m}$.

Los chorros de propilenglicol que presentan un comportamiento similar al descrito anteriormente ($Z = 203 \mu\text{m}$), son los de las primeras cuatro posiciones focales usadas, como en el caso del agua. En estas posiciones focales, la velocidad de vuelo es siempre menor a la velocidad inicial, como se puede ver en la Figura 4.11. Sin embargo, a partir de $Z = 406 \mu\text{m}$, solo se tiene la velocidad inicial.

Además, la Figura 4.11 también muestra los dos regímenes que se obtienen al expulsar propilenglicol: gota y chorro. La velocidad mínima tiene un valor de 2.34 m/s y se encuentra en el régimen de gota, cuando $Z = 203 \mu\text{m}$. La relación entre el tamaño de la burbuja de termocavitación, a través de la posición focal, y la velocidad inicial del chorro se sigue conservando. A medida que Z aumenta, la burbuja de termocavitación también lo hace y por consecuencia los chorros de propilenglicol tienen una mayor velocidad inicial. La velocidad máxima que alcanzan los chorros es de 8.10 m/s y se obtuvo con la posición focal de $Z = 508 \mu\text{m}$.

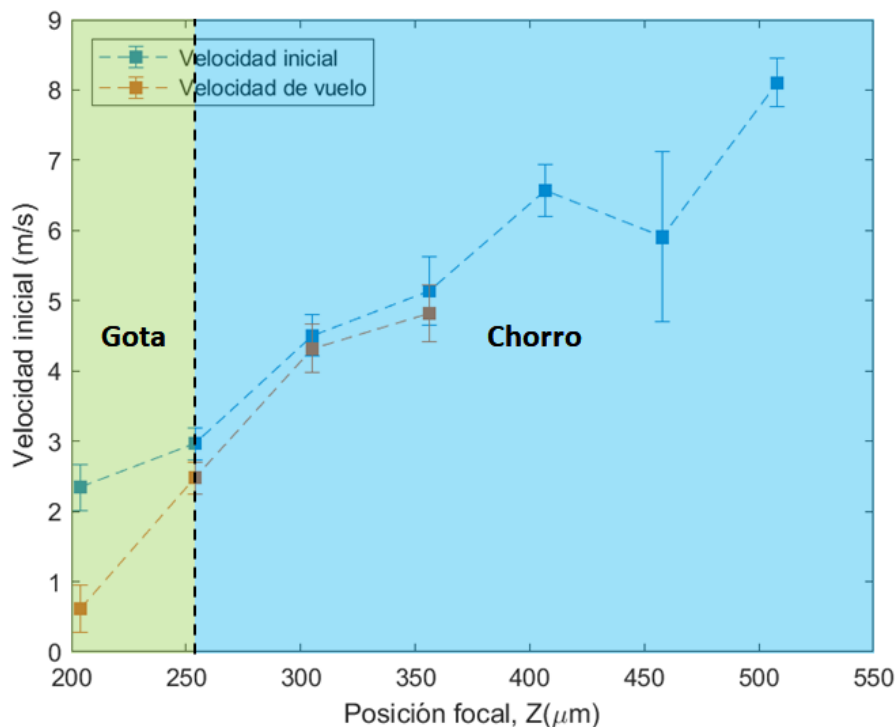


Figura 4.11: Regímenes de expulsión y velocidad del primer disparo de propilenglicol en función de la posición focal.

La Figura 4.12 muestra la velocidad inicial en función de la posición focal para los cuatro disparos de propilenglicol. La velocidad inicial obtenida muestra una relación similar a la obtenida con el agua y su dependencia con la posición focal y disparo a disparo; además de mostrar una mayor variabilidad en la velocidad a partir de $Z = 406 \mu\text{m}$. En este caso, la velocidad máxima se obtiene en el cuarto disparo con $Z = 508 \mu\text{m}$ y tiene un valor de 31.7m/s .

La matriz de deposición de propilenglicol se muestra en la Figura 4.13, donde solo se tienen imágenes hasta $Z = 356 \mu\text{m}$, por que en posiciones focales mayores la gota es más grande que el cuadro de toma de la cámara. A diferencia del agua, el propilenglicol tarda más en evaporarse y es posible tomar las fotos de la deposición sin que se aprecien los efectos de la evaporación del líquido. La matriz de propilenglicol muestra que no hay gotas satélites depositadas alrededor de la gota principal, por lo que a simple vista la calidad de deposición mejora mucho respecto al agua. Las gotas más pequeñas se produjeron con $Z = 203 \mu\text{m}$, y en concreto, la más pequeña se obtuvo en el segundo disparo, con un radio de $277 \mu\text{m}$ y la más grande con $Z = 356 \mu\text{m}$ con un radio de $475 \mu\text{m}$.

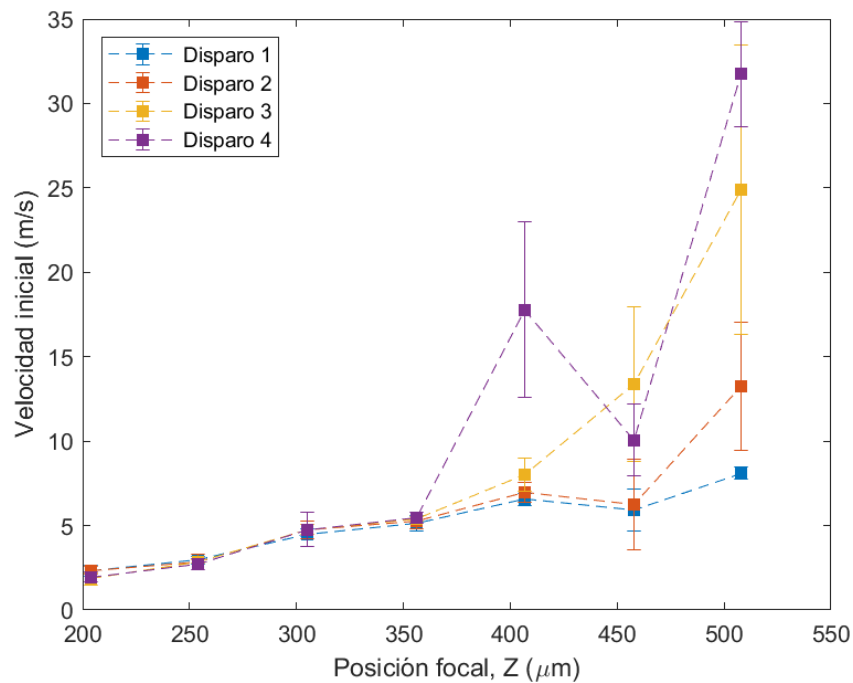


Figura 4.12: Velocidad inicial de los cuatro disparos de propilenglicol en función de la posición focal.

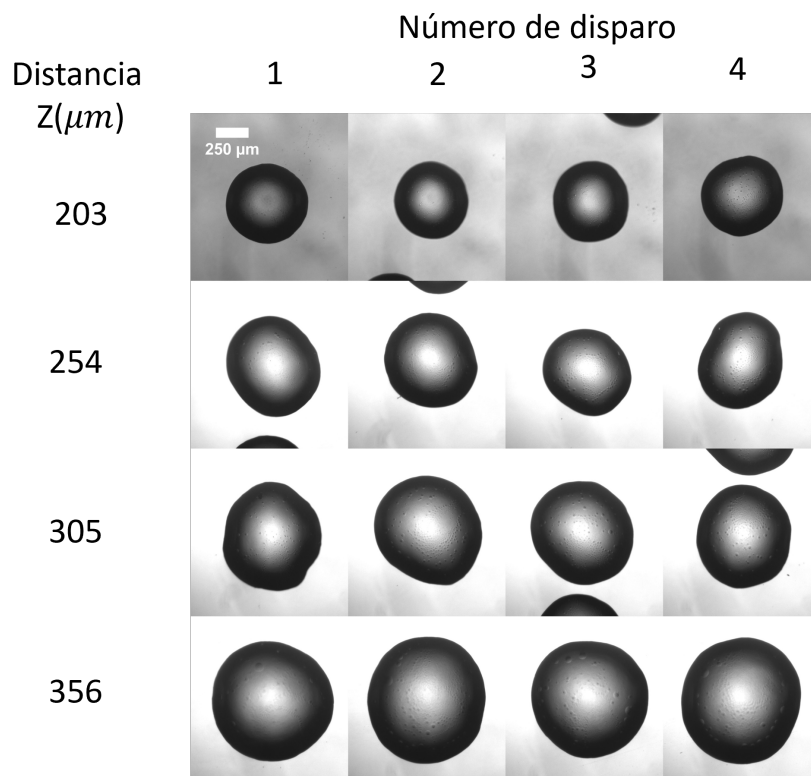


Figura 4.13: Matriz de propilenglicol.

4.3. Experimentos con glicerina

La evolución temporal de los chorros de glicerina para las posiciones focales de 457 y 508 μm se muestra en la Figura 4.14, la separación entre el vidrio y la boquilla es de ~ 5 mm. Los chorros de glicerina, en el caso de $Z = 457 \mu\text{m}$, forman una columna líquida donde la formación de la cabeza de la gota estira la columna de líquido hasta llegar a un delgado filamento que se rompe después de impactar en el sustrato de vidrio. En $Z = 457 \mu\text{m}$, el comportamiento de los chorros es bastante similar a la posición focal anterior, salvo por el aumento en la velocidad y volumen de la glicerina expulsada. El delgado filamento que se produce después de la formación de la cabeza de la gota puede deberse a la alta viscosidad de la glicerina ($1.07 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), pues como se explico en el caso del propilenglicol, la tensión viscosa es responsable de la formación de la cola de la gota, este efecto es notable en ambas posiciones focales, pero se logra apreciar con mayor claridad en $Z = 457 \mu\text{m}$.

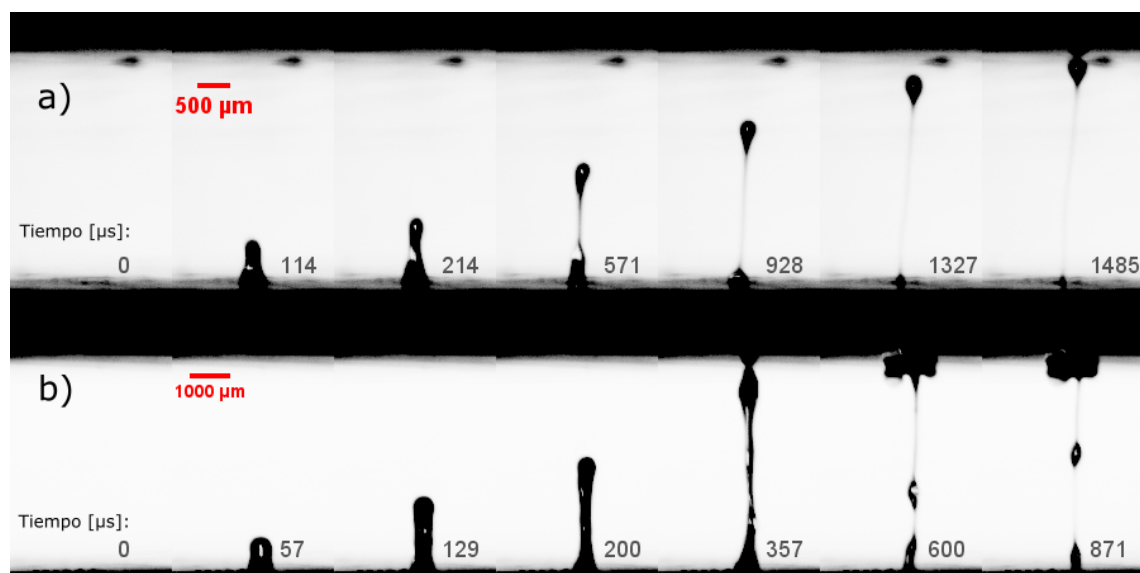


Figura 4.14: Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: a) 457 y b) 508 μm . La separación entre la boquilla y el vidrio es en $Z = 457 \mu\text{m}$, $L \approx 3 \text{ mm}$) y en $Z = 508 \mu\text{m}$, $L \approx 5 \text{ mm}$).

La Figura 4.15 muestra la gráfica de posición vs tiempo del chorro de glicerina expulsado. A diferencia de lo que ocurre con el agua y el propilenglicol, en la glicerina el cambio de velocidad se da mucho antes que el chorro se separe de la boquilla. Sin embargo, esto se debe a que la cola del chorro es un pequeño filamento que mantiene unido el chorro a la boquilla y la mayor parte del volumen se encuentra en la cabeza de la gota. Por tal motivo, se puede despreciar este delgado filamento y suponer que el chorro se ha separado

de la boquilla. El punto donde se toma en cuenta esta consideración es, en este caso, en $t = 357 \mu s$, antes de este punto se hace el ajuste correspondiente de la velocidad inicial y después se realiza el ajuste para la velocidad de vuelo. El valor de la velocidad inicial para el primer disparo es de 3.5 m/s y para la velocidad final de 1. m/s.

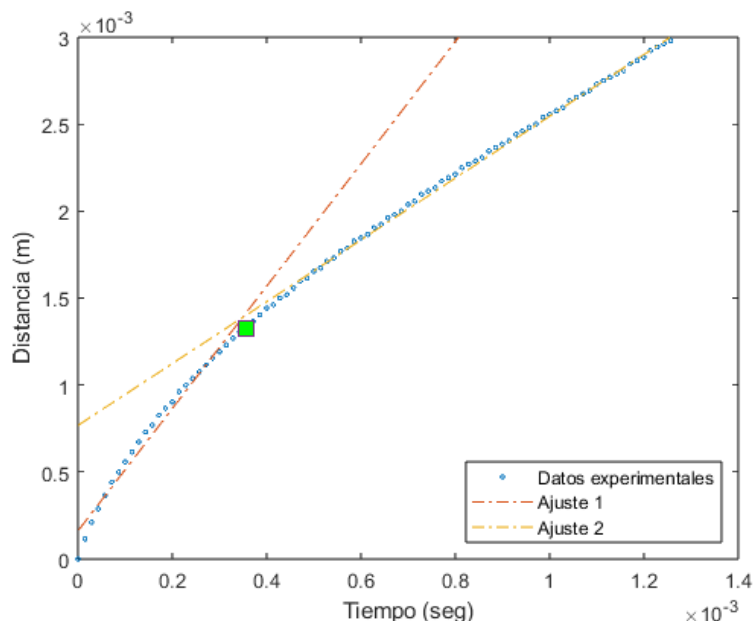


Figura 4.15: Posición vs tiempo de la glicerina expulsada en el primer disparo con una posición focal de $457 \mu m$.

La Figura 4.16 muestra las velocidades iniciales, de vuelo y los regímenes de expulsión en función de la posición focal, para el primer disparo. Los regímenes de expulsión obtenidos con la glicerina son gota y chorro.

La velocidad inicial es mayor que la velocidad de vuelo, en ambas posiciones focales, como pasa con el agua y el propilenglicol. La velocidad inicial mínima es de 2.30 m/s con $Z = 457 \mu m$ y de 5.89 m/s con $Z = 508 \mu m$, estos valores también cumplen con la relación encontrada antes: a mayor posición focal se obtienen velocidades más grandes.

La Figura 4.17 muestra la velocidad inicial en función de la posición focal para los cuatro disparos de glicerina. Las velocidades obtenidas muestran una dependencia con la posición focal similar a la mostrada en la Figura 4.16. Y un aumento en la velocidad disparo tras disparo para una posición focal dada, además de una mayor variabilidad en $Z = 508 \mu m$ que en $Z = 457 \mu m$. La velocidad máxima alcanzada fue de 14.61 m/s en el cuarto disparo con la máxima posición focal usada, para generar una burbuja de termocavitación con estas condiciones experimentales.

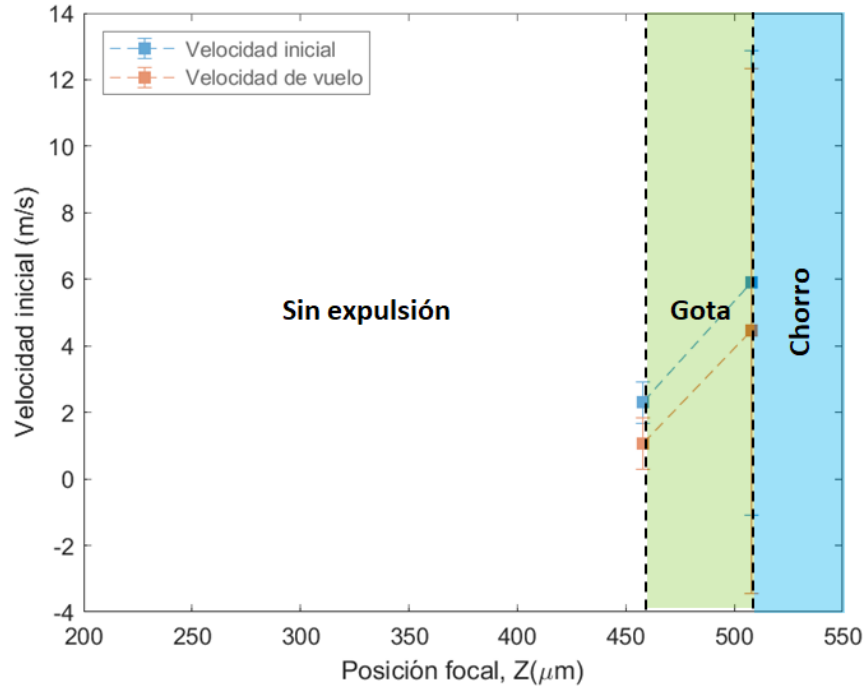


Figura 4.16: Regímenes de expulsión y velocidad del primer disparo de glicerina en función de la posición focal.

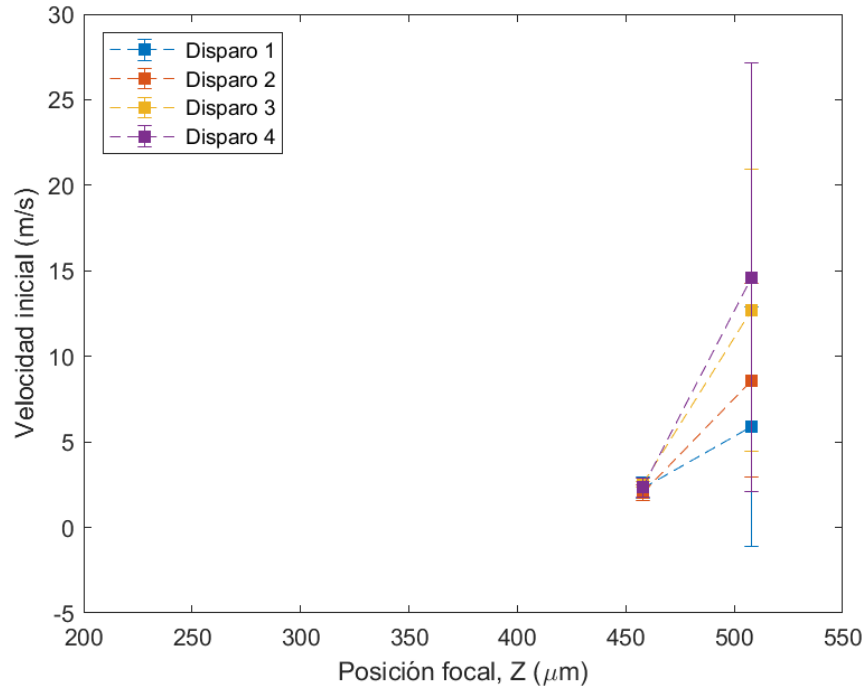


Figura 4.17: Velocidad inicial de los cuatro disparos de glicerina en función de la posición focal.

4.4. Experimentos con aceite

La evolución temporal de los chorros de aceite para las posiciones focales de 457 y 508 μm se muestra en la Figura 4.18, la separación entre el sustrato de vidrio y la boquilla es de ~ 5 mm. En ambas posiciones focales, los chorros generados impactan al sustrato de vidrio antes de separarse de la boquilla, debido a que después de la formación de la cabeza de la cola de la gota se estira y disminuye su diámetro, esto provoca la formación de un delgado filamento que se extiende y se rompe hasta después de que la cabeza de la gota impacta con el vidrio.

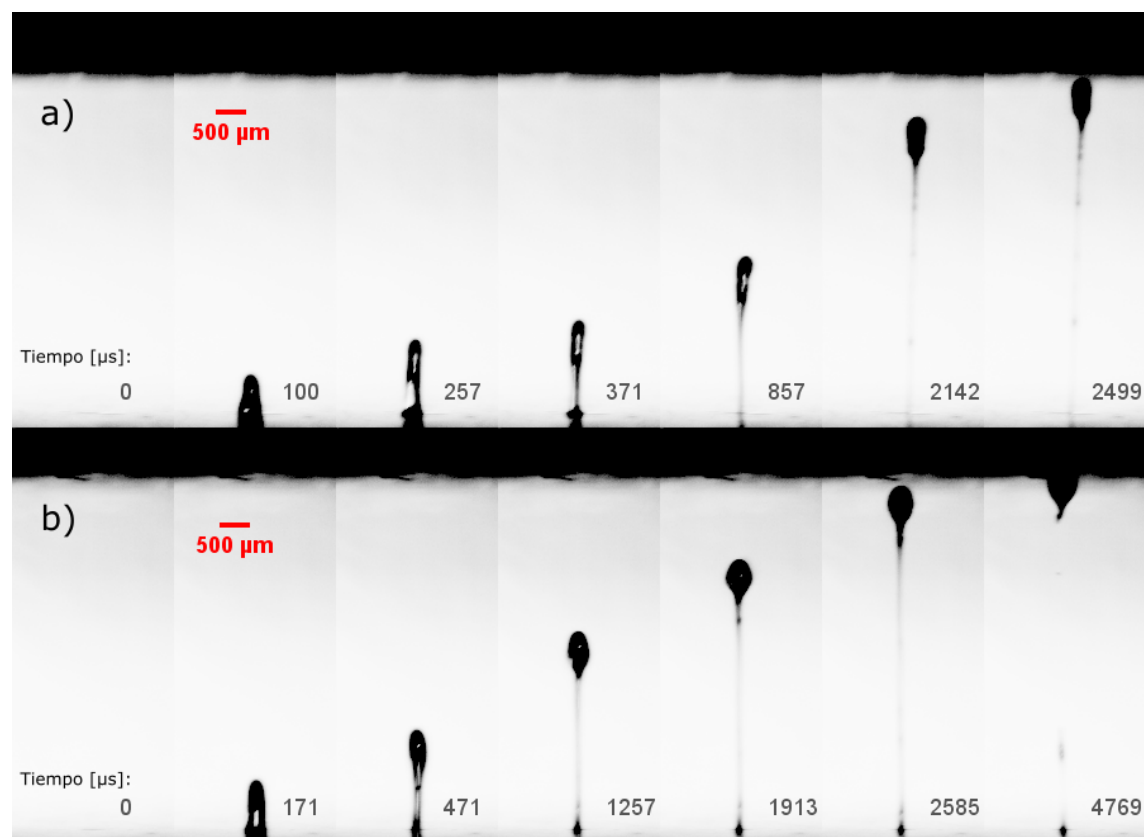


Figura 4.18: Evolución temporal del líquido expulsado durante el primer disparo para las posiciones focales de: a) 457 y b) 508 μm . La separación entre la boquilla y el sustrato de vidrio es $L \approx 5$ mm.

La formación de la cabeza de la gota con un delgado filamento provoca que la gota se ralentiza sin haberse separado completamente de la boquilla, como en el caso de la glicerina. Por lo que, la fase inicial se considera cuando la mayor parte del volumen del

chorro ha sido expulsado y solo se mantiene unido a la boquilla por la cola de la gota. Esto se puede ver en la Figura 4.19, donde la velocidad inicial se calcula en los primeros $328 \mu\text{s}$ tras comenzar a emerger de la boquilla. Posteriormente se considera que la fase de vuelo ha comenzado. La velocidad inicial para este caso es de 4.02 m/s y la de vuelo es de 1.75 m/s .

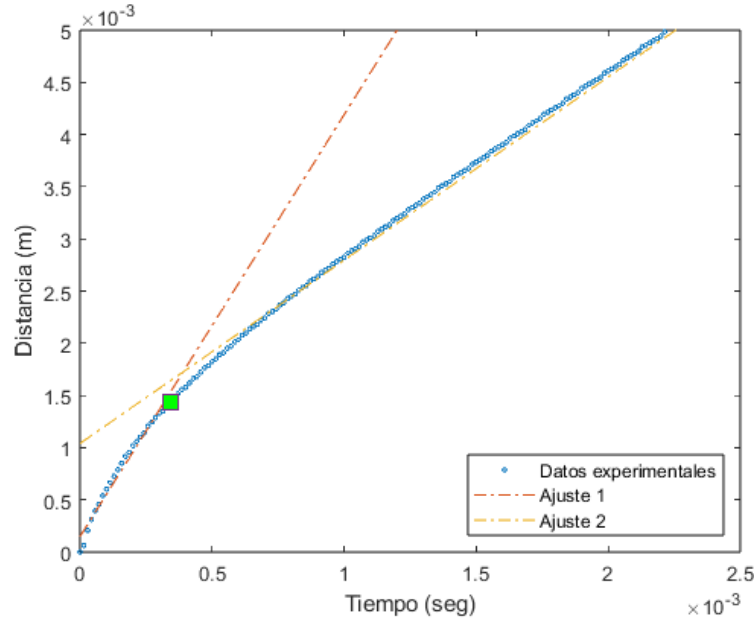


Figura 4.19: Posición vs tiempo del aceite expulsado en el primer disparo con una posición focal de $457 \mu\text{m}$.

El régimen de expulsión que se tiene con el aceite es una transición entre gota y chorro, como se ve en la Figura 4.20. Esto puede deberse a que en las dos posiciones focales usadas, la cola de la gota mantiene unida a la cabeza de la gota a la boquilla del dispositivo.

Las velocidades inicial y de vuelo del aceite también se muestra en la Figura 4.20, y al igual que en los casos anteriores, la velocidad de vuelo es menor que la inicial en ambas posiciones focales. Sin embargo, la velocidad (inicial y de vuelo) es mayor en $Z = 457 \mu\text{m}$ que en $Z = 508 \mu\text{m}$, esto podría indicar que una burbuja más pequeña expulso con más velocidad el aceite que la burbuja generada con la posición focal más grande, pero esto puede deberse al aumento del jitter en posiciones focales relativamente grandes.

La Figura 4.21 muestra la velocidad inicial en función de la posición focal para los cuatro disparos de aceite. Las velocidades obtenidas muestran una dependencia con la posición focal similar a la mostrada en la Figura 4.16, con excepción del segundo disparo, donde la velocidad es mayor en $Z = 508 \mu\text{m}$ que en $Z = 457 \mu\text{m}$. También se muestra un aumento en la velocidad, disparo tras disparo para una posición focal dada, además de una

mayor variabilidad en $Z = 457 \mu\text{m}$ que en $Z = 508 \mu\text{m}$. La velocidad máxima alcanzada fue de 20.38 m/s en el cuarto disparo con $Z = 457 \mu\text{m}$.

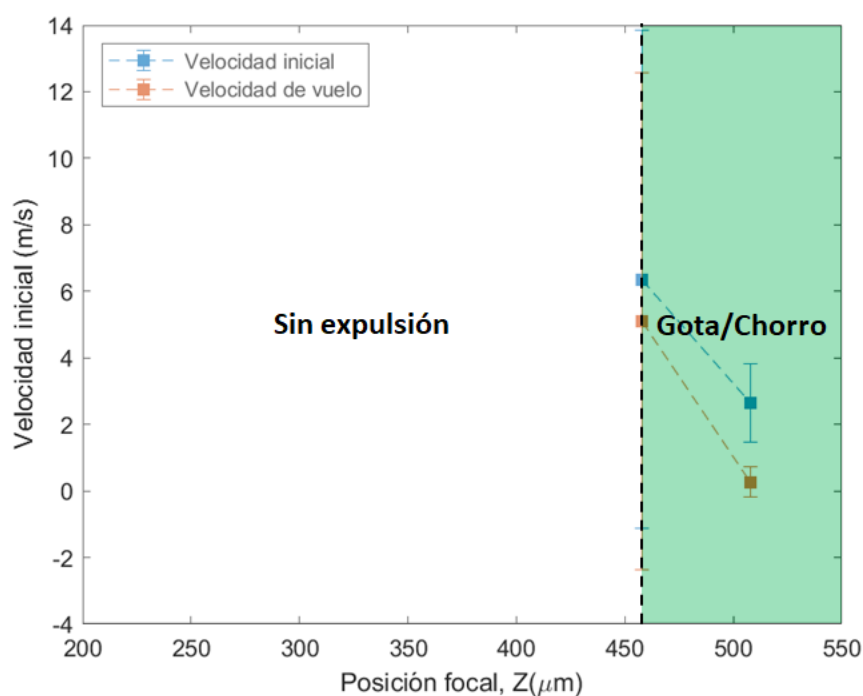


Figura 4.20: Regímenes de expulsión y velocidad del primer disparo de aceite en función de la posición focal.

La Figura 4.22 muestra las deposiciones realizadas con aceite para $Z = 457, 508 \mu\text{m}$. Es posible apreciar que en los primeros tres disparos, las gotas depositadas tienen una forma regular (circular), en el cuarto disparo se tienen formas irregulares. La gota más pequeña tiene un radio de 313 μm y es la del segundo disparo con $Z = 508 \mu\text{m}$. La gota más grande tiene un radio de 533 μm y es la producida por el segundo disparo con $Z = 457 \mu\text{m}$.

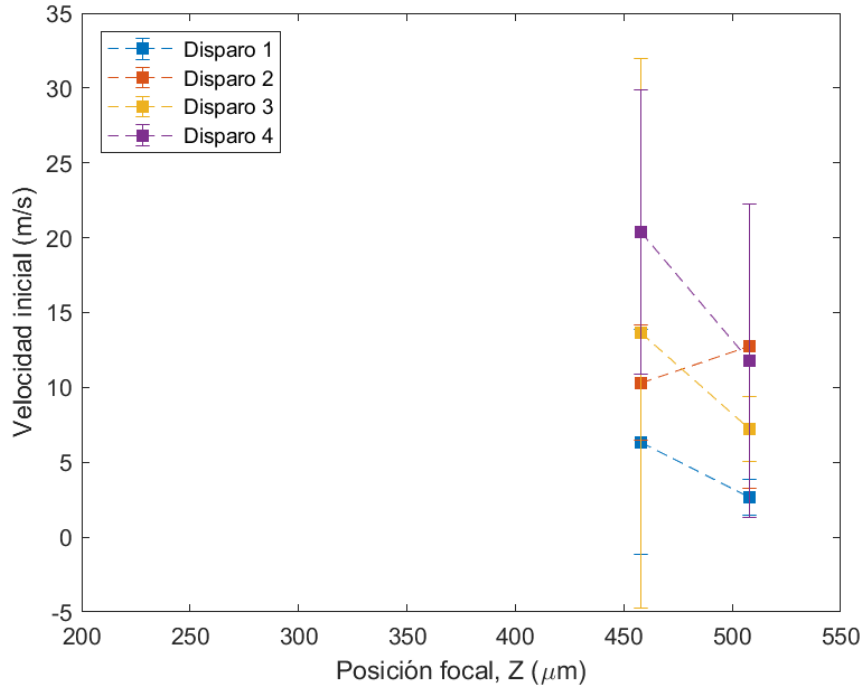


Figura 4.21: Velocidad inicial de los cuatro disparos de aceite en función de la posición focal.

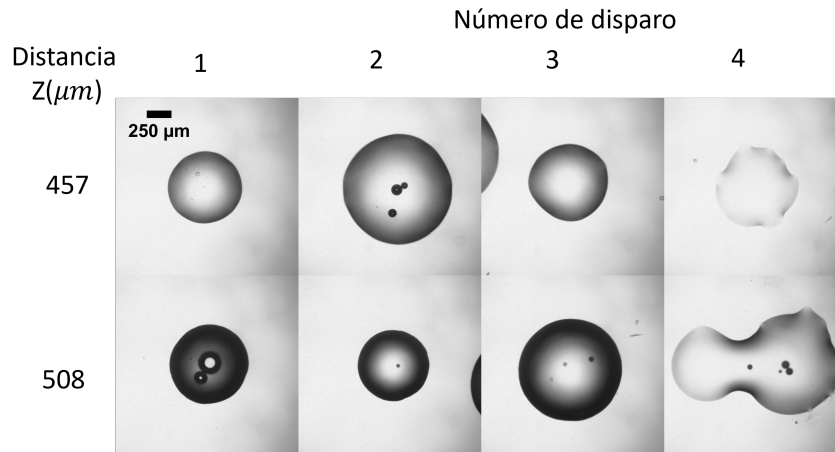


Figura 4.22: Matriz de aceite.

4.5. Mapas de impresión

Las gotas y/o chorros expulsados con los cuatro líquidos pueden ubicarse en un mapa de impresión con el propósito de obtener información de la calidad de impresión, como se muestran en las Figuras 4.23, 4.24, 4.25, 4.26. Los puntos en el mapa se calcularon con las

propiedades de la Tabla 3.1 y con el promedio de la velocidad inicial de tres replicas, para cada posición focal. Las propiedades de cada líquido permiten calcular su número Z_{Oh} , que para un líquido en específico y con una misma boquilla, tiene un valor constante y en el mapa de impresión son las líneas rectas de colores.

Los líquidos utilizados tienen un valor de Z_{Oh} que les permite estar en diferentes zonas del mapa, por ejemplo, la glicerina y el aceite se encuentra en la región de solución muy viscosa, el propilenglicol se encuentra en la región óptima para imprimir un fluido, y el agua se encuentra en la región donde hay gotas satélites.

La ubicación del propilenglicol en la región óptima para imprimir implica que se tienen deposiciones controladas y de calidad, esto se confirma con observar la forma de la matriz de deposición de la Figura 4.13 y que no haya gotas satélite en los experimentos. En el caso del agua, el mapa de impresión también es consistente con los resultados, pues siempre están presente las gotas satélite. La glicerina y el aceite se encuentran en la región viscosa, la dificultad de imprimir en esta región se ve reflejada en el hecho de que el líquido solamente puede ser expulsado del dispositivo con las burbujas más grandes disponibles, es decir, con $Z = 457$ y $508 \mu\text{m}$; además de que la matriz de deposición del aceite presenta formas irregulares en cuanto a forma y tamaño (ver Figura 4.22).

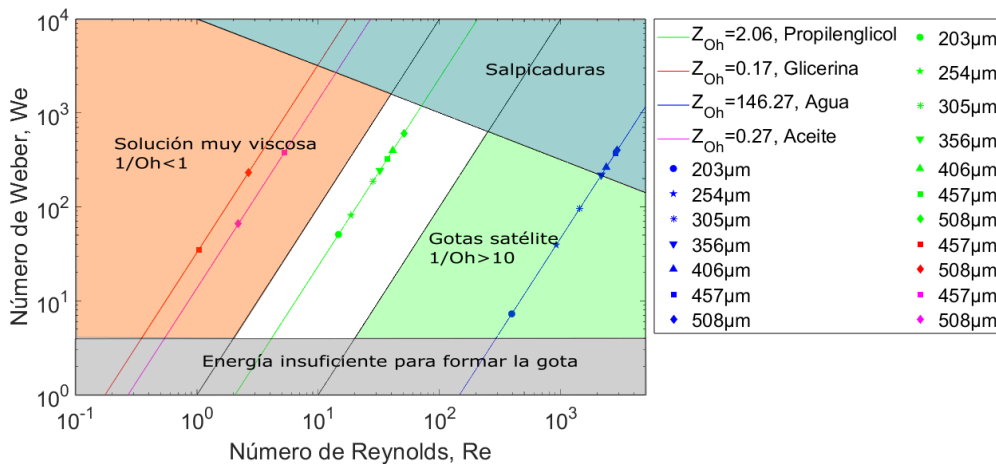


Figura 4.23: Mapa de impresión para el primer disparo de los cuatro líquidos usados. Los marcadores azules corresponden al agua, los verdes al propilenglicol, los rojos a la glicerina y las magenta al aceite.

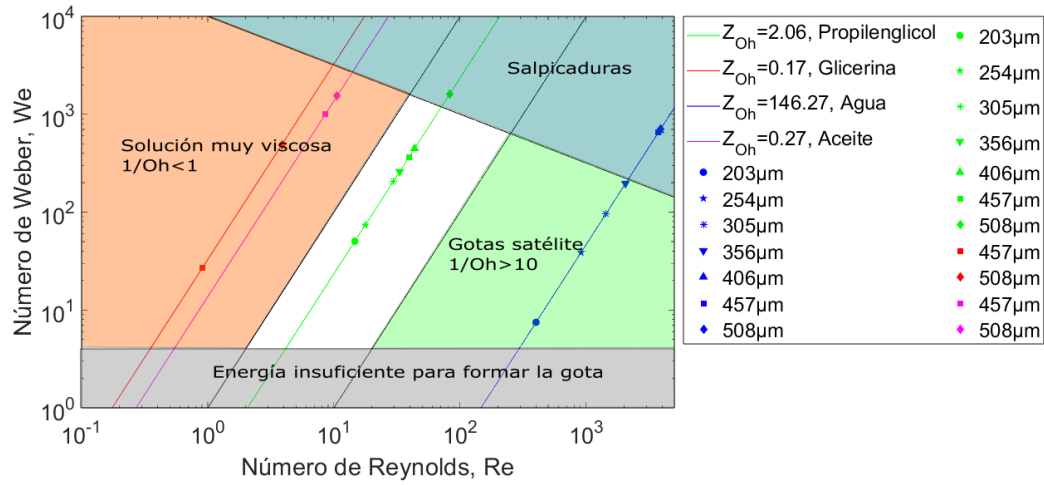


Figura 4.24: Mapa de impresión para el segundo disparo de los cuatro líquidos usados.

El aumento de velocidad en función de la posición focal se ve reflejado en un desplazamiento sobre la línea Z_{Oh} correspondiente a cada líquido. De esta manera es que se puede entrar a la zona de salpicaduras, por ejemplo, en el primer disparo las salpicaduras solo se presentan para el agua 4.23. En los disparos posteriores aunque el mapa indique la presencia de salpicaduras en el propilenglicol, aceite y agua, esto solo cumple en el caso del agua. Finalmente, la ubicación de los resultados en el mapa de impresión indican que el dispositivo diseñado y fabricado en este proyecto de tesis es capaz de imprimir soluciones con diferentes viscosidades.

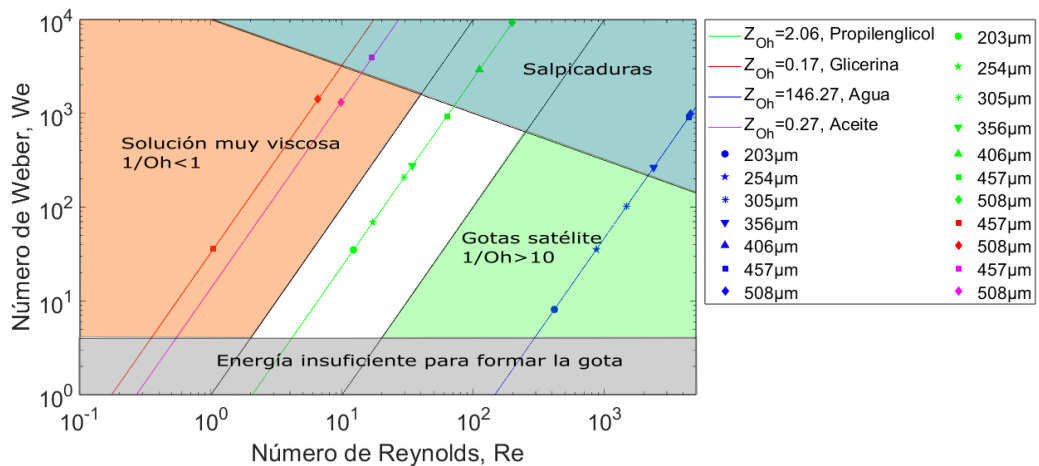


Figura 4.25: Mapa de impresión para el tercer disparo de los cuatro líquidos usados.

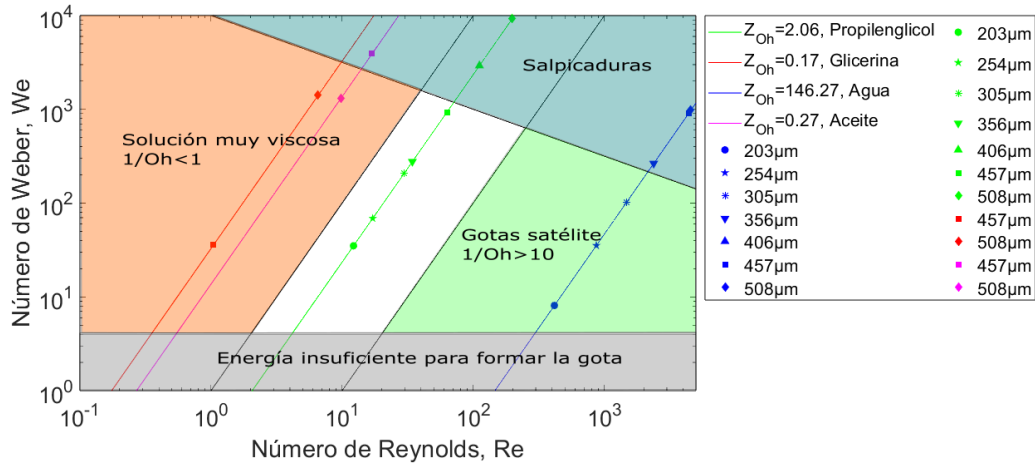


Figura 4.26: Mapa de impresión para el cuarto disparo de los cuatro líquidos usados.

Con base en los resultados obtenidos, los parámetros adecuados para una buena deposición con el dispositivo desarrollado se muestran en la siguiente tabla

Líquido	Z_{Oh}	Posición focal, Z (μm)	Potencia láser	Diámetro boquilla
Agua des-ionizada	146.27	203-505	398 mW	340 μm
Propilenglicol	2.06	203-305		
Glicerina	0.17	457		
Aceite SAE 40	0.27	457		

Tabla 4.1: Parámetros adecuados para lograr una buena deposición.

Capítulo 5

Conclusiones

En este proyecto de tesis se desarrolló un dispositivo óptico para la expulsión y deposición de microgotas basado en el fenómeno de termocavitación.

La fabricación de un dispositivo capaz de separar de manera efectiva la solución donde se genera la termocavitación y el líquido a expulsar y/o depositar por medio de dos cámaras (una cavidad y una tobera) presenta la ventaja de que el dispositivo no depende de las propiedades ópticas del líquido a expulsar y/o depositar. Esto logra que los líquidos que el dispositivo pueda expulsar solo dependan de sus propiedades reológicas, por ejemplo, puede expulsar líquidos con un amplio rango de viscosidades, desde $1.07 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (agua) y hasta $954 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (glicerina).

Los líquidos expulsados por el dispositivo fueron agua des-ionizada, propilenglicol, glicerina y aceite SAE 40. La caracterización de los chorros generados se obtuvo tras analizar vídeos de alta velocidad (70 000 fps). El análisis de los vídeos dio como resultado la relación entre el tamaño de la burbuja de termocavitación y el comportamiento del líquido expulsado. Esta relación da lugar a los diferentes regímenes de expulsión del líquido en función de la posición focal y establece la velocidad del líquido expulsado. Los regímenes de expulsión son gota ($203 \mu\text{m} \leq Z \leq 356 \mu\text{m}$), chorro ($356 \mu\text{m} \leq Z \leq 508 \mu\text{m}$) y salpicadura ($Z = 203 \mu\text{m}$) en el caso del agua, en el caso del propilenglicol se tienen gotas ($Z \leq 254 \mu\text{m}$) y chorros ($254 \mu\text{m} \leq Z \leq 508 \mu\text{m}$), en el caso de la glicerina se tienen gotas ($Z = 457 \mu\text{m}$) y chorro ($Z = 508 \mu\text{m}$), y para el aceite se tienen chorros/gotas ($457 \mu\text{m} \leq Z \leq 508 \mu\text{m}$).

Las velocidades iniciales de los líquidos expulsados van desde 1.5 m/s hasta 14.5 m/s en el caso del agua, de 1.2-31.7 m/s para el propilenglicol, de 1.5-14.6 m/s en el caso de la glicerina y 6.3-20.3 m/s para el aceite.

Los resultados de los líquidos expulsados se ubican en cuatro regiones del mapa de impresión del Número de Weber vs el Número de Reynolds. Las regiones son: fluido demasiado viscoso (aceite y glicerina), fluido imprimible (propilenglicol), fluido con gotas satélite

(agua) y salpicaduras (agua y propilenglicol).

Finalmente, se realizaron matrices de deposición en sustratos de vidrio con agua desionizada, propilenglicol y aceite SAE 40. Los radio de las gotas depositadas, por ejemplo, en el caso del propilenglicol fueron de $277\ \mu m$ ($Z = 203\ \mu m$) para la más pequeña y de $475\ \mu m$ $Z = 356\ \mu m$ en el caso de la más grande.

Los resultados obtenidos sugieren que el dispositivo desarrollado tiene potencial para ser usado como una alternativa a los mecanismos de impresión de gota por demanda existentes y tener aplicaciones de impresión no gráficas.

Bibliografía

- [1] Rafael Castrejon-Pita, W. Baxter, J. Morgan, S. Temple, G. Martin, and I. Hutchings. Future, opportunities and challenges of inkjet technologies. *Atomization and Sprays*, 23:541–565, 08 2013.
- [2] Brian Derby. Inkjet printing of functional and structural materials: Fluid property requirements, feature stability, and resolution. *Annual Review of Materials Research*, 40(1):395–414, 2010.
- [3] Graham D. Martin Ian M. Hutchings. *Inkjet Technology for Digital Fabrication*. John Wiley and Sons, 2012.
- [4] Piyush Kumar, Stephen Ebbens, and Xiubo Zhao. Inkjet printing of mammalian cells - Theory and applications. *Bioprinting*, 23:e00157, 2021.
- [5] Xu Heqi, Liu Jiachen, Zhang Zhengyi, and Xu Changxue. Cell sedimentation during 3d bioprinting: a mini review. *Bio-Design and Manufacturing*, 5:617–626, 2022.
- [6] Snehamayee Mohapatra, Rajat Kumar Kar, Prasanta Kumar Biswal, and Sabitri Bindhani. Approaches of 3d printing in current drug delivery. *Sensors International*, 3:100146, 2022.
- [7] Yannik Bräuniger, Stefanie Lochmann, Julia Grothe, Martin Hantusch, and Stefan Kaskel. Piezoelectric inkjet printing of nanoporous carbons for micro-supercapacitor devices. *ACS Applied Energy Materials*, 4(2):1560–1567, 2021.
- [8] Tian Carey, Stefania Cacovich, Giorgio Divitini, Jiesheng Ren, Aida Mansouri, Jong M Kim, Chaoxia Wang, Caterina Ducati, Roman Sordan, and Felice Torrì. Fully inkjet-printed two-dimensional material field-effect heterojunctions for wearable and textile electronics. *Nature communications*, 8(1):1202, October 2017.
- [9] Patrick W. Cooley, David B. Wallace, and Bogdan Antohe. Applications of ink-jet printing technology to biomems and microfluidic systems. *Journal of Laboratory Automation*, 7:33 – 39, 2001.

- [10] Muhammad Ali Shah, Duck-Gyu Lee, Bo-Yeon Lee, and Shin Hur. Classifications and applications of inkjet printing technology: A review. *IEEE Access*, 9:140079–140102, 2021.
- [11] Detlef Lohse. Fundamental fluid dynamics challenges in inkjet printing. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 54(1):349–382, 2022.
- [12] J. P. Padilla-Martinez, J. C. Ramirez-San-Juan, N. Korneev, Darren Banks, Guillermo Aguilar, and Ruben Ramos-Garcia. Breaking the rayleigh-plateau instability limit using thermocavitation within a droplet. *Atomization and Sprays*, 23(6):487–503, 2013.
- [13] Hue Phuoc Le. Progress and trends in ink-jet printing technology. *Journal of Imaging Science and Technology*, 42:49–62, 1998.
- [14] Chandantaru Dey Modak, Arvind Kumar, and Prosenjit Sen. Drop impact printing. *Nature Communications*, 11:4327, 08 2020.
- [15] H.M.A. Wijshoff. The dynamics of the piezo inkjet printhead operation. *Physics Reports*, 491(4-5):77–177, 2010.
- [16] Atasheh Soleimani-Gorgani, J Izdebska, and S Thomas. 14. inkjet printing. *Printing on Polymers, William Andrew Publishing, New York, USA*, pages 231–246, 2016.
- [17] Nhlakanipho Mkhize and Harish Bhaskaran. Electrohydrodynamic jet printing: Introductory concepts and considerations. *Small Science*, 2(2):2100073, 2022.
- [18] Roozbeh Salary, Jack Lombardi, Darshana Weerawarne, Prahalada Rao, and Mark Poliks. A computational fluid dynamics investigation of pneumatic atomization, aerosol transport and deposition in aerosol jet printing process. *Journal of Micro and Nano-Manufacturing*, 9, 01 2021.
- [19] Yulin Lei and Hong Hu. Saw-driven droplet jetting technology in microfluidic: A review. *Biomicrofluidics*, 14(6), 12 2020.
- [20] Daniele Foresti, Katharina T. Kroll, Robert Amissah, Francesco Sillani, Kimberly A. Homan, Dimos Poulikakos, and Jennifer A. Lewis. Acoustophoretic printing. *Science Advances*, 4(8):eaat1659, 2018.
- [21] J. Marcos Fernández-Pradas and Pere Serra. Laser-induced forward transfer: A method for printing functional inks. *Crystals*, 10(8), 2020.
- [22] Sopena Pol, Arrese Javier, González-Torres Sergio, Fernández-Pradas Juan Marcos, Cirera Albert, and Serra Pere. Low-cost fabrication of printed electronics devices

- through continuous wave laser-induced forward transfer. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(35):29412–29417, 2017.
- [23] Jaemook Lim, Youngchan Kim, Jaeho Shin, Younggeun Lee, Wooseop Shin, Weihao Qu, Eunseung Hwang, Seongje Park, and Sukjoon Hong. Continuous-wave laser-induced transfer of metal nanoparticles to arbitrary polymer substrates. *Nanomaterials*, 10(4):1–10, 2020.
 - [24] Sopena Pol, González-Torres Sergio, Fernández-Pradas Juan Marcos, and Serra Pere. Spraying dynamics in continuous wave laser printing of conductive inks. *Scientific Reports*, 8(7999), 2018.
 - [25] Chaoran Dou, Victoria Perez, Jie Qu, Andrew Tsin, Ben Xu, and Jianzhi Li. A State-of-the-Art review of Laser-Assisted bioprinting and its future research trends. *ChemBioEng Reviews*, 8, 06 2021.
 - [26] Hamid Ebrahimi Orimi, Sayadeh Kolkoo, Erika Hooker, Narayanswamy Sivakumar, Bruno Larrivé, and Christos Boutopoulos. Drop-on-demand cell bioprinting via laser induced side transfer (list). *Scientific Reports*, 10:9730, 06 2020.
 - [27] Paul Delrot, Miguel A. Modestino, François Gallaire, Demetri Psaltis, and Christophe Moser. Inkjet printing of viscous monodisperse microdroplets by laser-induced flow focusing. *Phys. Rev. Appl.*, 6:024003, Aug 2016.
 - [28] Theo Driessen and Roger Jeurissen. *Drop Formation in Inkjet Printing*, pages 93–116. John Wiley and Sons, 12 2015.
 - [29] Theo Driessen and Roger Jeurissen. A regularised one-dimensional drop formation and coalescence model using a total variation diminishing (tvd) scheme on a single eulerian grid. *International Journal of Computational Fluid Dynamics*, 25(6):333–343, 2011.
 - [30] Stephen D. Hoath. *Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets*. John Wiley and Sons, 2016.
 - [31] J. E. Fromm. Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets. *IBM Journal of Research and Development*, 28(3):322–333, 1984.
 - [32] Himamshu C. Nallan, Jacob A. Sadie, Rungrot Kitsomboonloha, Steven K. Volkman, and Vivek Subramanian. Systematic design of jettable nanoparticle-based inkjet inks: Rheology, acoustics, and jettability. *Langmuir*, 30:13470–13477, 2014.
 - [33] B. Derby Y. Liu. Experimental study of the parameters for. *Phys. Fluids*, 31:32004, 2019.

- [34] Seung-Hwan Kang, San Kim, Dong Kee Sohn, and Han Seo Ko. Analysis of drop-on-demand piezo inkjet performance. *Phyis. Fluids*, 32:202007, 2020.
- [35] N. Reis and B. Derby. Ink jet deposition of ceramic suspensions: Modeling and experiments of droplet formation. *MRS Online Proceedings Library*, 625:117–122, 2000.
- [36] Duineveld PC, de Kok MA, Buechel M, Sempel AH, and et al. Mutsaers KAH. Ink-jet printing of polymer light-emitting devices. *Proc. Organic Light-Emitting Materials and Devices V*, 4464:59–67, 2002.
- [37] Gareth H. McKinley and Michael Renardy. Wolfgang von Ohnesorge. *Physics of Fluids*, 23(12), 12 2011.
- [38] Ali Kadhim Hadi Alhelfi and Bengt Sundén. The cavitation phenomenon:a literature survey. *WIT transactions on engineering sciences*, 83:351–362, 2014.
- [39] Joydip Mondal, Rajaram Lakkaraju, Parthasarathi Ghosh, and Muthupandian Ashokkumar. Acoustic cavitation-induced shear: a mini-review. *Biophysical Reviews*, 13, 11 2021.
- [40] Parag R. Gogate and Aniruddha B. Pandit. A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12(1):21–27, 2005. Ninth Conference of the European Society of Sonochemistry.
- [41] Stéphane Poulain, Gabriel Guenoun, Sean Gart, William Crowe, and Sunghwan Jung. Particle motion induced by bubble cavitation. *Phys. Rev. Lett.*, 114:214501, May 2015.
- [42] Andreas Philipp and Werner Lauterborn. Cavitation erosion by single laser-produced bubbles. *Journal of Fluid Mechanics*, 361:75 – 116, 1998.
- [43] Emil-Alexandru Brujan and Alfred Vogel. Stress wave emission and cavitation bubble dynamics by nanosecond optical breakdown in a tissue phantom. *Journal of Fluid Mechanics*, 558:281–308, 2006.
- [44] J.C. Ramirez-San-Juan, E. Rodriguez-Aboytes, A. E. Martinez-Canton, O. Baldovino-Pantaleon, A. Robledo-Martinez, N. Korneev, and R. Ramos-Garcia. Time-resolved analysis of cavitation induced by cw lasers in absorbing liquids. *Opt. Express*, 18:8735–8742, Apr 2010.
- [45] J. P. Padilla-Martinez, C. Berrospe-Rodriguez, G. Aguilar, J. C. Ramirez-San-Juan, and R. Ramos-Garcia. Optic cavitation with CW lasers: A review. *Physics of Fluids*, 26(12), 12 2014.

- [46] R. Zaca-Morán, C. Amaxal-Cuatetl, P. Zaca-Morán, J. Castillo-Mixcóatl, R. Ramos-García, and J. P. Padilla-Martínez. Thermocavitation: a mechanism to pulse fiber lasers. *Opt. Express*, 29(15):23439–23446, Jul 2021.
- [47] Katharina Cu, Ruchi Bansal, Samir Mitragotri, and David Fernandez Rivas. Delivery strategies for skin: Comparison of nanoliter jets, needles and topical solutions. *Annals of Biomedical Engineering*, 48:2028–2039, 2020.
- [48] Loreto Oyarte Gálvez, Arjan Fraters, Herman L. Offerhaus, Michel Versluis, Ian W. Hunter, and David Fernández Rivas. Microfluidics control the ballistic energy of thermocavitation liquid jets for needle-free injections. *Journal of Applied Physics*, 127(10):104901, 03 2020.
- [49] Roger Chiu, Miguel Mora-González, Edgar Villafañá-Rauda, Francisco Casillas-Rodríguez, Jesus Castañeda-Contreras, Virginia Marañón-Ruíz, and Victor M. Castaño. Optical effects of thermocavitation in natural plant extracts. *Optik*, 134:216–218, 2017.
- [50] Susana A. Torres-Hurtado. Generación de burbujas de cavitación con láser continuo para la formación de microagujeros en películas metálicas delgadas, 2010.
- [51] J.C. Ramirez-San-Juan, J.P. Padilla-Martinez, P. Zaca-Moran, and R. Ramos-Garcia. Micro-hole drilling in thin films with cw low power lasers. *Opt. Mater. Express*, 1(4):598–604, Aug 2011.
- [52] Juan P. Padilla-Martinez, Darren Banks, Julio C. Ramirez-San-Juan, Ruben Ramos-Garcia, Feng Sun, and Guillermo Aguilar. Towards the enhancement of transdermal drug delivery through thermocavitation. *Photonics & Lasers in Medicine*, 1(3):183–193, 2012.
- [53] Carla Berrospe-Rodriguez, Claas Willem Visser, Stefan Schlautmann, David Fernandez Rivas, and Ruben Ramos-Garcia. Toward jet injection by continuous-wave laser cavitation. *Journal of Biomedical Optics*, 22:1, 10 2017.
- [54] Shubho Mohajan, Jean-Christophe Delagnes, Baptiste Allisy, Antonio Iazzolino, Bertrand Viellerobe, and Stéphane Petit. Plasma-free bubble cavitation in water by a $2.9\mu\text{m}$ laser for bioprinting applications. *Applied Physics Letters*, 121:244104, 12 2022.
- [55] R. Zaca-Morán. *Estudio teórico-experimental de ondas de choque generadas por termocavitación y algunas aplicaciones*. PhD thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2022.

- [56] R. Zaca-Morán, J. Castillo-Mixcóatl, N. E. Sierra-González, J. M. Pérez-Corte, P. Zaca-Morán, J. C. Ramírez-San-Juan, R. Ramos-García, and J. P. Padilla-Martínez. Theoretical and experimental study of acoustic waves generated by thermocavitation and its application in the generation of liquid jets. *Opt. Express*, 28(4):4928–4937, Feb 2020.
- [57] 1,2-propylene glycol. <https://www.hns-ms.eu/result/4#>. Accedido el 31 de Julio de 2023.
- [58] Glycerine. <http://www.microkat.gr/msdspd90-99/Glycerine.html>. Accedido el 30 de Julio de 2023.
- [59] Francisco Javier Sitges Menéndez. *Estudio experimental de la lubricación límite de los aceites sobre los metales antifricción*. PhD thesis, Universidad de Oviedo, 1959.