

Generación de un aerosol mediante la atomización de un líquido conductor. Análisis teórico y aplicaciones tecnológicas.

Autor: Francisco Javier Pérez Invernón
Máster en Física de los Sistemas Complejos. Facultad de Ciencias.
Curso 2013-2014. Convocatoria de junio.
Universidad Nacional de Educación a Distancia
Tutor: Álvaro Perea Covarrubias

Resumen

En este trabajo se va a presentar la técnica del electrospraying para la generación de un aerosol mediante la atomización de un líquido conductor, cuyas aplicaciones han tomado gran relevancia en la nanotecnología. Se partirá de un modelo teórico propuesto en la referencia de Hohman et al. (2001)[1] de la bibliografía, donde se presenta un modelo físico y matemático para la generación de un electrospray a partir de un líquido conductor, y que será modificado para el caso en el que se añade soluto al líquido. Las partículas de soluto capturan los iones que las rodean, cargándose eléctricamente y comportándose como dipolos. Por tanto, vamos a añadir a las ecuaciones de conservación encontradas en [1] un término proporcional a la concentración de soluto que tenga en cuenta el carácter dipolar de dichas partículas. También determinaremos la ecuación de conservación para las partículas de soluto para llevar a cabo un análisis de la inestabilidad del chorro o jet en función de diversos parámetros de control, pudiendo determinar así las condiciones bajo las cuales el jet se romperá en pequeñas gotas y las características de las mismas. Haremos también un análisis cualitativo del efecto que tiene la adición de un agente dispersante e ilustraremos algunas de las investigaciones más recientes que tratan de optimizar la técnica.

Finalmente, se presentarán algunas de las aplicaciones más importantes de la técnica de electrospraying y algunos aspectos sobre otras investigaciones interesantes.

Palabras clave: Aerosol, Electrospray, Electrospraying, Electrospinning, Líquido Atomizado, Líquido conductor, Aplicaciones del Electrospray, Inestabilidad Axisimétrica, Nanotecnología.

Abstract

This paper will present the electrospraying technique used to the generation of an aerosol through atomization of a liquid conductor, whose applications have taken great importance in nanotechnology. It will be based on a proposed reference theoretical model Hohman et al. (2001) [1], that presents a physical and mathematical model for the generation of an electrospray from a conductive liquid. We will modify the model to the case where a solute is added to the liquid. The solute particles trap ions that surround them, becoming electrically charged particles that behave like dipoles. Therefore, we will add to the conservation equations found in [1] a proportional concentration term which takes into account the nature of these dipolar particles. Also it will be determined the conservation equation for solute particles to carry out an analysis of the instability of the jet based on various control parameters, determining the conditions under which the jet will break up into small droplets, and determining their characteristics. We will also develop a qualitative analysis of the effect of the addition of a dispersing agent and illustrate some of the latest research that attempt to optimize the technique.

Finally, we present some of the most important applications of the technique of electrospraying and some other interesting researches.

Key words: Aerosol. Electrospray, Electrospraying, Electrospinning, Atomized Liquid, Conductive Liquid, Electrospray Applications, Axisymmetric Instability, Nanotechnology.

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi tutor, el profesor Álvaro Pe-
rea Covarrubias, su interés e inestimable ayuda al guiarme en la realización
de este Trabajo Fin de Máster, compartiendo conmigo sus conocimientos
en la técnica de la generación de un aerosol mediante un líquido atomiza-
do y estableciendo las bases a partir de las cuales he podido aprender y
desarrollar este trabajo.

Agradezco también a todos los profesores del máster Física de los Sis-
temas Complejos su labor de docencia, permitiéndome acceder a todos los
conocimientos necesarios para la realización de este trabajo.

Por último, agradezco a mi familia y a todas las personas que me han
apoyado y han confiado en mí durante todas las etapas de mi vida.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Técnica del electrospray para la obtención de un aerosol	1
1.2. Antecedentes	1
1.3. Situación experimental que se pretende modelar	2
2. Formulación y método	5
2.1. Lista de símbolos	5
2.2. Ecuaciones de conservación en función de la concentración de soluto	5
2.3. Adimensionalización de las ecuaciones de conservación	14
2.4. Análisis de la estabilidad	15
3. Resultados y discusión	17
3.1. Parámetros del caso a estudiar	17
3.2. Inestabilidades en función de los distintos parámetros	17
3.3. Estimación del tamaño de las gotas	27
3.4. Discusión de los resultados	28
3.4.1. Observaciones	28
3.4.2. Significado físico de las inestabilidades encontradas	29
3.4.3. Papel de la carga superficial	29
4. Técnica experimental	33
4.1. Unidades de laboratorio de electrospinning y electrospray	34
4.2. Medición del tamaño de las gotas	35
4.3. Estabilidad del electrospray	36
5. Aplicaciones	38
5.1. Deposición de micro y nano películas delgadas	38
5.2. Producción de micro y nano partículas	41
5.3. Electroencapsulación	42
5.4. Escritura directa para fabricar materiales estratificados	43
5.5. Biotecnología	44
6. Conclusiones	45
6.1. Características de las inestabilidades	45
6.2. Aplicaciones y otras investigaciones interesantes	45
A. Cálculo de las ecuaciones de las perturbaciones:	47

1. Introducción

1.1. Técnica del electrospray para la obtención de un aerosol

La técnica del electrospray consiste, en esencia, en atomizar un líquido conductor a través de fuerzas eléctricas a través de una aguja capilar muy fina. Se aplica un alto voltaje a la agua y se consigue que el chorro formado por el líquido atomizado se rompa en multitud de gotas, cuyo líquido se evapora posteriormente para dejar una suspensión de aerosol.

El fenómeno del electrospray forma parte de la dinámica de fluidos y del electromagnetismo, y está íntimamente relacionado con el estudio de las inestabilidades en líquidos. Actualmente se ha convertido en una técnica muy importante de la reciente nanotecnología, contando con multitud de aplicaciones industriales en la construcción de células solares, biotecnología, medicina, microelectrónica, y otras aplicaciones de interés que veremos más adelante en detalle.

Las investigaciones relacionadas con la técnica de la generación de un aerosol a través de un líquido atomizado crecen exponencialmente cada año, lo que permite ampliar el conocimiento del fenómeno, idear nuevas aplicaciones y optimizarlas, más aún si tenemos en cuenta que el coste de la experimentación en esta técnica es relativamente poco costoso y que la fenomenología derivada de las diferentes inestabilidades que rompen el chorro es muy variada.

1.2. Antecedentes

Podemos encuadrar el principio de la historia del fenómeno del electrospray a finales del siglo XVI, cuando Gilbert (1628) [22] descubre la deformación que sufre una gota de agua en presencia de una pieza de ámbar cargada. El siguiente paso importante se da en el año 1750 cuando el físico Jean -Antoine (Abbé) Nolle [23] descubre que cuando el agua fluye a través de un recipiente cargado puede llegar a formar aerosol.

El físico Lord Rayleigh, cuyos numerosos estudios hicieron avanzar enormemente la ciencia de las inestabilidades que se dan en los fluidos, establece en 1882 el “límite de Rayleigh”, que es la carga máxima que puede contener una gota líquida [24]. Esta predicción se confirma un siglo después por A. Gómez y K. Tang (1994) [25].

Más tarde, en el año 1914, John Zenely [26] estudia los diferentes regímenes de electrospray que se dan en gotas de fluido al final de capilares, llegando incluso a obtener imágenes nítidas de cada uno de ellos en 1917 [27]:

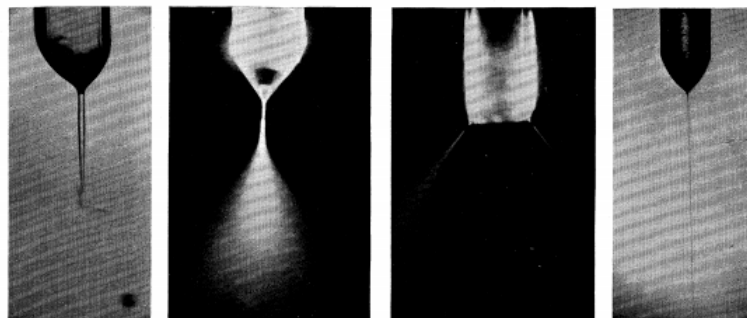


Figura 1: Imágenes obtenidas por John Zenely de la distinta fenomenología que puede darse a la salida del líquido atomizado. Tomada de J. Zenely (1917)[27]

Taylor (1969)[4] realiza grandes avances en el estudio cuantitativo del fenómeno entre los años 1964 y 1969, estudiando el comportamiento de líquidos atomizados sometidos a campos

eléctricos. Sus estudios han supuesto el punto de partida de la aplicación del electrospraying en la nanotecnología.

Actualmente existen multitud de investigaciones que analizan el fenómeno del electrospraying bajo distintos modelos matemáticos y diferentes situaciones experimentales. En el artículo de Hohman et al. [1] se propone un modelo matemático para el electrospraying y la generación de un aerosol mediante un líquido conductor que arroja resultados compatibles con las observaciones experimentales de dicho fenómeno. Este modelo se desarrolla a partir de las ecuaciones de conservación básicas, esto es, a partir de la ecuación de continuidad del fluido, la conservación de la carga y la conservación de la energía y momento. Además, se toman diversas aproximaciones, que se expondrán más adelante, que simplifican el modelo y no repercuten en su validez.

Después de la obtención de las ecuaciones de movimiento que gobiernan el jet que va a formar el electrospray, se procede al estudio de su estabilidad, ya que cuando el chorro se hace inestable se rompe en gotas, surgiendo así el electrospray. Este estudio de la estabilidad se lleva a cabo haciendo uso del método de los modos normales de Drazin y Reid (2004) [3], por el cual se realiza un análisis lineal introduciendo pequeñas perturbaciones en las ecuaciones del flujo base para después, despreciando los términos de orden dos en las perturbaciones, obtener las ecuaciones de las mismas. A partir del sistema de ecuaciones de las perturbaciones en forma matricial se obtiene la relación de dispersión $\omega(k)$, que nos da la frecuencia de la perturbación ω en función a su longitud k .

El método de los modos normales se basa en el estudio de las soluciones de esta relación de dispersión, ya que las raíces de las mismas que cumplan $Re(\omega) > 0$ nos indican que la perturbación crece en el tiempo, surgiendo así la inestabilidad.

Bajo el modelo presentado en [1] vamos a incluir un término que tendrá en cuenta la concentración ϕ de partículas de soluto. Llevaremos a cabo un análisis análogo a [1], pero teniendo en cuenta este término, para llegar a las ecuaciones del movimiento cuya estabilidad deseamos estudiar. Podremos así establecer una relación entre la aparición de inestabilidad y el valor de cada parámetro del modelo utilizando el software *Maple*, que nos permite, de forma sencilla, analizar las ramas de la relación de dispersión que cumplen $Re(\omega) > 0$ bajo los valores de los parámetros del modelo que fijemos.

1.3. Situación experimental que se pretende modelar

El modelo que se va a desarrollar persigue estudiar el comportamiento del jet, formado por un líquido conductor y un soluto (líquido atomizado), a fin de estudiar las características de las gotas resultantes de una inestabilidad en el mismo que lo hace fragmentarse, ya que a partir a dichas gotas se podrá generar un aerosol que tendrá, dependiendo de la naturaleza del líquido y del soluto, distintas aplicaciones industriales o tecnológicas, pudiendo crearse con él partículas cristalizadas, películas finas, materiales compuestos por diferentes estratos, cápsulas, etc... con tamaños típicos de micro o nano metros. Podemos visualizar la situación esquemáticamente a partir de la siguiente figura:

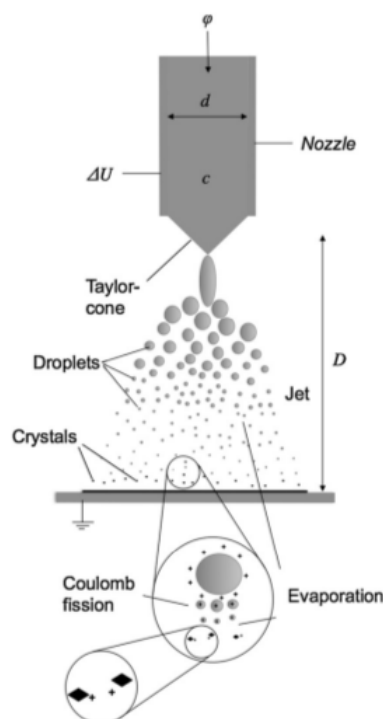


Figura 2: Situación experimental representada esquemáticamente. Observamos la jeringa, el cono de Taylor, y el proceso de formación y evaporación de gotas que da lugar al electro spray. Tomada de Ambrus R. et al.[10].

En esta imagen que reproduce esquemáticamente la situación experimental que se observa al aplicar un voltaje a la jeringa que contiene la solución, cuya carga promueve la formación de una gota en el extremo del capilar, que se alarga formando el llamado cono de Taylor (Taylor (1969)[4] y J. Fernandez de la Mora (1992)[2]). Si el voltaje aplicado es suficientemente grande como para superar la fuerza de cohesión de la solución (normalmente debida a la tensión superficial), las cargas que forman este cono comienzan a viajar hacia el plano colector, formando así un chorro o jet. A partir de aquí, las interacciones electrostáticas de las cargas del chorro lo hacen estrecharse. El fenómeno del electro spraying surge al producirse una inestabilidad que provoca la rotura del chorro en pequeñas gotas, con la consiguiente evaporación del disolvente que deja como resultado una suspensión de soluto en forma de aerosol, situación que estudiaremos.

Es también interesante mencionar que cuando no se produce la rotura en gotas del jet, el fenómeno se conoce como electro spinning y suele ser utilizado en la fabricación de nanofibras, pero en este trabajo nos centraremos en el electro spraying que da lugar al aerosol.

Los elementos a modelar son, por tanto, el líquido y el soluto que forman el líquido atomizado:

- Líquido: El líquido que forma el jet deberá ser conductor, formado por iones resultantes de la disolución de una sal, a fin de poder modificar su comportamiento con un campo eléctrico, por lo que se deberán tener en cuenta en el modelo variables como su conductividad. Además es preciso incluir en el modelo la viscosidad del fluido, ya que ésta influye en el balance de fuerzas que va a fijar el comportamiento del flujo y las inestabilidades que surgirán en él.
- Soluto: Aproximaremos el comportamiento de las partículas de soluto que atomizan el líquido como dipolos, ya que capturarán a los iones que existen en el líquido por tener carga opuesta. Además, deberemos tener en cuenta su conductividad y concentración.

Existen en nuestro sistema algunas interfases cuya carga superficial debe ser tenida en cuenta en el modelo. La primera interfase es la situada en la frontera del jet con el ambiente, y la segunda es la existente entre las partículas de soluto y el líquido conductor.

Además de los parámetros ya mencionados que describen al líquido atomizado, hay que tener en cuenta en nuestro modelo la intensidad del campo eléctrico aplicado, la velocidad del jet y el radio del mismo.

Particularizaremos los resultados obtenidos para un electrospray en el que el líquido será etanol y las partículas de soluto serán carbón, y llevaremos a cabo posteriormente un análisis cualitativo de la situación resultante de añadir un agente dispersante en la solución.

2. Formulación y método

2.1. Lista de símbolos

E_∞	Campo eléctrico aplicado	\mathbf{E}_D	Campo eléctrico del dipolo
ϵ_f	Constante dieléctrica del fluido	\mathbf{E}_p	Campo eléctrico en la partícula de soluto
ϵ_p	Constante dieléctrica del soluto	\mathbf{P}	Densidad dipolar del jet
$\bar{\epsilon}$	Constante dieléctrica del aire	\mathbf{P}^∞	Momento dipolar inducido por el campo
K_f	Conductividad del fluido	\mathbf{p}	Momento dipolar de la partícula de soluto
K_p	Conductividad del soluto	\mathbf{F}_D	Fuerza dipolar sobre partículas
g	Aceleración de la gravedad	p_D	Presión dipolar
ν	Viscosidad cinemática	e_D	Energía de interacción del dipolo
μ	Viscosidad dinámica	α	Polarizabilidad de las partículas de soluto
ρ	Densidad del líquido	b	Movilidad de la partícula de soluto en el fluido
V	Volumen de fluido	N_p	Número de partículas de soluto
ϕ	Concentración de soluto	V_p	Volumen de una partícula de soluto
γ	Tensión superficial	ϵ	Relación de longitud radial característica l_r con axial l_z
a	Radio de la partícula de soluto	τ	Escala de tiempo característica
h	Radio del jet	β	$\beta = \frac{\epsilon_f}{\bar{\epsilon}} - 1$
σ	Densidad superficial de carga	K_{ef}	Conductividad efectiva
E	Campo eléctrico paralelo al eje del jet	$K_0 K_1$	Parámetros de la conductividad adimensional
$V(x)$	Potencial eléctrico	ν^*	Viscosidad adimensional
v	Velocidad del jet paralela a su eje	Ω_0	Campo eléctrico externo adimensional
λ	Densidad de carga lineal del jet	σ	Densidad superficial de carga adimensional
d	Distancia promedio entre partículas de fluido	E_0	Campo eléctrico de referencia

Cuadro 1: Lista de símbolos

2.2. Ecuaciones de conservación en función de la concentración de soluto

Consideramos un chorro o jet con una velocidad de flujo v y un radio $h(z)$ que puede cambiar según la dirección z . Al jet se le aplica un campo eléctrico exterior E_∞ y puede tener otro interior $E(z)$. El jet puede además poseer una densidad de carga superficial:

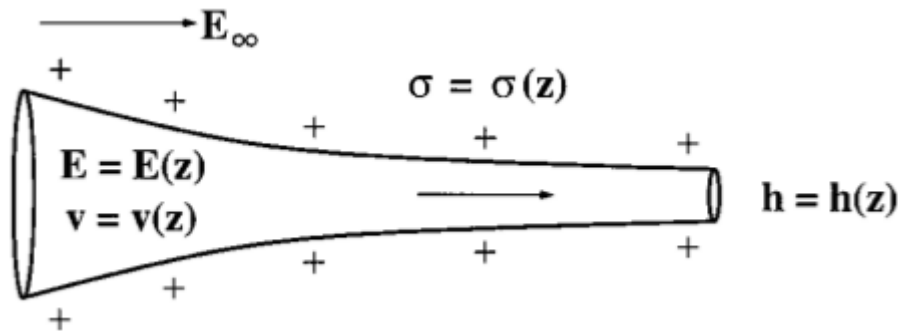


Figura 3: Representación esquemática del chorro o jet a modelar. Tomada de Hohman et al.[1]

Además de estas variables dependientes de z , el líquido que forma el jet vendrá dado por su conductividad, viscosidad y constante dieléctrica, mientras que las partículas de soluto, cuya velocidad será la misma que la del fluido que las contiene, estarán caracterizadas por su radio, conductividad, constante dieléctrica y carácter dipolar. También debemos incluir en el modelo una variable que mida el porcentaje de concentración de soluto en la solución, ϕ .

– **Ecuación de continuidad del fluido:**

Las partículas de soluto no modifican la ecuación de conservación de la masa de fluido encontrada en [1], que se mantiene como:

$$\partial_t (h^2) + \partial_z (h^2 v) = 0 \quad (1)$$

– **Ecuación de continuidad de la carga:**

La ecuación de continuidad de la carga sí se verá modificada, debido a que las partículas de soluto poseerán carga. Más concretamente, los términos de dicha ecuación que tendrán una forma diferente serán la conductividad K , que rige el transporte de la carga en el interior del fluido, y el campo eléctrico E . Ambas variables mencionadas dependerán ahora de la concentración ϕ de soluto (más adelante se determinará la forma de dicha dependencia). La ecuación de continuidad de la carga vendrá dada por:

$$\partial_t (\sigma h) + \partial_z \left(\sigma h v + \frac{K(\phi)}{2} h^2 E \right) = 0 \quad (2)$$

– **Conductividad:**

Como hemos mencionado, al existir partículas dipolares dentro del fluido, la conductividad será ahora diferente que en [1], dependiendo de la concentración de partículas de soluto. En este caso no existirá carga libre solamente en la interfase con el aire del fluido conductor perfecto, sino que la habrá también en la interfase entre el fluido y las partículas de soluto. Para buscar la expresión de la conductividad, tenemos que calcular el momento dipolar inducido por un campo eléctrico cuasiestático (tiempos mayores que el tiempo de relajación), que dependerá de la polarizabilidad α de las moléculas individuales:

$$\mathbf{P}^\infty = \alpha E \quad (3)$$

Esta polarizabilidad de las moléculas expresa la tendencia relativa de su distribución de carga cuando se le aplica un campo eléctrico, y está relacionada a la susceptibilidad eléctrica media del medio por la ecuación de Clausius-Mossotti para las partículas moleculares de soluto de radio a :

$$\alpha = 4\pi\epsilon_f a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \quad (4)$$

donde ϵ_p es la constante dieléctrica de la partícula y ϵ_f la del fluido. Ilustramos a continuación la tendencia de la distribución de carga de una molécula según la polarizabilidad:

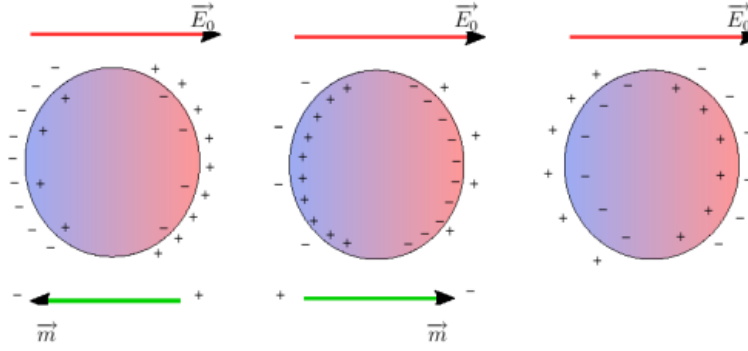


Figura 4: Tendencia de una distribución de carga ante un campo externo \vec{E}_0 según su polarizabilidad \vec{m} . Tomada de M. Lagouge[18]

A la izquierda vemos una molécula que no es mucho más polarizable que el fluido que la rodea, en el centro se representa una partícula que es mucho más polarizable que el medio, y a la derecha una que es tan polarizable como el fluido. En cualquier caso, observamos que la aproximación que estamos utilizando según la cual consideramos a las partículas o moléculas de soluto como dipolos se ve respaldada por las consecuencias de la ecuación de Clausius-Mossotti que rige la tendencia de las cargas de dicha moléculas al aplicársele un campo eléctrico, estando introducida en un fluido.

Escribimos así el momento dipolar inducido por un campo eléctrico cuasiestático, utilizando la ecuación de Clausius-Mossotti:

$$\mathbf{P}^\infty = 4\pi\epsilon_f a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} E \quad (5)$$

Calculamos, mediante la ley de Gauss, el campo eléctrico para una partícula aislada como la suma del campo externo E más el campo inducido por la polarización:

$$E_T = \begin{cases} E - \nabla \left(\frac{(P^\infty + P) \cdot r}{(4\pi\epsilon_0)\epsilon_f r^3} \right) & \text{para } r > a \\ E - \frac{(P^\infty + P)}{(4\pi\epsilon_0)\epsilon_f} & \text{para } r < a \end{cases} \quad (6)$$

A partir de este campo, podemos calcular la densidad de carga libre en la superficie de la partícula:

$$\sigma_p = (\epsilon_f E_f - \epsilon_p E_p) \cdot \mathbf{u}_r = (\epsilon_f - \epsilon_p) E \cdot \mathbf{u}_r + \frac{2\epsilon_f + \epsilon_p}{4\pi\epsilon_f a^3} (\mathbf{P}^\infty \cdot \mathbf{u}_r + \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}_r) = \frac{\epsilon_p + 2\epsilon_f}{4\pi\epsilon_f a^3} \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}_r \quad (7)$$

como vemos, no depende de la polarización instantánea, ya que $\mathbf{P}^\infty \cdot \mathbf{u}_r = 0$ por ser los vectores \mathbf{P}^∞ y \mathbf{u}_r perpendiculares.

La densidad de corriente en volumen que atraviesa al fluido dependerá del campo promedio sobre las partículas \mathbf{E}_p , de la conductividad K_p de dichas partículas, del campo en el fluido \mathbf{E}_f , y de la conductividad K_f del fluido de la forma:

$$\mathbf{j} = (1 - \phi) K_f \mathbf{E}_f + \phi K_p \mathbf{E}_p \quad (8)$$

Podemos expresar esta densidad de corriente en función de una conductividad K_{ef} efectiva y del campo $\mathbf{E} = (1 - \phi) \mathbf{E}_f + \phi \mathbf{E}_p$ exterior en ese volumen:

$$\mathbf{j} \equiv K_{ef} \mathbf{E} \quad (9)$$

Sabemos que en el interior de las partículas el campo \mathbf{E}_p y el campo \mathbf{E} se relacionan de la siguiente manera:

$$\mathbf{E}_p = \mathbf{E} - \frac{\mathbf{P}^\infty}{4\pi\epsilon_f a^3} = \frac{3\epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \mathbf{E} \quad (10)$$

Relacionando las expresiones (8) y (9), obtenemos la conductividad efectiva en función de los parámetros físicos del fluido y de las partículas de soluto:

$$K_{ef} = K_f + \phi (K_p - K_f) \frac{3\epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \quad (11)$$

– **Ecuación del campo eléctrico:**

El campo eléctrico estará generado por la densidad de carga superficial del chorro y por la polarización eléctrica del medio. Para calcularlo, tenemos en cuenta que en el interior del fluido existen dipolos pero no cargas libres, ya que los iones que forman el líquido solvente se distribuyen por la superficie del chorro. Tomamos pues una superficie S_1 de Gauss dentro del chorro y obtenemos la misma expresión que en [1]:

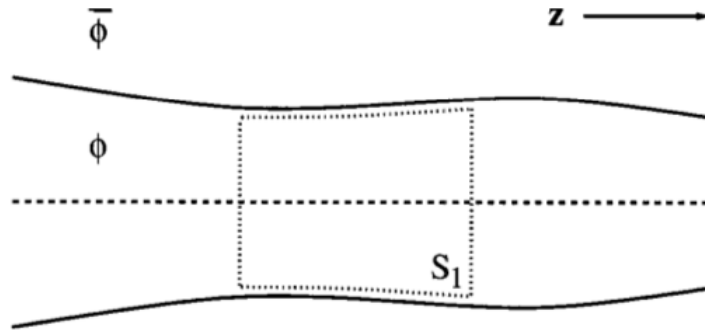


Figura 5: Superficie de Gauss dentro del jet con un radio poco menor que $h(z)$, de forma que no contiene la carga superficial del jet. Tomada de [1].

$$0 = \oint \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = \left[(\pi h^2 E_z)' + 2\pi h E_r \right] dz \implies 2\pi h E_r = - (\pi h^2 E_z)' \quad (12)$$

donde E_r y E_z son las componentes radiales y axiales del campo eléctrico en el interior del chorro y evaluados en su superficie.

A continuación, tomamos una superficie S_2 de Gauss que rodea al chorro. La carga libre se sitúa sobre la superficie del mismo, por lo que volvemos a obtener un resultado similar al obtenido en [1]:

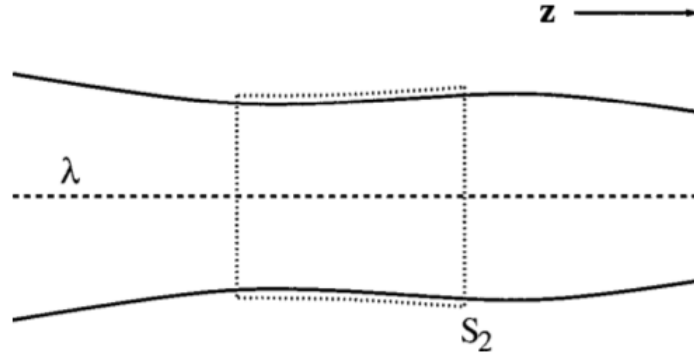


Figura 6: Superficie de Gauss coaxial al jet, pero rodeándolo por el exterior, de forma que contiene la carga superficial del mismo. Tomada de[1].

$$4\pi\lambda(z) dz = \oint_{S_2} \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = \left[(\pi h^2 \bar{E}_z)' + 2\pi h \bar{E}_r \right] dz \quad (13)$$

donde $\lambda(z) dz$ es la densidad lineal de carga efectiva contenida por esta superficie, y las componentes del campo \bar{E}_z y \bar{E}_r son las componentes fuera del chorro.

Bajo la aproximación de lubricación (slender jet), sabemos:

$$\bar{E}_r \approx \bar{E}_n = \frac{\epsilon_f}{\bar{\epsilon}} E_n + \frac{4\pi\sigma}{\bar{\epsilon}} \quad (14)$$

por tanto, llamando $\beta = \frac{\epsilon_f}{\bar{\epsilon}} - 1$, utilizando (13) y despejando en (14) tenemos la densidad lineal de carga efectiva:

$$\lambda(z) = -\frac{\beta}{4} (h^2 \bar{E}_z)' + \frac{2\pi h \sigma}{\bar{\epsilon}} \quad (15)$$

A partir de esta densidad lineal de carga y de la polarización del medio podemos calcular el campo eléctrico fuera del chorro, que será diferente al obtenido en [1] precisamente debido a la polarización del medio causada por el soluto. Para ello, escribimos el potencial eléctrico:

$$V(\mathbf{x}) = V_\infty(\mathbf{x}) + \frac{1}{4\pi\bar{\epsilon}} \int \frac{\lambda(z')}{\sqrt{r^2 + (z - z')^2}} dz' + \frac{1}{4\pi\bar{\epsilon}} \int \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' \quad (16)$$

donde $\mathbf{P} = \frac{N}{V_0} \mathbf{p}$, es decir, el momento dipolar por unidad de volumen creado por la distribución de dipolos contenidos en el medio, siendo \mathbf{p} el momento dipolar de una de las partículas, que se obtiene a partir de la polarizabilidad α de las partículas individuales:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \quad (17)$$

y de la ecuación de Clausius-Mossoti:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_f a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \implies \mathbf{p} = 4\pi\epsilon_f a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \mathbf{E} \quad (18)$$

donde a es el radio de la partícula, ϵ_p es la constante dieléctrica de la partícula y ϵ_f la del fluido.

Si N_p es el número total de partículas, y V_p el volumen de las mismas, podemos utilizar la fracción de volumen $\phi = \frac{V_p}{V_0} = \frac{N_p}{V_0} \frac{4}{3} \pi a^3$ para escribir el vector de polarización de la forma:

$$\mathbf{P} = 3\phi\epsilon_f \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \mathbf{E} \quad (19)$$

Después de haber calculado el vector de polarización, podemos ya calcular $V(\mathbf{x})$ calculando cada uno de los sumandos de (16).

- Calculamos el primer término. Para ello, vamos a suponer que λ tiene un orden de variación L mucho mayor que el radio del chorro, por lo que $\lambda(z') = \lambda(z)$ y puede salir de la integral:

$$\int_z^{z+L} \frac{\lambda(z')}{\sqrt{r^2 + (z - z')^2}} dz' = \lambda(z) \int_{-L}^L \frac{1}{\sqrt{r^2 + (z - z')^2}} dz' = -2 \left(\ln \frac{r}{L} \right) \lambda(z) = \left(\ln \frac{r}{L} \right) \left(\frac{\beta}{2} (h^2 \bar{E}_z)' - \frac{4\pi}{\epsilon} h\sigma \right) \quad (20)$$

- Para calcular el segundo término, utilizamos (19):

$$\int \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' = 3\phi\epsilon_f \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} E(z) \int_{z-L}^{z+L} \frac{z - z'}{(r^2 + (z - z')^2)^{3/2}} \pi r^2 dz' = 3\phi\epsilon_f \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \Gamma(\chi) r E(z) \quad (21)$$

$$\text{donde } \Gamma(\chi) \equiv 2 \int_0^\chi \frac{\chi}{(1+\chi^2)^{3/2}} d\chi.$$

Reescribimos el potencial eléctrico exterior:

$$V(\mathbf{x}) = V_\infty(\mathbf{x}) + \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\ln \frac{r}{L} \right) \left(\frac{\beta}{2} (h^2 E_z)' - \frac{4\pi}{\epsilon} h\sigma \right) + \frac{1}{4\epsilon} 3\phi\epsilon_f \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \Gamma(\chi) r E(z) \quad (22)$$

Para obtener el campo eléctrico en el exterior, derivamos respecto a z , teniendo en cuenta que las variables que dependen de z son E_z , E , h y σ :

$$E - \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\ln \frac{r}{L} \right) \left(\frac{\beta}{2} (h^2 E_z)'' - \frac{4\pi}{\epsilon} (h\sigma)' \right) + \frac{1}{4\epsilon} 3\phi\epsilon_f \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \Gamma(\chi) r (E)' = E_\infty \quad (23)$$

Finalmente, teniendo en cuenta la condición de que el campo debe ser continuo en la frontera del chorro ($r = h$), obtenemos la ecuación del campo eléctrico en el interior:

$$E - \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\ln \frac{r}{L} \right) \left(\frac{\beta}{2} (h^2 E_z)'' - \frac{4\pi}{\epsilon} (h\sigma)' \right) + \frac{1}{4\epsilon} 3\phi\epsilon_f \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \Gamma(\chi) h (E)' = E_\infty \quad (24)$$

– Ecuación de la conservación del momento:

La ecuación de la conservación del momento según [1] tenía la forma:

$$\partial_t(v) + \frac{1}{2} (v^2)' = - \left(\frac{1}{h} - h'' - \frac{E^2}{8\pi} - 2\pi\sigma^2 \right)' + \frac{2\sigma E}{\sqrt{\beta}h} + \frac{3\nu^*}{h^2} (h^2 v')' \quad (25)$$

donde ν^* es la viscosidad adimensional.

En el caso que aquí nos ocupa, en el que hemos añadido un soluto cuyas partículas pueden modelizarse como dipolos, seguirán sin existir cargas libres en el interior del fluido, pero podremos añadir a esta ecuación una presión ejercida por la interacción dipolar en volumen en el interior del fluido, análoga a la presión proporcional al cuadrado de la densidad de carga superficial. Calculamos la fuerza entre dos dipolos (basta con la aproximación a primer orden en el inverso de r). El campo eléctrico de un dipolo en el interior del fluido es (teniendo en cuenta que a orden principal todo está orientado en el eje z):

$$\mathbf{E}_D = \frac{1}{4\pi\epsilon_f} \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} - \mathbf{p}}{|\mathbf{r}|^3} \quad (26)$$

y la energía de interacción con otro dipolo:

$$e_D = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}_D \quad (27)$$

Dado que estamos despreciando la contribución del campo dipolar a mayor $1/r$, podemos establecer para calcular la interacción media, que la distancia de interacción es igual a la distancia promedio entre dos partículas en el fluido. Por tanto:

$$\bar{e}_D = \frac{1}{4\pi\epsilon_f} \frac{\overline{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{n})^2 - p^2}}{d^3} \quad (28)$$

Donde d es la distancia promedio. Para conocerla, tenemos en cuenta que si V es un volumen de fluido, y ϕ la fracción en volumen, el número de partículas contenidas en V es:

$$N = \frac{\phi V}{\frac{4}{3}\pi a^3} \quad (29)$$

Suponiendo que las partículas se reparten uniformemente:

$$\frac{4}{3}\pi d^3 N = V \implies d = a\phi^{-1/3} \quad (30)$$

Escribimos por tanto la energía de interacción promedio:

$$\overline{(\mathbf{p} \cdot \mathbf{n})^2} = \frac{p^2}{3} \implies \bar{e}_D = \frac{1}{4\pi\epsilon_f} \frac{3\frac{p^2}{3} - p^2}{d^3} = 0 \quad (31)$$

Al ser cero, los dipolos no interaccionan entre ellos, por lo que no hay contribución a la presión de dicha interacción.

Debido a la distribución del azar de los dipolos respecto del que genera el campo, el campo medio que sufre un dipolo es nulo. Sin embargo, debemos incluir la energía de interacción entre el dipolo y el campo exterior, en la forma:

$$e_D = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -pE \quad (32)$$

Y de aquí, la energía de interacción por unidad de volumen (presión dipolar) es, en unidades gaussianas (utilizando (30),(19) y (32)):

$$p_D = \frac{Ne_D}{V} = \frac{\phi V}{\frac{4}{3}\pi a^3} \frac{1}{V} (-pE) = \frac{\phi}{\frac{4}{3}\pi a^3} (-\alpha E^2) = 3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \phi \epsilon_f \frac{E^2}{4\pi} \quad (33)$$

Teniendo en cuenta este término, escribimos la forma de la ecuación del momento en coordenadas gaussianas:

$$\partial_t(v) + \frac{1}{2}(v^2)' = - \left(\frac{1}{h} - h'' - \frac{E^2}{8\pi} - 2\pi\sigma^2 + 3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \phi \epsilon_f \frac{E^2}{4\pi} \right)' + \frac{2\sigma E}{\sqrt{\beta}h} + \frac{3\nu^*}{h^2} (h^2 v')' \quad (34)$$

ó:

$$\partial_t(v) + \frac{1}{2}(v^2)' = - \left(\frac{1}{h} - h'' - \frac{E^2}{8\pi} - 2\pi\sigma^2 + p_D \right)' + \frac{2\sigma E}{\sqrt{\beta}h} + \frac{3\nu^*}{h^2} (h^2 v')' \quad (35)$$

– **Campo de concentración** (o ecuación de continuidad del soluto):

Aplicando la conservación de la masa al soluto:

$$\partial_t(\phi) + \nabla(\phi \mathbf{v}_\phi) = 0 \quad (36)$$

La velocidad del soluto en régimen de Stokes será la suma de tres contribuciones. La primera de ellas es la velocidad del fluido \mathbf{v} , la segunda es la debida al campo eléctrico, $\mathbf{v}_E = \frac{q\mathbf{E}}{b}$ donde $b = \frac{F_{roz}}{V} = 6\pi\mu aC$ es la movilidad de la partícula en el fluido, y la tercera a la difusión efectiva $\mathbf{v}_D = -D_{ef}\nabla\phi$.

Expresamos esta ecuación de continuidad en coordenadas cilíndricas:

$$\partial_t(\phi) + \frac{1}{r}\partial_r(r\phi v_r\phi) + \partial_z(\phi v_z\phi) = 0 \quad (37)$$

Teniendo en cuenta las tres contribuciones a la velocidad citadas anteriormente, las componentes de la velocidad que aparecen en la ecuación de continuidad tendrán la siguiente forma:

$$\begin{aligned} v_r\phi &= v_r + bqE_r - D_{ef}\partial_r\phi \\ v_z\phi &= v_z + bqE_z - D_{ef}\partial_z\phi \end{aligned} \quad (38)$$

Vamos a estudiar los términos de estas dos componentes. La difusión axial, $D_{ef}\partial_z\phi$, representa la componente axial a la velocidad debida a la difusión, cuyo origen es el movimiento de partículas desde una zona densa a otra menos densa. Notamos que la difusión axial será despreciable frente a la velocidad de deriva eléctrica y a la velocidad del fluido, es decir, el término $D_{ef}\partial_z\phi$ es mucho menor que $v_z + bqE_z$, ya que no existirá un gradiente de densidad de partículas de valor suficientemente grande que haga que la velocidad difusiva axial sea comparable a las demás.

Vamos a analizar ahora la contribución del campo eléctrico a la velocidad. Al considerar a las partículas de soluto como dipolos, sabemos que éstas no tendrán carga neta, por tanto introducimos la fuerza de atracción dipolar, que contendrá la información de cómo el campo influye en la velocidad de las partículas. Escribimos la fuerza promedio de interacción entre las partículas, que debe ser nula:

$$\bar{\mathbf{F}}_D = (\mathbf{p} \cdot \nabla) \bar{\mathbf{E}}_D = p \frac{d}{dz} \bar{E}_D = 0 \implies \bar{E}_D = 0 \quad F_D = 0 \quad (39)$$

Y para la interacción con el campo exterior, la fuerza dipolar sobre cada partícula es, en unidades gaussianas:

$$\mathbf{F}_D = pE' \quad (40)$$

Utilizando presión dipolar calculada anteriormente ($p_D = 3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \phi \epsilon_f \frac{E^2}{4\pi}$), obtenemos que para la interacción con el campo exterior, la fuerza dipolar sobre cada partícula es, en unidades gaussianas:

$$\mathbf{F}_D = \frac{1}{2} a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \epsilon_f \left(E^2 \right)' \quad (41)$$

Es de suponer que esta fuerza dipolar no tendrá dirección radial, por lo que el término bqE_r de la ecuación de conservación será nulo.

Si recopilamos los resultados obtenidos hasta este momento, la ecuación de conservación de las partículas de soluto tomaría la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \partial_t(\phi) + \frac{1}{r} \partial_r(r\phi v_{r\phi}) + \partial_z(\phi v_{z\phi}) &= 0 \\ v_{r\phi} &= v_r - D_{ef} \partial_r \phi \\ v_{z\phi} &= v_z + \frac{F_D}{b} \end{aligned} \quad (42)$$

Aún podemos simplificar más esta ecuación si nos fijamos en la componente radial de la velocidad. A priori, resultaría lógico despreciar la componente $v_{r\phi}$, ya que estamos tratando el problema desde la aproximación de jet delgado (slender jet), según la cual la velocidad radial del fluido, v_r , es despreciable. Vamos a analizar éste término en más detalle para ver de qué orden es y poder compararlo con el término axial. Según Eggers (1997) [5], podemos definir un parámetro ϵ que relaciona la longitud radial característica del chorro l_r con la longitud axial l_z tal que:

$$l_r = \epsilon l_z \quad (43)$$

Habrá además una escala de tiempo característica τ que relaciona a las dos longitudes características radial y axial con las correspondientes velocidades:

$$v_z = \frac{l_z}{\tau} \quad v_r = \epsilon \frac{l_r}{\tau} \quad (44)$$

Si utilizamos l_r , l_z y τ para adimensionalizar todas las variables de nuestro problema, tal y como hace Eggers [5], el chorro admite una unidimensionalización de la forma (para el campo de velocidad):

$$\begin{aligned} v_r &= -v_0' \frac{\epsilon r}{2} + \mathcal{O}(\epsilon^3) \\ v_z &= v_0 + v_2 \epsilon^2 r^2 + \mathcal{O}(\epsilon^3) \end{aligned} \quad (45)$$

Asumimos que la concentración tendría el desarrollo análogo a la presión (escalar):

$$\phi = \phi_0 + \phi_2 \epsilon^2 r^2 + \mathcal{O}(\epsilon^3)$$

Introduciendo estos perfiles en la ecuación de conservación, y analizando orden a orden, vemos que:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \partial_r(r\phi v_{r\phi}) &= -\epsilon \frac{1}{2} v_0' \frac{1}{r} \partial_r(\phi_0 r^2 + \phi_2 \epsilon^2 r^4) \\ \partial_z(\phi v_{z\phi}) &= \partial_z(\phi_0 v_0) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \end{aligned} \quad (46)$$

Como vemos, la contribuci3n a la velocidad radial es de un orden mayor, por lo que podremos despreciarla.

Por tanto, la ecuaci3n de conservaci3n del n3mero de part3culas de soluto quedar3a en funci3n solamente de la velocidad axial, es decir:

$$\begin{aligned}\partial_t(\phi) + \partial_z\left(\phi v + \phi \frac{F_D}{b}\right) &= 0 \\ \frac{F_D}{b} &= \frac{1}{2} \frac{a^2}{6\pi\mu C} \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \epsilon_f (E^2)'\end{aligned}\quad (47)$$

2.3. Adimensionalizaci3n de las ecuaciones de conservaci3n

Recopilamos las ecuaciones de conservaci3n obtenidas en funci3n de la concentraci3n de soluto y la nueva conductividad:

$$\begin{aligned}\partial_t(h^2) + \partial_z(h^2 v) &= 0 \\ \partial_t(\sigma h) + \partial_z\left(\sigma h v + \frac{K(\phi)}{2} h^2 E\right) &= 0 \\ E - \frac{1}{4\pi\bar{\epsilon}} (\ln \frac{r}{L}) \left(\frac{\beta}{2} (h^2 E_z)'' - \frac{4\pi}{\bar{\epsilon}} (h\sigma)'\right) + \frac{1}{4\bar{\epsilon}} 3\epsilon_f \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \Gamma(\chi) h (\phi E)' &= E_\infty \\ \Gamma(\chi) &\equiv 2 \int_0^\chi \frac{\chi}{(1+\chi^2)^{3/2}} d\chi \\ \partial_t(v) + \frac{1}{2} (v^2)' &= -\left(\frac{1}{h} - h'' - \frac{E^2}{8\pi} - 2\pi\sigma^2 + p_D\right)' + \frac{2\sigma E}{\sqrt{\beta h}} + \frac{3\nu^*}{h^2} (h^2 v)'\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}p_D &= 3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \phi \epsilon_f \frac{E^2}{4\pi} \\ \partial_t(\phi) + \partial_z\left(\phi v + \phi \frac{F_D}{b}\right) &= 0 \\ \frac{F_D}{b} &= \frac{1}{2} \frac{a^2}{6\pi\mu C} \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \epsilon_f (E^2)'\end{aligned}$$

$$K_{ef} = K_f + \phi(K_p - K_f) \frac{3\epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f}$$

Los valores de la concentraci3n se tomar3n en partes por mill3n (ppm, en unidades de 10^{-6}).

Vamos a adimensionalizar estas ecuaciones seg3n Hohman et al. [1]. Tomamos r_0 como la longitud del capilar, un tiempo caracter3stico $t_0 = \sqrt{\frac{\rho r_0^3}{\gamma}}$, un campo el3ctrico $E_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{(\epsilon_f - \bar{\epsilon}) r_0}}$ y una densidad de carga superficial $\sqrt{\frac{\gamma \bar{\epsilon}}{r_0}}$. Adem3s, denotamos el campo adimensional asint3tico $\Omega_0 = \frac{E_\infty}{E_0}$. Como caracterizaci3n de las propiedades materiales del l3quido que forma el chorro, tomamos los par3metros adimensionales $\beta = \frac{\epsilon_f}{\bar{\epsilon}} - 1$, viscosidad adimensional $\nu^* = \sqrt{\frac{l_v}{r_0}}$ (donde $l_v = \frac{\rho \nu^2}{\gamma}$ es la escala de la viscosidad), gravedad adimensional $g^* = g \rho r_0^2 / \gamma$:

$$\begin{aligned}K_{ef} &= K_f + \phi(K_p - K_f) \frac{3\epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \\ p_D &= \frac{\gamma}{r_0} \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \frac{\beta + 1}{\beta} \phi E^2 \\ \frac{3}{4} (\beta + 1) \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \Gamma(\chi) h (\phi E)' & \\ \frac{F_D}{b} &= \frac{r_0}{t_0} \frac{1}{12\pi C \nu^*} a^2 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \frac{\beta + 1}{\beta} (E^2)'\end{aligned}\quad (48)$$

Introducimos nuevos parámetros adimensionales:

$$\begin{aligned}
K_0 &= \frac{K_f}{K_{ref}} & K_1 &= \left(\frac{K_p - K_f}{K_{ref}} \right) \frac{3\epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \implies K_{ef} = K_0 + K_1 \phi \\
\Delta &= \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \implies p_D = \Delta \frac{\beta+1}{\beta} \phi E^2 \\
\Gamma &= \frac{3}{4} \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} \Gamma(\chi) \implies E_D = \Gamma(\beta + 1) h(\phi E)' \\
\Sigma &= \frac{1}{12\pi C\nu^*} a^2 \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f}
\end{aligned} \tag{49}$$

Obtenemos por tanto la forma final de las ecuaciones de movimiento:

$$\begin{aligned}
\partial_t (h^2) + \partial_z (h^2 v) &= 0 \\
\partial_t (\sigma h) + \partial_z \left(\sigma h v + \frac{K_0 + K_1 \phi}{2} h^2 E \right) &= 0 \\
E - \left(\ln \frac{1}{\chi} \right) \left(\frac{\beta}{2} (h^2 E_z)'' - \frac{4\pi}{\epsilon} (h\sigma)' \right) + \Gamma(\beta + 1) h(\phi E)' &= \Omega_0 \\
\partial_t (v) + \frac{1}{2} (v^2)' &= - \left(\frac{1}{h} - h'' - \frac{E^2}{8\pi} - 2\pi\sigma^2 + \Delta \frac{\beta+1}{\beta} \phi E^2 \right)' + \frac{2\sigma E}{\sqrt{\beta h}} + \frac{3\nu^*}{h^2} (h^2 v)' \\
\partial_t (\phi) + \partial_z \left(\phi v + \Sigma \frac{\beta+1}{\beta} \phi (E^2)' \right) &= 0
\end{aligned} \tag{50}$$

2.4. Análisis de la estabilidad

Vamos a analizar la estabilidad de la solución estacionaria mediante el método de los modos normales según Dranzin y Reid [3]. Para ello, introduciremos en las ecuaciones de conservación una perturbación de simetría axial que viajará según el eje del jet. El estado de equilibrio a perturbar es el siguiente:

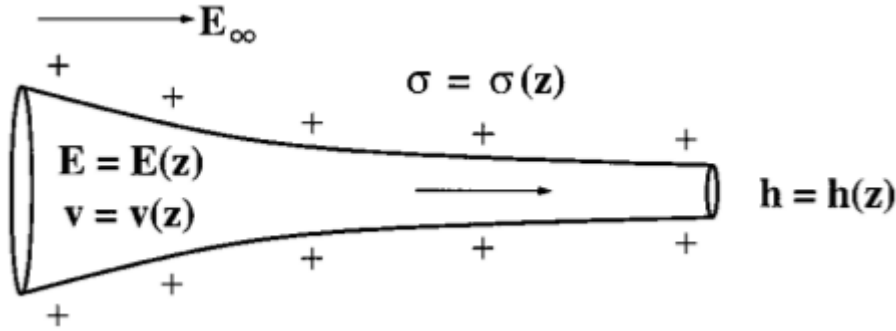


Figura 7: Estado de equilibrio a perturbar. Es un estado realista, ya que en él las variables campo eléctrico, velocidad, altura del jet y densidad superficial dependen de z . Tomada de [1].

Cada variable tendrá como valor la solución de equilibrio más esta pequeña perturbación, tal y como se hace en Hohman et al. [1] y en D. Bhatta (2011) [21], pero incluyendo en este caso las perturbaciones en ϕ :

$$\begin{aligned}
h &= 1 + h_\epsilon \exp(ikz + \omega t) \\
v &= 0 + v_\epsilon \exp(ikz + \omega t) \\
\sigma &= \sigma_0 + \sigma_\epsilon \exp(ikz + \omega t) \\
E &= \Omega_0 + e_\epsilon \exp(ikz + \omega t) \\
\phi &= \phi_0 + \phi_\epsilon \exp(ikz + \omega t)
\end{aligned} \tag{51}$$

donde σ_0 , Ω_0 y ϕ_0 son constantes; h_ϵ , v_ϵ , σ_ϵ , e_ϵ y ϕ_ϵ son cantidades pequeñas y también constantes, ω es una frecuencia real constante y k es el número de onda axial.

Introducimos estas perturbaciones en las ecuaciones de conservación, linealizamos respecto a la amplitud de la perturbación, y consideramos los términos de primer orden en las perturbaciones. Después de desarrollar los cálculos en el Apéndice A, obtenemos las ecuaciones de las perturbaciones:

$$\begin{aligned}
2\omega h_\epsilon + ikv_\epsilon &= 0 \\
\omega(\sigma_0 h_\epsilon + \sigma_\epsilon) + ik\sigma_0 v_\epsilon + (2\Omega_0 h_\epsilon + e_\epsilon) ik \left(\frac{K_0 + K_1 \phi_0}{2} \right) + \frac{K_1}{2} ik \Omega_0 \phi_\epsilon &= 0 \\
\frac{\delta}{2} e_\epsilon + \Lambda \Omega_0 h_\epsilon + \frac{4\pi \Lambda i}{\sqrt{\beta k}} (\sigma_0 h_\epsilon + \sigma_\epsilon) + ik\Gamma(\beta + 1) (\phi_0 e_\epsilon + \Omega_0 \phi_\epsilon) &= 0 \\
\omega v_\epsilon = (ik - ik^3) h_\epsilon + \frac{\Omega_0}{4\pi} ik e_\epsilon + 4\pi ik \sigma_0 \sigma_\epsilon + \frac{2\Omega_0}{\sqrt{\beta}} \sigma_\epsilon + \frac{2\sigma_0}{\sqrt{\beta}} e_\epsilon - \frac{2\Omega_0 \sigma_0}{\sqrt{\beta}} h_\epsilon - 3\nu^* k^2 v_\epsilon - ik\Delta \frac{\beta+1}{\beta} (2\Omega_0 \phi_0 e_\epsilon + \Omega_0^2 \phi_\epsilon) \\
\phi_\epsilon \omega + ik\phi_0 v_\epsilon - \left(\Sigma \frac{\beta+1}{\beta} \right) 2\phi_0 \Omega_0 e_\epsilon k^2 &= 0
\end{aligned} \tag{52}$$

Escribimos este sistema de ecuaciones en forma matricial:

$$\begin{pmatrix}
2\omega & 0 & ik & 0 & 0 \\
\omega\sigma_0 + (K_0 + K_1\phi_0)\Omega_0 ik & \omega & ik\sigma_0 & ik \left(\frac{K_0 + K_1\phi_0}{2} \right) & \frac{K_1}{2} ik \Omega_0 \\
\frac{2\Omega_0 \sigma_0}{\sqrt{\beta}} - (ik - ik^3) & -4\pi ik \sigma_0 - \frac{2\Omega_0}{\sqrt{\beta}} & \omega + 3\nu^* k^2 & -\frac{\Omega_0}{4\pi} ik - \frac{2\sigma_0}{\sqrt{\beta}} + 2ik\Delta \frac{\beta+1}{\beta} \Omega_0 \phi_0 & ik\Delta \frac{\beta+1}{\beta} \Omega_0^2 \\
\Lambda \Omega_0 + \frac{4\pi \Lambda i \sigma_0}{\sqrt{\beta k}} & \frac{4\pi \Lambda i}{\sqrt{\beta k}} & 0 & \frac{\delta}{2} + \Gamma(\beta + 1) ik\phi_0 & ik\Gamma(\beta + 1) \Omega_0 \\
0 & 0 & ik\phi_0 & -\left(\Sigma \frac{\beta+1}{\beta} \right) 2\phi_0 \Omega_0 k^2 & \omega
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
h_\epsilon \\
\sigma_\epsilon \\
v_\epsilon \\
e_\epsilon \\
\phi_\epsilon
\end{pmatrix} = 0$$

Podemos calcular el determinante de esta matriz e igualarlo a cero para obtener los autovalores para la frecuencia de perturbación en función del vector de onda k , es decir, la relación de dispersión de las ondas generadas en la superficie del jet. De esta forma, obtendríamos un polinomio dependiente de ω , cuyas soluciones corresponderán a diferentes ramas, existiendo inestabilidad si alguna de estas ramas cumple $Re(\omega) > 0$, lo que significaría que al menos una de las perturbaciones se amplifica con el tiempo.

Nos proponemos ahora analizar los casos en los que $Re(\omega) > 0$. Vamos a representar $Re(\omega)$ frente al número de onda k para analizar el crecimiento de la inestabilidad resultante de ese modo, y $Im(\omega)$ para obtener el período del modo (será oscilante si $Im(\omega) \neq 0$). En cada caso tomaremos un parámetro de control y fijaremos las demás variables en valores constantes, para determinar así las distintas condiciones en las cuales se produce inestabilidad.

La relación de dispersión resultante de igualar el determinante de la anterior matriz a cero resulta muy extensa y compleja, por lo que trabajaremos con ella empleando el software matemático *Maple*.

3. Resultados y discusión

Vamos a resolver el sistema de ecuaciones obtenido para obtener la relación de dispersión $\omega(k)$ con diferentes valores numéricos. Representaremos las soluciones correspondientes a modos inestable que cumplen $Re(\omega) > 0$.

3.1. Parámetros del caso a estudiar

Para llevar a cabo el análisis de las inestabilidades, resulta práctico particularizar las ecuaciones para un líquido conductor y un soluto concretos, por lo que utilizaremos las variables que describen al etanol como líquido conductor y al carbón como soluto. Los parámetros y las variables adimensionales que van a intervenir serán:

$$\begin{aligned}
\beta &= \frac{\epsilon_f}{\epsilon} - 1 = 23 & l_v &= \frac{\rho\nu^2}{\gamma} = \frac{806 \cdot 1,5^2 \cdot 10^{-12}}{20 \cdot 10^{-3}} = 90 \text{ nm} \\
\gamma &= 20 \cdot 10^{-3} \frac{N}{m} & \nu^* &= \sqrt{\frac{l_v}{r_0}} = \sqrt{\frac{90 \cdot 10^{-9}}{20 \cdot 10^{-6}}} = 0,07 \\
r_0 &= 20 \mu m & K_{ref} &= \epsilon_0 \sqrt{\frac{\gamma\beta}{\rho r_0^3}} = 2,35 \frac{\mu S}{m} \\
\nu &= 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s} & \sigma_{ref} &= \sqrt{\frac{\gamma\bar{\epsilon}}{r_0}} = 31,62 \frac{C}{m^2} \\
\rho &= 0,806 \frac{g}{cm^3} & K_p &= 2 \cdot 10^6 \frac{\mu S}{m} \\
K_f &= 19 \frac{\mu S}{m} & \Gamma &= \frac{3}{4} \frac{1,6^2 - 24}{1,6^2 + 48} \Gamma(\chi) = -0,3 \Gamma(\chi) = -0,3 \Gamma(0,01) \\
\Delta &= \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} = -0,1 & E_0 &= \sqrt{\frac{\gamma}{(\epsilon_f - \bar{\epsilon})r_0}} = 6,59 \frac{N}{C} \\
\Sigma &= \frac{1}{12\pi C\nu^*} \frac{a^2}{r_0^2} \frac{\epsilon_p - \epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f} = \frac{1}{12\pi \cdot 0,07} (0,05)^2 \frac{1,6^2 - 24}{1,6^2 + 48} = -4 \cdot 10^{-4} & \Omega_0 &= \frac{E_\infty}{E_0} \\
K_0 &= \frac{19}{K_{ref}} = 10; & K_1 &= \left(\frac{2 \cdot 10^6 \frac{\mu S}{m}}{K_{ref}} - K_0 \right) \frac{3 \cdot 24}{1,6^2 + 48} = 1,2 \cdot 10^6
\end{aligned} \tag{53}$$

Realizaremos pequeñas modificaciones en el valor de estas variables para determinar la dependencia del comportamiento del jet con cada una de ellas.

3.2. Inestabilidades en función de los distintos parámetros

Analizamos la aparición de inestabilidades (cuando $Re(\omega) > 0$) utilizando estos parámetros y variando el campo eléctrico aplicado. Además, a fin de establecer conexiones entre la aparición de inestabilidades y el valor los parámetros anteriores, vamos también a analizar distintas situaciones, en las que por ejemplo la viscosidad será cero o la conductividad se anulará o será infinita. Recogemos las gráficas más representativas de dicho análisis bajo distintas condiciones, a fin de poder posteriormente extraer conclusiones que ligen la aparición de inestabilidad con todos los parámetros que intervienen en nuestro modelo. Recordamos que los valores de concentración de soluto se expresarán en unidades de 10^{-6} , es decir, en partes por millón.

– Límites de conductividad infinita y cero bajo distintas condiciones de los demás parámetros:

- Conductividad infinita y viscosidad cero:

Bajo esta aproximación la relación de dispersión puede expresarse analíticamente de la forma:

$$\omega = k \sqrt{\frac{1}{2} (1 - k^2) - 2\pi\sigma_0^2 - \frac{\delta}{\Lambda} \frac{\Omega_0^2}{4\pi} - i \frac{\sigma_0 \Omega_0}{k\sqrt{\beta}} \left(\frac{1}{L} - 4 \right) + \Delta \frac{\beta}{\beta + 1} k^2 \Omega_0^2 \phi_0} \tag{54}$$

- Densidad de carga cero $\sigma_0 = 0$, y campo eléctrico variable. Gran variación de la concentración: $\phi = 0$ y $\phi = 0,2$

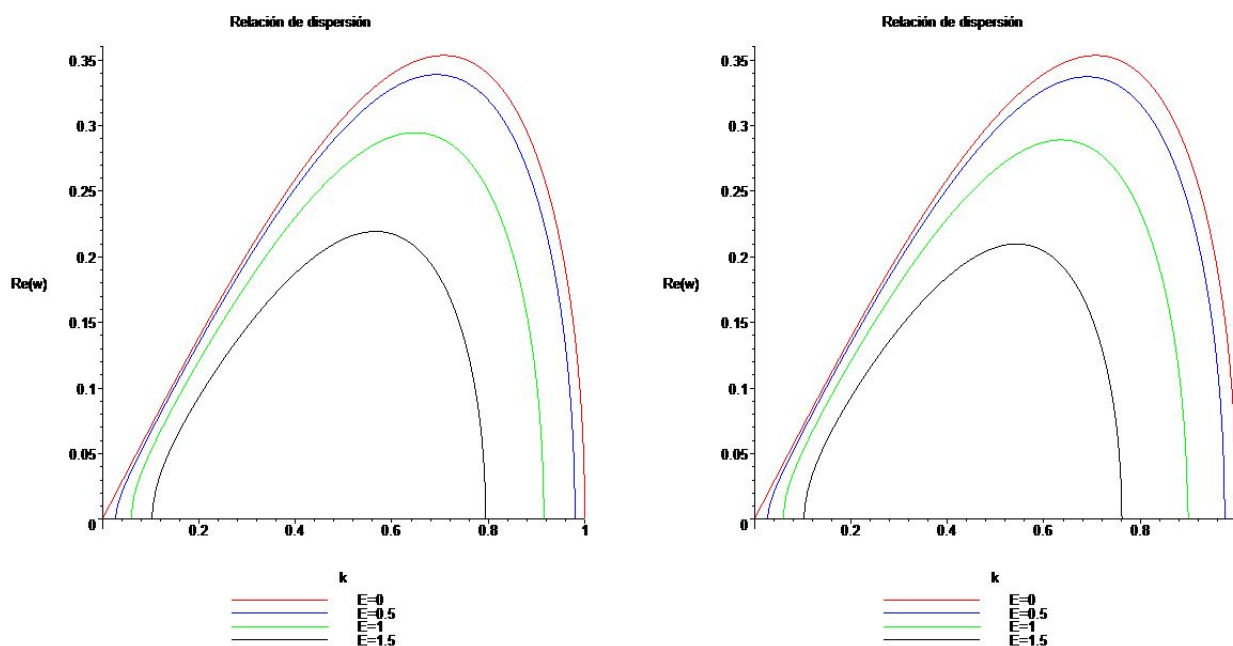


Figura 8: $K = \infty$, $\nu^* = 0$, $\sigma_0 = 0$, campo $E = \Omega_0 = \frac{E_\infty}{E_0}$ variable entre 0 y 1.5. A la izquierda $\phi = 0$ y a la derecha $\phi = 0,2$

La rama mostrada es la única que cumple $Re(\omega) > 0$, y corresponde a la inestabilidad de Rayleigh.

Observamos como en el caso de conductividad infinita, aparece solo una inestabilidad (inestabilidad de Rayleigh, cuyo origen físico será explicado posteriormente) y que el incremento del campo eléctrico y de la concentración hacen decrecer dicha estabilidad.

En este caso, la inestabilidad de Rayleigh llega a anularse para un valor crítico del campo eléctrico de $\Omega_0^2 = 2\pi \implies \Omega_0 \approx 2,5$.

- Conductividad nula, $\nu^* = 0$, $\sigma_0 = 0$, campo $E = \Omega_0$ variable:
 - Gran variación de la concentración: $\phi = 0$ y $\phi = 0,2$

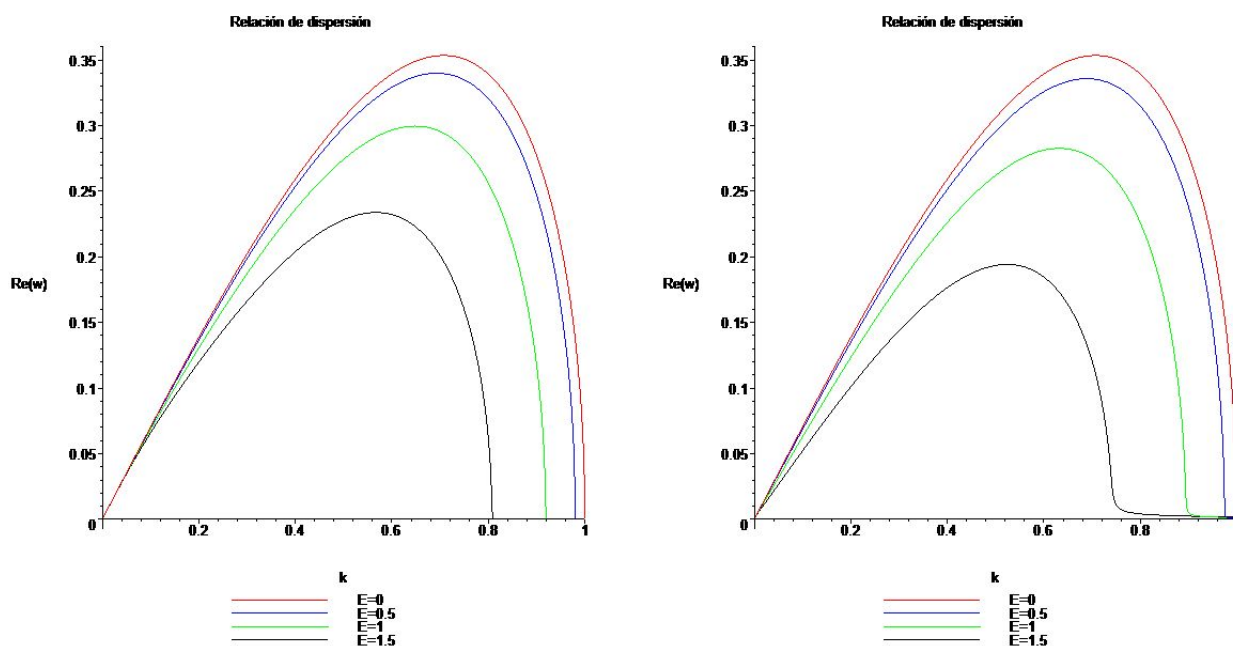


Figura 9: $K = 0$, $\nu^* = 0$, $\sigma_0 = 0$, campo $E = \Omega_0$ variable. A la izquierda $\phi = 0$ y a la derecha $\phi = 0,2$

De nuevo aparece solo una rama de inestabilidad (inestabilidad de Rayleigh) y el incremento del campo eléctrico y de la concentración decrecer dicha estabilidad. La inestabilidad de Rayleigh tiende a desaparecer cuando incrementan la concentración de partículas de soluto o el campo eléctrico.

- Conductividad nula, $\nu^* = 0$, $\Omega_0 = 0$, σ_0 variable:

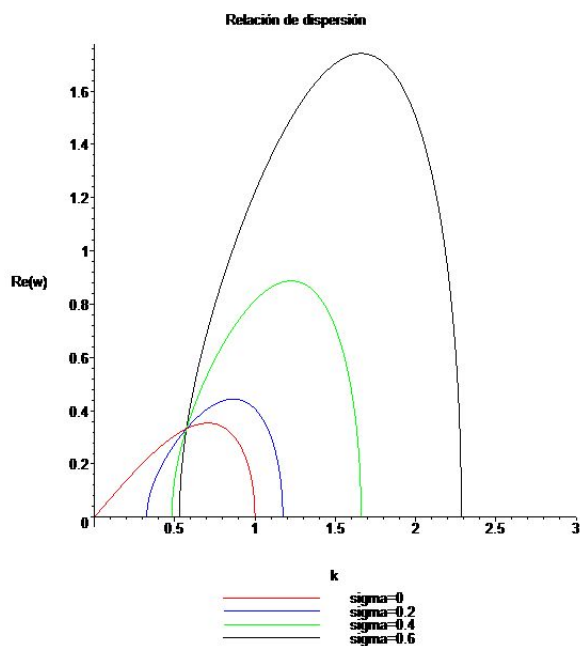


Figura 10: $K = 0$, $\nu^* = 0$, $E = 0$, $\phi = 0$, con σ_0 variable.

Al crecer σ_0 , la inestabilidad tiende a desaparecer para valores pequeños de k y a aumentar para valores grandes.

- Conductividad nula, $\sigma_0 = 0$, $\Omega_0 = 1$, ν^* variable:

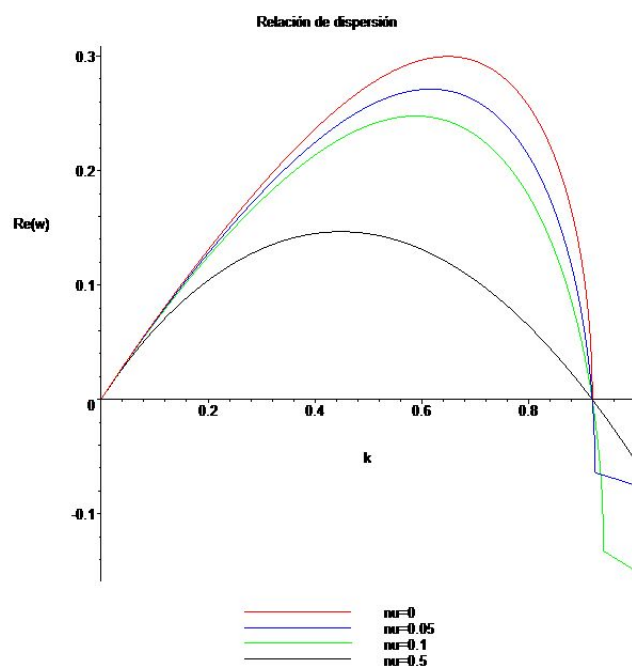


Figura 11: $K = 0$, $\sigma_0 = 0$, $\Omega_0 = 1$, $\phi = 0$, ν^* variable.

La viscosidad tiende a eliminar la inestabilidad de Rayleigh.

- Conductividad finita.

En este apartado se va a variar la conductividad del fluido K_f manteniendo fija la de las partículas de soluto. Calcularemos los parámetros del modelos, con los nuevos valores de K_f , utilizando las relaciones $K_0 = \frac{K_f}{K_{ref}}$ y $K_1 = \left(\frac{K_p}{K_{ref}} - \frac{K_f}{K_{ref}} \right) \frac{3\epsilon_f}{\epsilon_p + 2\epsilon_f}$. Al ser $K_p \gg K_f$ en todos los casos que vamos a estudiar, el parámetro K_1 se mantiene aproximadamente constante.

- Sin solución ($\phi = 0$). $\nu^* = 0,07$. $\sigma_0 = 0,01$. $\Omega_0 = 1$. Primero representamos la inestabilidad bajo estos parámetros con conductividad del fluido cero:

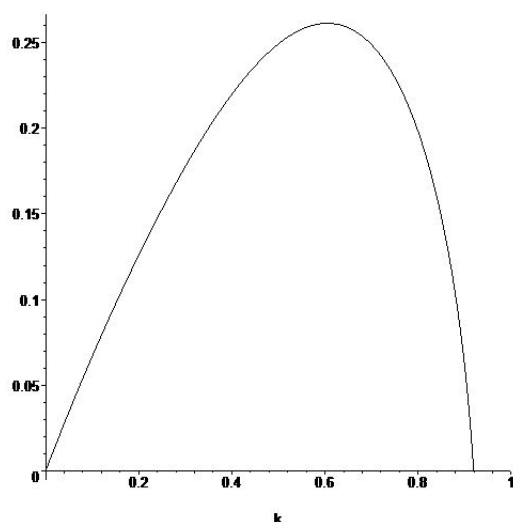


Figura 12: $K_0 = 0$, $\nu^* = 0,07$, $\sigma_0 = 0,01$, $\phi = 0$, $\Omega_0 = 1$.

Apreciamos que aparece la inestabilidad de Rayleigh.

Ahora con conductividad del fluido $K_f = 19 \frac{\mu S}{m} \implies K_0 = 10$

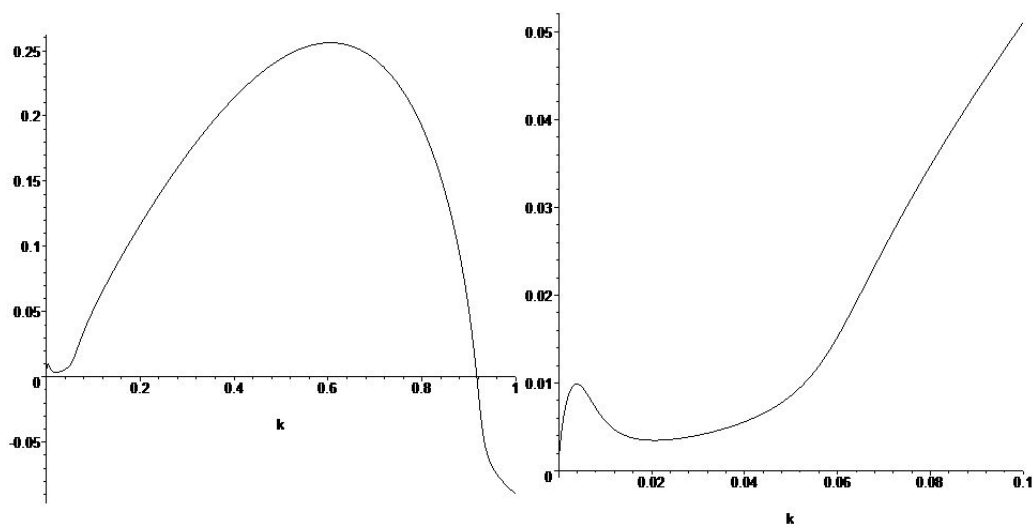


Figura 13: $K_0 = 10$, $\nu^* = 0,07$, $\sigma_0 = 0,01$, $\phi = 0$, $\Omega_0 = 1$. A la izquierda se muestra la inestabilidad completa, y a la derecha la zona de valores de k pequeños.

En este caso aparece un modo secundario para valores bajos de k . Este modo secundario es el modo de conducción KE , que compete con el de Rayleigh TE y cuyo significado físico veremos más adelante.

Como sabemos, al incrementar el campo tiende a desaparecer el modo de Rayleigh. Por tanto, si aumentamos el campo en presencia de un líquido con conductividad finita, el modo de conducción llegará a dominar frente al modo de Rayleigh.

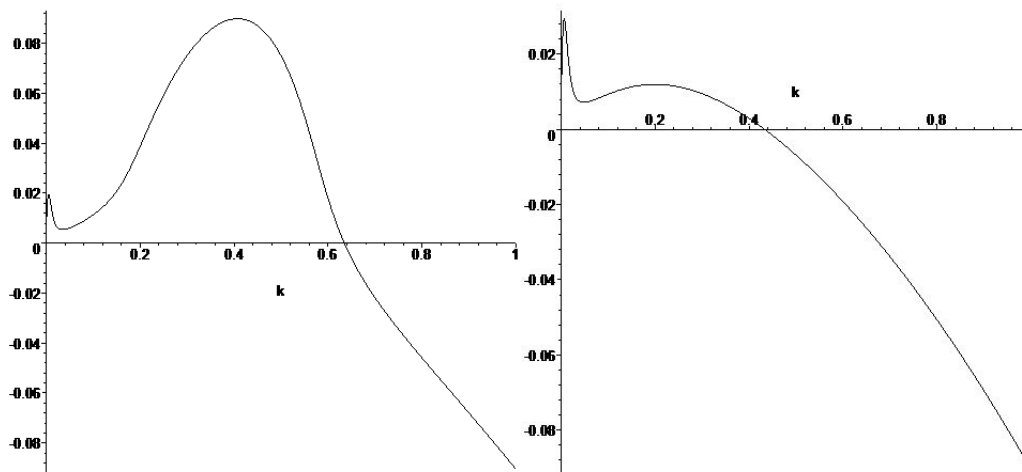


Figura 14: $K_0 = 10$, $\nu^* = 007.$, $\sigma_0 = 0,01$, $\phi = 0.$. A la izquierda con $\Omega_0 = 2$ dominando el modo TE , y a la derecha con $\Omega_0 = 3$ dominando el modo KE .

Vemos aquí que el incremento del campo aplicado, además de debilitar el modo TE , refuerza el modo KE .

Representamos ahora la inestabilidad con el campo crítico. En el caso de conductividad infinita y viscosidad y densidad de carga nulas dicho campo crítico tomaba el valor $\Omega_0^2 = 2\pi$, valor que tomamos ahora como aproximación al campo crítico, ya que es donde el modo KE va a comenzar a dominar sobre el modo TE :

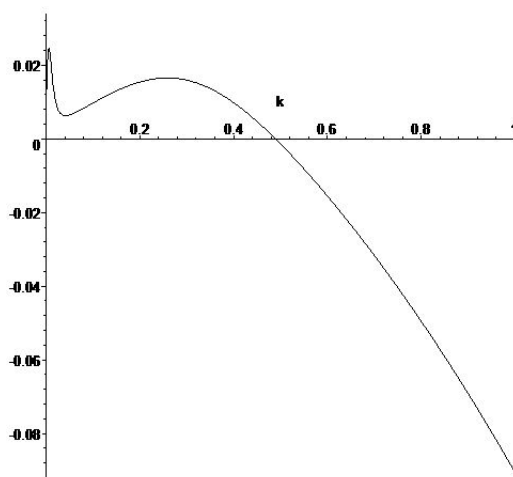


Figura 15: $K_0 = 10$, $\nu^* = 0,07$, $\sigma_0 = 0,01$, $\phi = 0$, $\Omega_0 = \sqrt{2\pi}$

Vimos anteriormente que la densidad de carga σ_0 refuerza el modo de Rayleigh a valores altos de k , por lo que en este caso reforzarán el modo TE frente al modo KE . Para comprobar esto, representamos la inestabilidad que corresponde a la gráfica anterior, pero con $\sigma_0 = 0,1$ en lugar de $\sigma_0 = 0,01$:

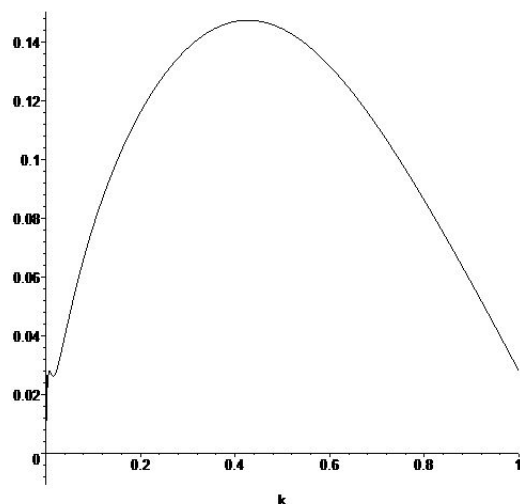


Figura 16: $K_0 = 10$, $\nu^* = 0,07$, $\sigma_0 = 0,1$, $\phi_0 = 0$, $\Omega_0 = \sqrt{2\pi}$

- Con solución ($\phi = 0,000001$). $\nu^* = 0,07$. $\sigma_0 = 0,01$, $K_1 = 1,2 \cdot 10^6$. Primero representamos la inestabilidad bajo estos parámetros con conductividad del fluido cero:

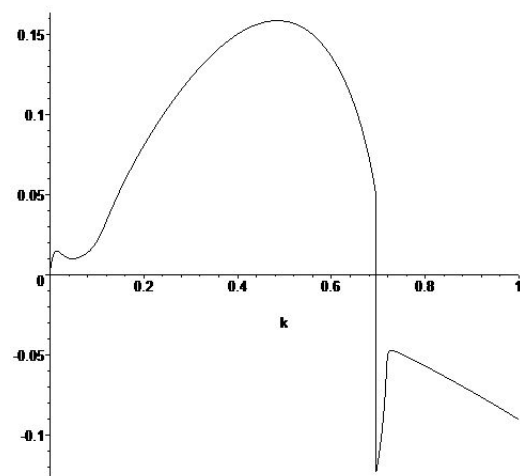


Figura 17: $K_0 = 0$, $K_1 = 1,2 \cdot 10^6$, $\nu^* = 0,07$, $\sigma_0 = 0,01$, $\phi = 0,000001$, $\Omega_0 = 1$.

Apreciamos que aparecen los modos TE y KE , mientras que en el caso anterior similar pero sin solución solamente aparecía la inestabilidad de Rayleigh.

Ahora con conductividad del fluido $K_f = 19 \frac{\mu S}{m} \implies K_0 = 10$ y distintos campos eléctricos

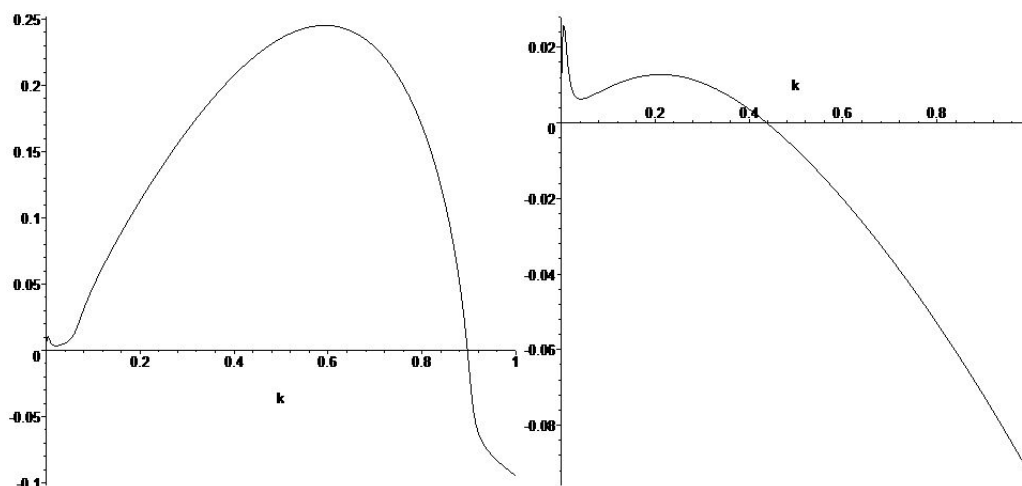


Figura 18: $K_0 = 10$, $K_1 = 1,2 \cdot 10^6$, $\nu^* = 0,07$, $\sigma_0 = 0,01$, $\phi_0 = 0,000001$,. A la izquierda con $\Omega_0 = 1$ dominando el modo TE , y a la derecha con $\Omega_0 = \sqrt{2\pi}$ dominando el modo KE .

Vimos anteriormente que la densidad de carga σ_0 refuerza el modo de Rayleigh a valores altos de k , por lo que en este caso reforzarán el modo TE frente al modo KE . Para comprobar esto, representamos la inestabilidad que corresponde a la gráfica anterior, pero con $\sigma_0 = 0,1$ en lugar de $\sigma_0 = 0,01$:

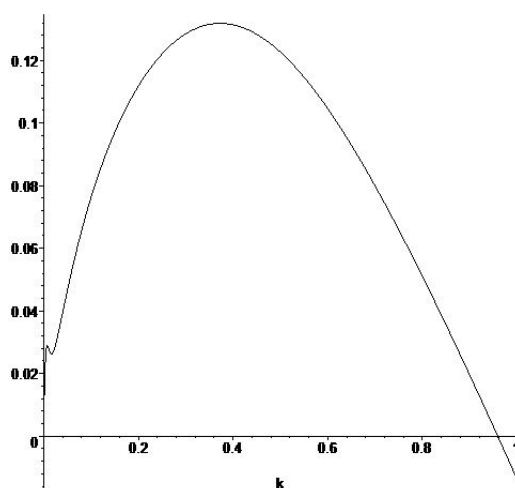


Figura 19: $K_0 = 10$, $K_1 = 1,2 \cdot 10^6$, $\nu^* = 0,07$, $\sigma_0 = 0,1$, $\phi = 0,000001$, $\Omega_0 = \sqrt{2\pi}$

Finalmente , a fin de establecer claramente la relación entre los modos de inestabilidad y la concentración de soluto, llevamos a cabo un análisis similar al anterior pero con $\phi = 0,00001$

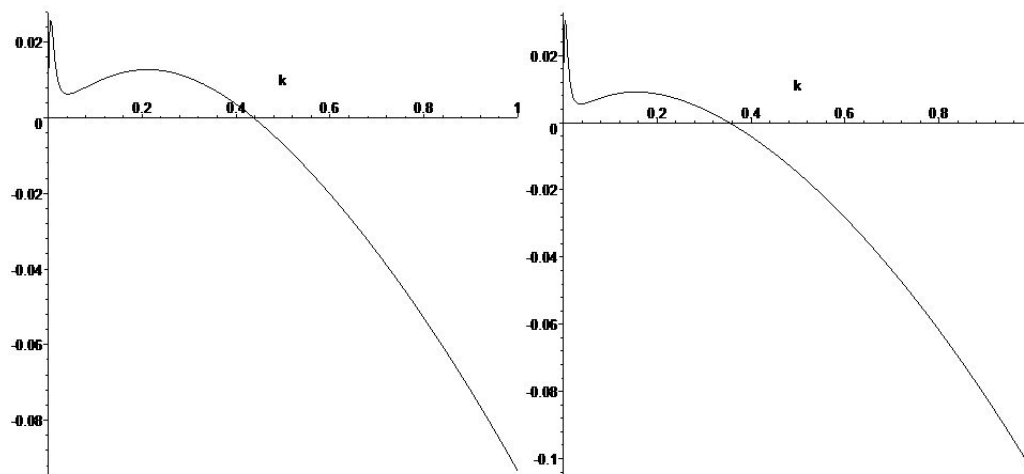


Figura 20: $K_0 = 10$, $K_1 = 1,2 \cdot 10^6$, $\nu^* = 0,07$, $\sigma_0 = 0,01$, $\Omega_0 = \sqrt{2\pi}$. A la izquierda con $\phi = 0,000001$, y a la derecha con $\phi = 0,00001$.

De esta forma, comprobamos que un aumento en la concentración de soluto favorece ligeramente al modo KE .

- Parte imaginaria de los modos oscilantes:

A fin de estudiar cualitativamente el período de la oscilación de los modos, representamos ahora la parte imaginaria de los modos oscilantes para los siguientes casos:

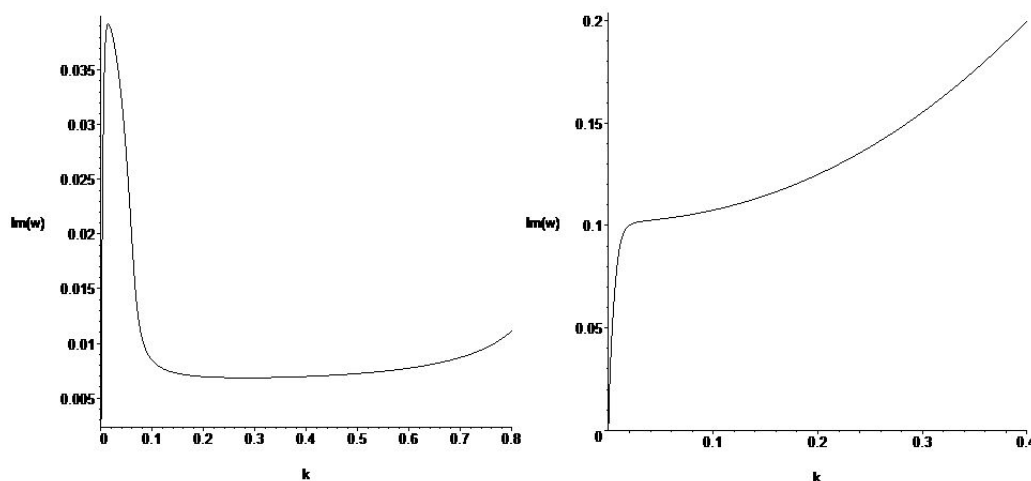


Figura 21: $K_0 = 10$, $K_1 = 1,2 \cdot 10^6$, $\nu^* = 0,07$, $\sigma_0 = 0,01$, $\phi = 0,000001$. A la izquierda con $\Omega_0 = 1$ donde domina el modo TE , y a la derecha con $\Omega_0 = \sqrt{2\pi}$, donde domina el modo KE .

- Inclusión de un agente dispersante, modificación de la tensión superficial:

Un posible método para evitar la aglomeración de las partículas que se depositan es el uso de un agente dispersante, como por ejemplo un compuesto molecular con un brazo o rama

hidrofóbica y otro hidrofílica. Este agente recubre las partículas de soluto actuando como una barrera para su aglomeración. Pero este agente tendría otros efectos secundarios, ya que las partículas del mismo que no se adhieran al soluto quedarán libres y acabaran colocándose en la interfase líquido-aire actuando como un surfactante y modificando a la baja la tensión superficial, lo que provocará cambios en el mecanismo de rotura del jet:

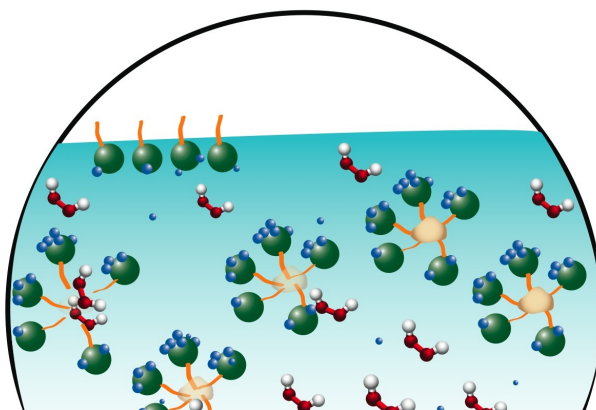


Figura 22: En esta figura vemos, a modo de ilustración, cómo actúa un surfactante en un líquido. Observamos como algunas de las partículas del agente antiaglomerante se unen a las partículas de soluto, mientras que las que quedan libres tienden a situarse en la interfase líquido-aire modificando su tensión superficial. Tomada de Envirologek website [19].

Vamos a realizar un estudio cualitativo de la modificación de la inestabilidad del jet debida al cambio en la tensión superficial provocado por el agente dispersante. La tensión superficial inicial γ_0 se verá modificada por un factor F :

$$\gamma = F\gamma_0 \quad (55)$$

Representamos la inestabilidad del jet para distintos valores de la tensión superficial:

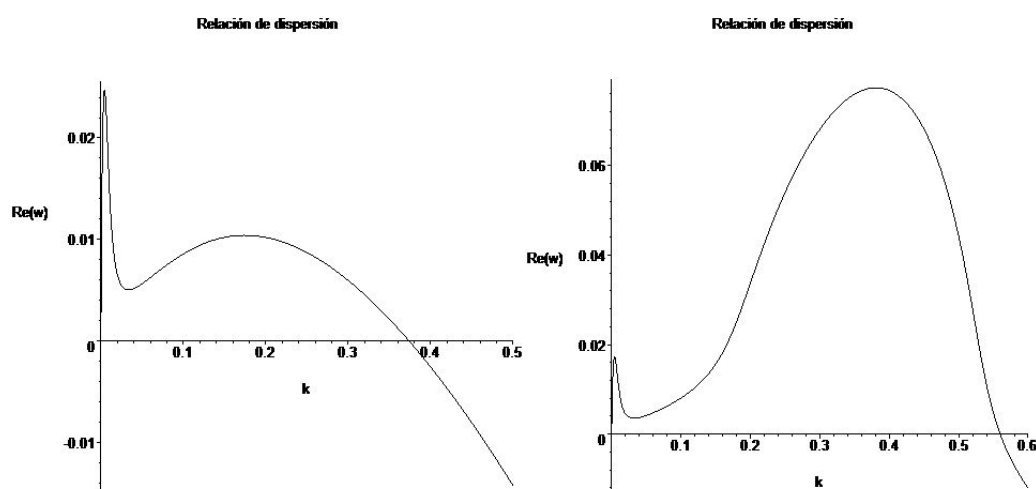


Figura 23: $K_f = 19,77 \mu S/m$, $K_p = 2 \cdot 10^6 \mu S/m$, $\nu = 1,5 \cdot 10^{-6} m^2/s$, $\sigma_0 = 0,3162 C/m$, $\phi = 0,00001$, $E_\infty = 13,18 \frac{N}{C}$. A la izquierda $\gamma = 20 \cdot 10^{-3} N/m$, y a la derecha $\gamma = 40 \cdot 10^{-3} N/m$.

Observamos en esta gráfica que al crecer la tensión superficial, el modo que se ve reforzado es el modo TE o de Rayleigh, ya que hemos pasado de una situación en la que dominaba el modo KE a otra en la que domina el modo TE a causa de haber incrementado la tensión superficial en un factor dos. Este resultado era de esperar, ya que el modo TE es el que da la inestabilidad resultante de la interacción de la fuerza producida por la tensión superficial y la del campo eléctrico.

3.3. Estimación del tamaño de las gotas

El proceso que transcurre entre la rotura por inestabilidad del jet y la formación de las gotas es complejo y podría dar lugar a gotas de diferente tamaño. Tomamos la siguiente ilustración para dar a ver, de forma esquematizada, dicho proceso:

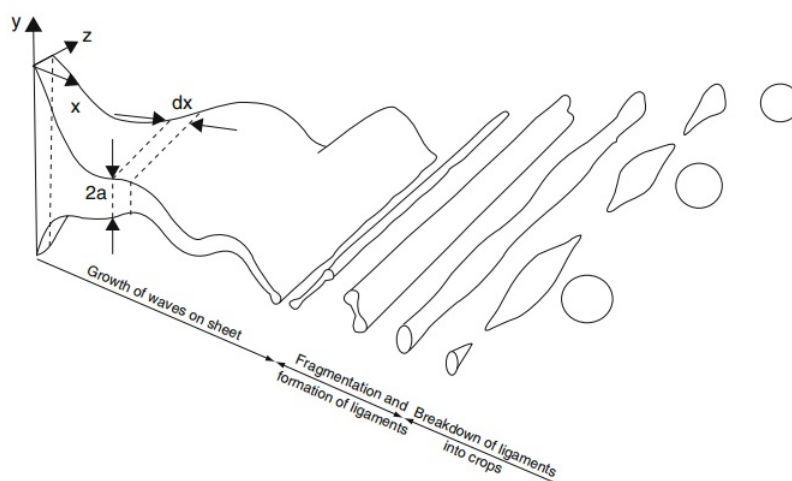


Figura 24: Proceso de formación de gotas esquemáticamente. Tomada de A. Nasser (2011) [8].

Aún siendo este proceso complejo, podemos llevar a cabo un análisis sencillo que nos dé el tamaño aproximado de la mayoría de las gotas. Como hemos visto en el estudio de las inestabilidades, el valor positivo de $Re(\omega)$ varía en función del número de onda k , tomando siempre un valor máximo en algún k_{max} . Este número de onda máximo k_{max} está relacionado con el tamaño de la perturbación más inestable y que crece más deprisa, por lo que se puede utilizar para estimar el tamaño de las gotas que se formarán al romperse el jet.

Igualamos el volumen encerrado por el jet en una de las perturbaciones armónicas, de área A , con el volumen de la gota esférica:

$$V_{perturbación} = A\lambda = \pi r_0^2 \lambda r_0 \quad V_{gota} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (56)$$

donde $\lambda = \frac{2\pi}{k_{max}}$.

Obtenemos la estimación del radio de la gota:

$$\pi r_0^2 \lambda r_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 \implies r = \frac{3\pi r_0^3 \lambda}{4\pi} = \frac{3\pi r_0^3}{2k_{max}} \quad (57)$$

Nos fijamos en el caso de conductividad infinita y viscosidad cero, sin campo eléctrico aplicado ni concentración de soluto. En este caso el valor máximo de k es aproximadamente $k_{max} \approx 0,7 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, y $r_0 = 20 \mu m$:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k_{max}} = 2\sqrt{2}\pi \implies r \approx 2r_0 = 2 \cdot 20 \mu m = 40 \mu m \quad (58)$$

Hemos obtenido anteriormente que un aumento en el campo eléctrico o en la densidad de carga tiende a destruir la inestabilidad de Rayleigh y a obtener un k_{max} menor, lo que significa un radio r de las gotas mayor que $2r_0$, al ser dicho radio proporcional a k_{max} .

En el caso en el que domine el modo de conducción, será el k_{max} correspondiente a dicho modo el que fije el tamaño de las gotas.

3.4. Discusión de los resultados

Se ha analizado la aparición de inestabilidad bajo diferentes condiciones y se han obtenido dos modos inestables de diferente naturaleza que compiten; modo TE o de Rayleigh y modo KE o de conducción. Cuando ambas inestabilidades compiten, prevalecerá aquella en la cual se dé la longitud de onda de la perturbación que crece más rápidamente en el tiempo, es decir, aquella perturbación en cuyo número de onda se obtenga un valor de $Re(\omega)$ mayor. El estudio de dicho número de onda resulta interesante ya que la longitud de las gotas en las cuales se rompe el jet dependerá directamente de su valor.

3.4.1. Observaciones

Podemos extraer las siguientes observaciones del estudio de los modos inestables bajo diferentes parámetros:

- Cuando la densidad de carga y el campo eléctrico aplicado al jet son nulos, se da la inestabilidad de Rayleigh. Dicha inestabilidad tiende a decrecer a medida que aumenta el campo aplicado tanto en presencia de soluto como no.
- El aumento de densidad de carga tiende a hacer desaparecer la inestabilidad de Rayleigh para valores pequeños de k y a aumentarla para valores grandes, independientemente de si tratamos con un caso con solución o no.
- La viscosidad tiende a eliminar la inestabilidad de Rayleigh.
- La concentración de partículas de soluto debilita ligeramente la inestabilidad de Rayleigh. Para los valores de concentración normalmente utilizados en el ámbito experimental [6], el efecto la concentración sobre la inestabilidad de Rayleigh es despreciable.
- Cuando fijamos una conductividad del fluido no nula, aparece un modo de inestabilidad que compite con el modo TE . Dicho modo es el modo de conducción o modo KE , y se ve reforzado al aumentar el campo eléctrico aplicado sobre el jet. A valores pequeños del campo aplicado y de la densidad de carga el modo KE no pasa de ser un modo secundario que no domina frente al modo TE , pero hemos visto que al aumentar el campo aplicado hasta su valor crítico o la densidad de carga superficial el modo TE llega a debilitarse tanto que domina sobre él el modo KE , cuyo k_{max} es diferente y da lugar a tamaños de las gotas mayores.
- Cuando se añade un agente dispersante, la tensión superficial de la interfase líquido-aire se ve modificada a la baja, viéndose afectados los modos de inestabilidad. Como hemos observado, el descenso de la tensión superficial favorece al modo KE , por lo que la adición de agente dispersante podría hacer cambiar el modo de inestabilidad dominante del jet bajo condiciones similares.

3.4.2. Significado físico de las inestabilidades encontradas

- Inestabilidad de Rayleigh o modo TE :

Como se ha observado, la inestabilidad de Rayleigh está fuertemente relacionada con la tensión superficial del jet, viéndose reforzada cuando el valor de la tensión incrementa. Además hemos visto que esta inestabilidad no se debe a efectos eléctricos, ya que se da incluso a valores nulos del campo eléctrico aplicado y de la densidad de carga, y se debilita al aumentar dichos parámetros.

El modo TE surge a partir de deformaciones axisimétricas, originadas por las perturbaciones, que disminuyen el área del jet y liberan energía superficial, lo que explica que a mayor tensión superficial se vea favorecido este modo.

- Modo de conducción o modo KE :

El modo KE se da al incluir en los parámetros una conductividad del líquido finita y varía al cambiar los valores del campo eléctrico aplicado y de la densidad de carga. Este modo de inestabilidad surge de la interacción axisimétrica entre el campo eléctrico con la carga del jet. La variación del radio del chorro induce una modulación de la carga superficial del mismo, inducida a su vez por el movimiento de las cargas, siempre que la conductividad sea finita, tratando de anular el campo eléctrico aplicado.

La redistribución de las cargas provoca esfuerzos tangenciales en el líquido que aceleran el jet y dan lugar a la inestabilidad. El carácter oscilatorio de este modo obtenido en el análisis de $Im(\omega) \neq 0$ ponen de manifiesto el diferente tiempo de respuesta de fluido y del reordenamiento de carga que se da cuando la conductividad no es cero ni infinita. Éste modo se da solamente con conductividades finitas, ya que en el caso de conductividad cero las cargas no pueden moverse y reorganizarse, y en el caso de conductividad infinita las cargas se reorganizan instantáneamente para anular el campo exterior.

3.4.3. Papel de la carga superficial

Llevamos a cabo un análisis del papel de la densidad superficial de carga similar al que se desarrolla en [1]. Ha quedado de manifiesto que la carga superficial tiene un importante papel en la formación y competencia de los distintos modos de inestabilidad. Vamos a analizar el papel de dicha variable fijándonos en los casos límite de dieléctrico perfecto y de conductor perfecto sin solución, ya que como hemos visto la concentración de soluto tiene un efecto despreciable en la competencia de los modos de inestabilidad bajo la mayoría de las condiciones experimentales.

- Dieléctrico perfecto:

En el caso de dieléctrico perfecto, haciendo cero la conductividad y la concentración de soluto y operando sobre las ecuaciones del movimiento, las ecuaciones que gobiernan el jet se reducen a:

$$\begin{aligned}
 v_\epsilon &= \frac{2i\omega}{k} h_\epsilon \\
 \sigma_\epsilon &= \sigma_0 (2 + \omega) h_\epsilon \\
 e_\epsilon &= - \left[2 \frac{\Lambda \Omega_0}{\delta} + ik \frac{16\pi \sqrt{\beta} \ln(\frac{1}{x}) \sigma_0}{\delta} \right] h_\epsilon \\
 \omega v_\epsilon &= (ik - ik^3) h_\epsilon + \frac{\Omega_0}{4\pi} ik e_\epsilon + 4\pi ik \sigma_0 \sigma_\epsilon + \frac{2\Omega_0}{\sqrt{\beta}} \sigma_\epsilon + \frac{2\sigma_0}{\sqrt{\beta}} e_\epsilon - \frac{2\Omega_0 \sigma_0}{\sqrt{\beta}} h_\epsilon - 3\nu^* k^2 v_\epsilon
 \end{aligned} \tag{59}$$

En estas ecuaciones aproximadas vemos que la velocidad está desfasada en 90° respecto al radio del jet. De esta forma, cuando el radio es mínimo, la velocidad es máxima, y viceversa, lo que provoca un transporte de fluido de las regiones estrechas a las anchas.

Por el contrario la densidad de carga está en fase con el radio y aumenta y disminuye con él:

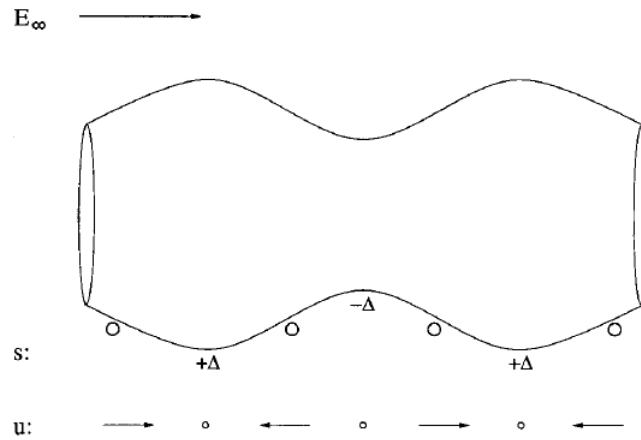


Figura 25: Inestabilidad en un dieléctrico perfecto. Tomada de[1].

Respecto a la respuesta del campo eléctrico observamos que tiene dos contribuciones, una en desfasada en 90° con el radio y otra en fase con el mismo y proporcional al campo exterior debida a la polarización del medio resistiendo a la penetración del campo en él:

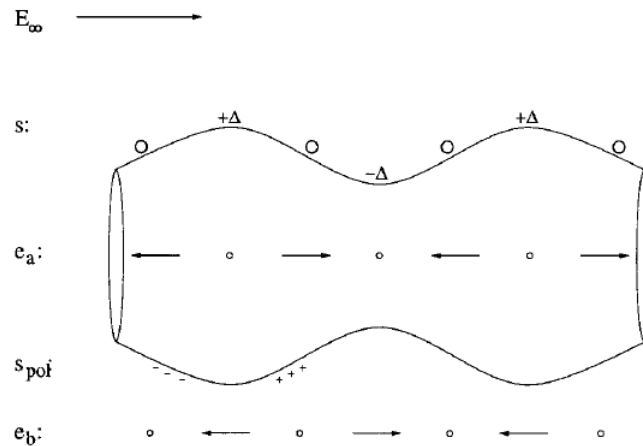


Figura 26: Inestabilidad en dieléctrico perfecto. La perturbación en la densidad de carga superficial causa una perturbación en el campo e_a . La polarización s_{pol} trata de cancelar la penetración del campo y causa una perturbación e_b . Tomada de[1].

Nos fijamos ahora en la ecuación de conservación del momento. Vemos que hay un término inestabilizante de presión debida a la repulsión de las cargas $p \propto k\sigma^2$ que compite con otros dos términos estabilizantes $\frac{2\sigma_0}{\sqrt{\beta}}e_\epsilon - \frac{2\Omega_0\sigma_0}{\sqrt{\beta}}h_\epsilon$ debidos a la tensión tangencial extra producida por la presencia del campo normal derivado de la densidad de carga. Esta competición

explica que la densidad de carga superficial resulte estabilizante para los valores bajos de k pero resulta inestabilizantes para los valores altos, ya que el término inestabilizante depende directamente de k .

– Conductor perfecto:

Hacemos cero la concentración de soluto y dividimos cada término de las ecuaciones de movimiento por K_0 , para tomar después el límite de conductor perfecto $(1/K_0) \rightarrow 0$. Obtenemos:

$$\begin{aligned} v_\epsilon &= \frac{2i\omega}{k} h_\epsilon \\ \sigma_\epsilon &= - \left[i \frac{\sqrt{\beta k}}{2\pi\Lambda} \Omega_0 + \sigma_0 \right] h_\epsilon \\ e_\epsilon &= -2\Omega_0 h_\epsilon \end{aligned} \quad (60)$$

En este caso las cargas se sitúan instantáneamente en la superficie del jet obligando a las líneas del campo eléctrico a mantener su flujo en el interior del jet. Vemos además que el campo eléctrico está desfasado 180° respecto al radio del jet, por lo que al disminuir el radio y estrecharse el jet se estrechan también las líneas del campo eléctrico:

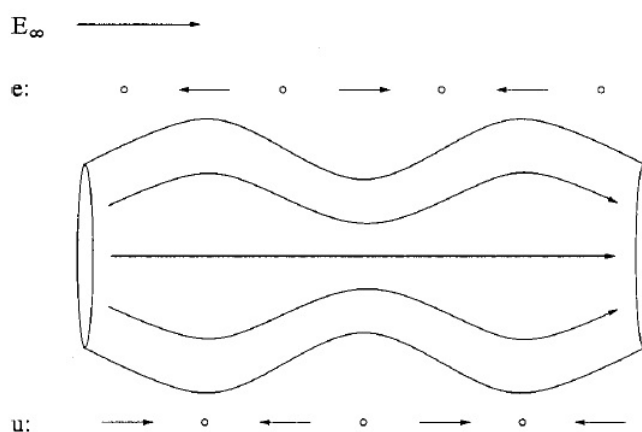


Figura 27: Inestabilidad en conductor perfecto. Tomada de[1].

La respuesta de la densidad de carga depende de dos términos, uno de ellos es proporcional al campo exterior y con un desfase de 180° con el radio resistiendo a la penetración del campo exterior en el jet:

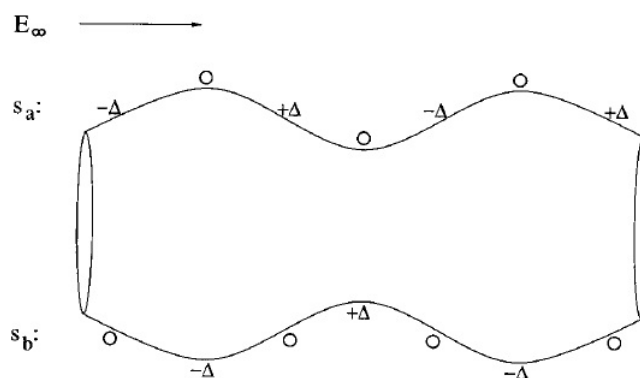


Figura 28: Inestabilidad en conductor perfecto. Tomada de[1].

El otro término del que depende la respuesta de la densidad de carga es proporcional a la densidad de carga también con un desfase de 180° con el radio del jet, que describe la variación del campo interior del jet al variar la densidad de carga. Al decrecer el radio aumenta el campo, lo que obliga a la densidad de carga a crecer en la superficie para mantener un campo normal nulo en el interior, existiendo así mayor acumulación de carga en las zonas estrechas que actúa, por repulsión, como estabilizante.

Nos fijamos en la relación de dispersión aproximada al caso de conductor perfecto sin soluto para estudiar el efecto de σ_0 :

$$\omega = k \sqrt{\frac{1}{2} (1 - k^2) - 2\pi\sigma_0^2 - \frac{\delta}{\Lambda} \frac{\Omega_0^2}{4\pi} - i \frac{\sigma_0 \Omega_0}{k\sqrt{\beta}} \left(\frac{1}{L} - 4 \right)} \quad (61)$$

El término $-2\pi\sigma_0^2$ tiende a eliminar la inestabilidad de Rayleigh, mientras que el término $-i \frac{\sigma_0 \Omega_0}{k\sqrt{\beta}} \left(\frac{1}{L} - 4 \right)$ tiene carácter imaginario, por lo que tiende a desestabilizar el jet de forma oscilatoria. Ambos términos compiten.

4. Técnica experimental

La técnica del electrospinning que se suele utilizar en cualquiera de sus aplicaciones requiere poco espacio, ya que generalmente el dispositivo necesario requiere aproximadamente un metro cuadrado, como vemos en esta imagen:



Figura 29: Dispositivo de electrospinning. Tomada de J. H. Wendorff et al. (2012)[9]

Además, los experimentos de electrospinning y electrospaying tienen un coste relativamente bajo, alrededor de los 2000 euros. Todo esto contribuye a que la técnica del electrospaying se haya convertido en una de las principales a la hora de generar suspensiones de aerosol con aplicaciones nanotecnológicas.

Podemos representar el montaje experimental de la técnica del electrospaying de forma esquemática a través de la siguiente imagen, obtenida en A. Coll et al. (2013) [12], donde se presenta la fabricación de cristales coloidales a través de electrospaying:

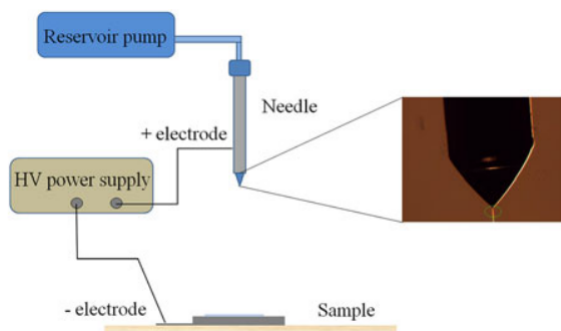


Figura 30: Esquema de la fabricación de cristales coloidales. Tomada de A. Coll et al. (2013) [12].

En un montaje como este, que puede resultar representativo, se utiliza una bomba de infusión que contiene la solución formada por el líquido atomizado, una jeringa con un volumen de aproximadamente 5 ml y una jeringa con un diámetro exterior de $600\ \mu\text{m}$ e interior de $130\ \mu\text{m}$. Se aplica una diferencia de potencial, generalmente del orden de los kV . La zona de deposición se suele encontrar en una atmósfera de N_2 controlada.

4.1. Unidades de laboratorio de electrospinning y electrospray

En el mercado se ofrecen diferentes unidades de electrospinning y electrospray para el laboratorio. Estas pequeñas unidades contienen en su interior todos los dispositivos necesarios para utilizar estas técnicas. Analizamos como ejemplo un dispositivo profesional ofrecido por la empresa Yflow (spin-off de la Universidad de Málaga) Yflow [11].

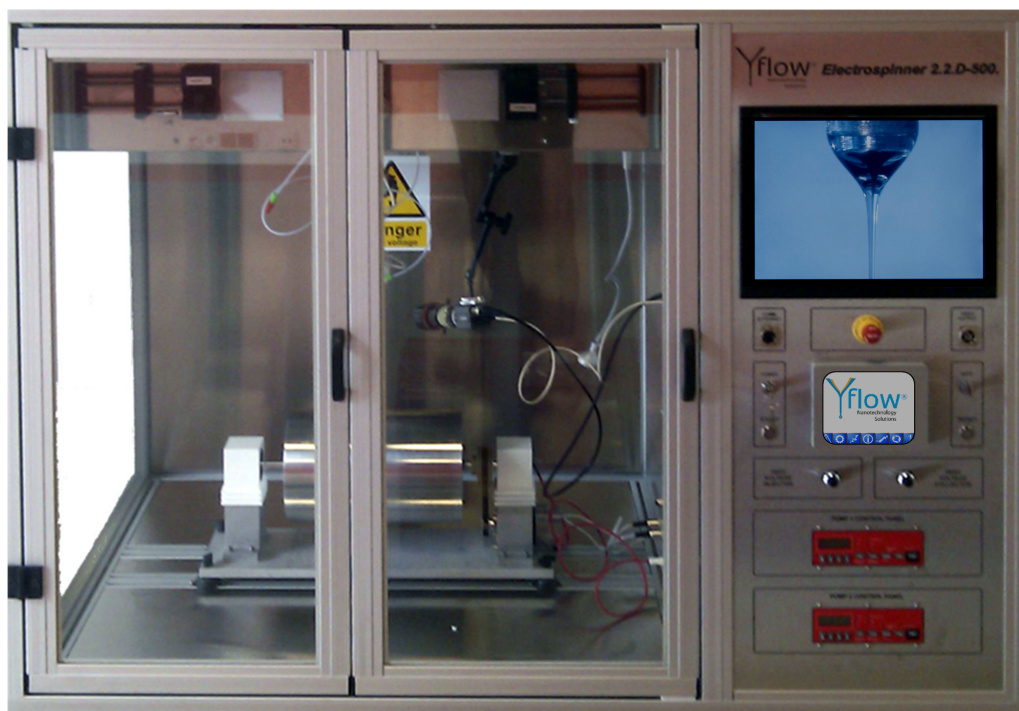


Figura 31: Unidades de laboratorio de electrospinning y electrospray de Yflow. Tomada de Yflow[11]

Características tomadas de Yflow [11]:

- Marco de aluminio y puerta de vidrio.
- Dos fuentes de alimentación de alta tensión, que permiten alcanzar una diferencia de potencial de hasta 60000 V entre el emisor y el colector.
- Jeringa de medio litro con bomba. Una pantalla permite controlar el ratio de flujo de líquido.
- Jeringas de diferentes diámetros.
- Visualizador de cono de Taylor a través de una cámara CCD y una pantalla.
- Panel digital y software para controlar los parámetros del aparato.
- Sistema de ajuste de posición de la jeringa y del colector.
- Extractor de humos para ventilar el dispositivo.

Además, se ofrecen en el mercado diversos accesorios que permiten al experimentador adquirir los dispositivos necesarios en su tarea. Por ejemplo, la empresa Yflow ofrece varios tipos de sistemas de inyección y colectores.

4.2. Medición del tamaño de las gotas

Para medir el tamaño de las gotas se utiliza un 2-D phase Doppler particle analyzer (PDPA). Este dispositivo está compuesto por un emisor de láser y un receptor compuesto por fotoreceptores que convierten la señal luminosa en una señal digital. En la medición se emiten cuatro pulsos de láser desde el emisor PDPA que se cruzan en la zona en la que se localizan las gotas formadas por el electrospray. El receptor PDPA recibe los cuatro pulsos de láser refractados. Mediante la comparación de los cuatro pulsos emitidos con los recibidos, el software del dispositivo es capaz de calcular la velocidad y el tamaño de las gotas que se encuentran en la intersección de estos láser. Esquemas:

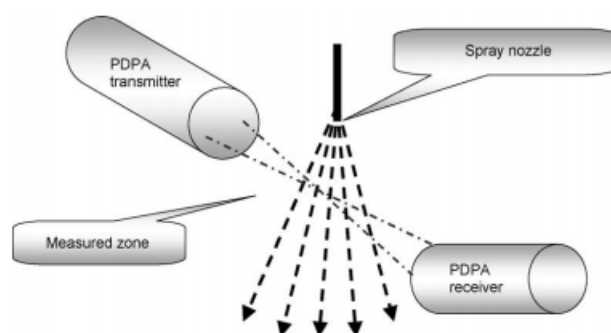


Figura 32: PDPA. Tomada de Ding L. et al. (2005)[7]

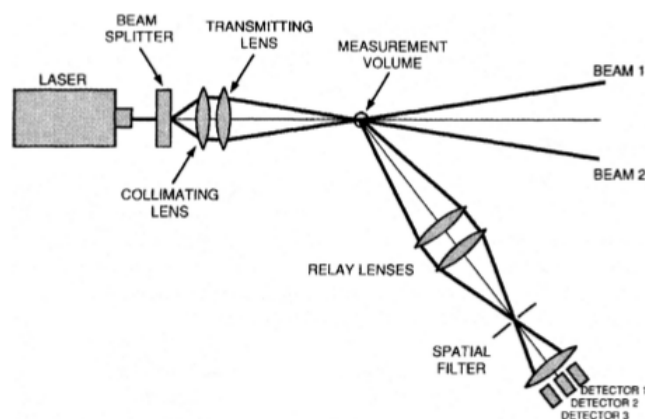


Figura 33: PDPA. Tomada de Ding L. et al. (2005) [7]

Existen también 3-D PDPA que permiten analizar líneas o áreas enteras de la zona en la que se hallan las gotas de electrospray. El funcionamiento básico de este dispositivo es similar al 2-D PDPA, con la diferencia de que puede ser programado o controlado para escanear zonas en las coordenadas x , y y z con incrementos de $0,25\text{ mm}$. Vemos una imagen de este dispositivo:



Figura 34: 3-D PDP. Tomada de Thermal Spray and Multiphase Flow Laboratories [13]

La mayoría de estos dispositivos son capaces de medir gotas con un diámetro comprendido en un rango de $0,5 \mu m$ a $10000 \mu m$, con una precisión típica de 1%. Puede medir también la velocidad de las gotas hasta $500 m/s$ con una precisión típica de 0,2%. Además el dispositivo PDP calcula la densidad de gotas basada en el número de ellas que pasan a través de un volumen de medida, llegando a medir densidades de hasta $10^6/cm^3$ (datos tomados de Bachalo et al. (1984) [20]).

4.3. Estabilidad del electro spray

La técnica del electro spray es relativamente joven y sus aplicaciones se extienden rápidamente, por lo que resulta interesante mejorarla a fin de poder desarrollar los campos en los que se aplica.

En la actualidad la mayor dificultad que se afronta al mejorar esta técnica es la de conseguir una mejor estabilidad del electro spray, esto es, controlar el fenómeno para que se produzca un patrón uniforme en el aerosol que se desea crear, ya que a veces ocurre que se dan fluctuaciones en el proceso que desembocan en resultados no deseados. Algunas de las investigaciones que tratan de estudiar y resolver estos problemas se centran en idear métodos de aplicación de voltaje que estabilicen el menisco del líquido que da lugar al electro spray al extenderse y romperse en gotas, ya que controlando la formación y evolución del menisco se consiguen resultados más uniformes en la generación del aerosol.

T. K. Nguyen et al. (2014) [28] desarrollan un método de estabilización del electro spray a través de la aplicación de voltaje y de monitorizar el menisco. Los autores proponen un dispositivo experimental compuesto por tres módulos. El primer módulo está formado por los elementos convencionales utilizados en la técnica del electro spray (jeringa, fuente de alto voltaje...). El segundo módulo es un módulo de visionado del menisco formado esencialmente por una cámara CCD, conectada al tercer módulo, que analiza la forma del menisco y del jet y procesa la información con un algoritmo que es capaz de identificar fluctuaciones y variar el voltaje aplicado para corregirlas.

El algoritmo identifica la forma del jet a través de la cámara, la parametriza y la compara con la forma ideal que debiese tener para obtener los resultados óptimos, regulando automáticamente el voltaje aplicado. Esquemizamos el proceso:

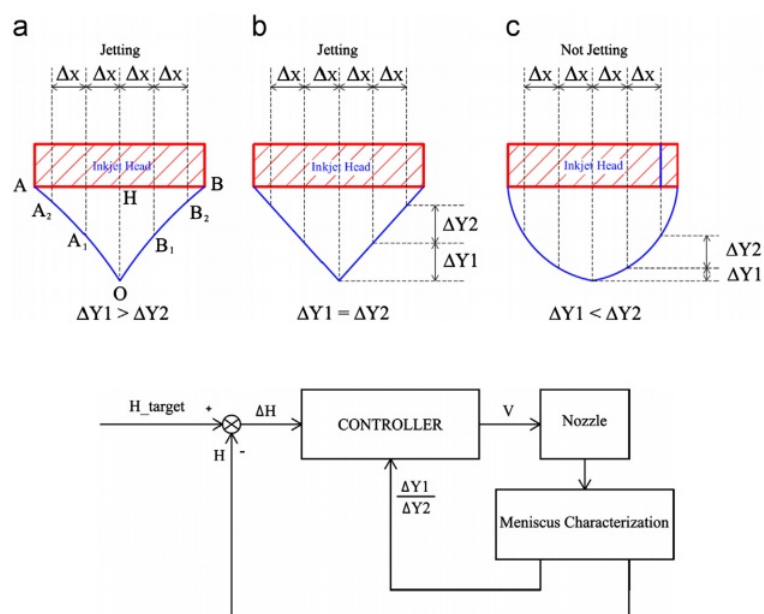


Figura 35: Estabilización del menisco. Tomada de T. K. Nguyen et al. (2014) [28]

En esta figura vemos las tres formas básicas del menisco, cada una de las cuales dará unos resultados en el aerosol que se desea crear. El usuario introduce al algoritmo los parámetros de forma ideales (ΔY_1 , ΔY_2 , ΔX ...) y éste los compara con los que obtiene a través de la cámara CCD del menisco real. Cuando el algoritmo identifica diferencias entre los parámetros deseados y los reales, regula el voltaje aplicado hasta conseguir la corrección de los reales.

El artículo de T. K. Nguyen et al. (2014) [28] muestra que este método consigue distribuciones más uniformes en el aerosol que se fabrica en menos tiempo que si no se aplicase la regulación del voltaje.

5. Aplicaciones

La formación de un aerosol a través de la técnica del electrospaying tiene multitud de aplicaciones gracias a la capacidad de controlar el tamaño, velocidad y distribución de las gotas en las que se rompe el chorro según el campo electromagnético que apliquemos y la naturaleza de la solución y del flujo. De esta forma, podemos resumir las aplicaciones fundamentales y más utilizadas de dicha técnica haciendo uso del artículo de A. Jaworek y A. T. Sobczyk (2008) [6]:

5.1. Deposición de micro y nano películas delgadas

En la elaboración de sistemas nanotecnológicos, así como micro elementos electrónicos u objetos con superficies especiales, es necesaria la fabricación de micro o nano películas delgadas. Aunque existen multitud de técnicas que pueden ser utilizadas con este objetivo, como por ejemplo la deposición a partir de un vapor, actualmente está cobrando fuerza el uso del electrospay debido a su bajo coste y a la facilidad que brinda en la obtención de las características deseadas de las películas finas.

A través de esta técnica, se crea un chorro de una solución forzado por un campo electromagnético que se rompe en gotas. Estas gotas contienen el soluto, que es la sustancia que quiere depositarse, por lo que al evaporarse el fluido que forma las gotas se obtiene el soluto distribuido. A veces se utiliza directamente como soluto el material final que va a formar la película delgada, aunque en otras ocasiones se utiliza como soluto otro compuesto que, después de ser depositado, es tratado hasta convertirse en el material final, ya en el sustrato, mediante descomposición a altas temperaturas o a través de reacciones químicas.

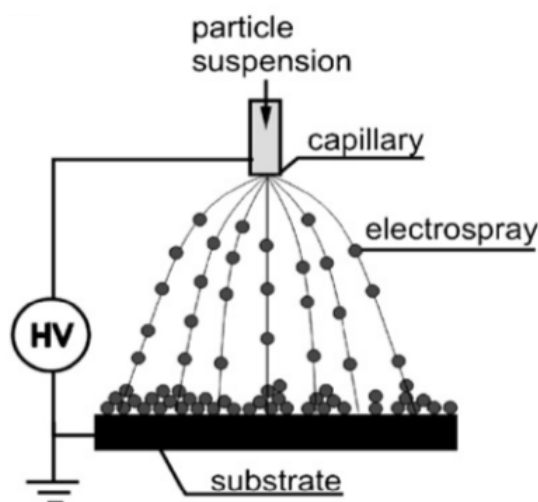


Figura 36: Creación de nano y micro películas delgadas a través de electrospaying. Tomada de [6].

Inicialmente, se comenzó a utilizar el electrospaying en la fabricación de películas delgadas compuestas por materiales radiactivos para ser utilizadas en aplicaciones propias de aceleradores nucleares o reactores, utilizando U^{233} , Pu^{238} , etc... aunque en la actualidad se utiliza mayoritariamente para crear otros tipos de películas delgadas con sedimentos diferentes:

- Películas delgadas en células solares, producidas a través de CdS , $CdSe$, SnO_2 o TiO_2 .

- Pilas de combustible, producidas, por ejemplo, por $La(Sr)MnO_3$ en sustrato de Zr .
- Baterías de litio, con cátodos hechos por $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, etc.. y ánodos formados por SnO_2 .
- Micro y nano dispositivos electrónicos, como capas de óxido de metal utilizadas como dieléctricos, a partir de compuestos como Al_2O_3 . Además, se fabrican películas de semiconductores, por ejemplo a partir de $CdSe$ o CdS .
- Sistemas microelectrónico, como por ejemplo películas de polímeros ferroeléctricos en una placa de Si .

En general, el disolvente utilizado para crear estas películas suele ser etanol, metanol o agua. Además del disolvente y el sedimento, es habitual la utilización de algún precursor disuelto que de alguna manera facilite la sedimentación. Este precursor es eliminado después del sustrato siendo descompuesto a través de la aplicación de calor o de reacciones químicas.

El grosor de la película fina se controla mediante el ratio de deposición, ya que existe una relación aproximadamente lineal entre ellos, como podemos ver en la siguiente gráfica:

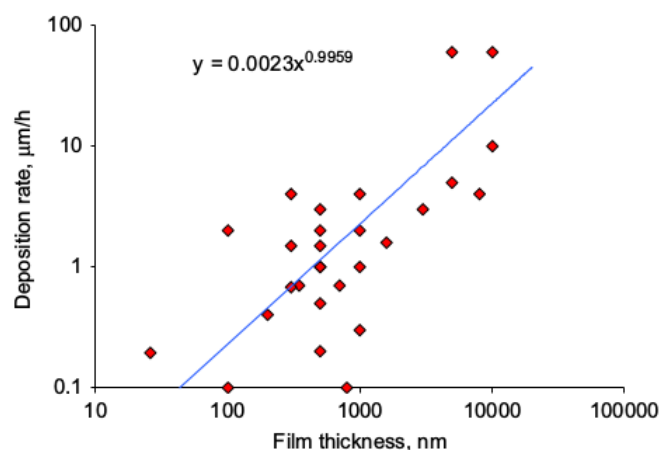


Figura 37: Creación de nano y micro películas delgadas a través de electrospaying. Tomada de [6]

En esta gráfica se utilizan datos de grosor de película delgada y de ratio de deposición obtenidos en una veintena de artículos de investigación, y se obtiene, de manera aproximada mediante una regresión lineal, la relación entre ambas magnitudes.

En la actualidad se apuesta por el uso del electrospay en la deposición de películas delgadas como principal técnica de optimización y abaratamiento de las pilas de combustible de hidrógeno, por ser las mismas una forma de energía renovable. Para ilustrar la importancia de esta técnica en el desarrollo de las pilas de combustibles, ilustramos un esquema de ellas:

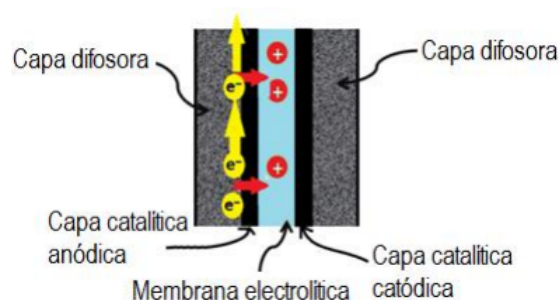


Figura 38: Núcleo de una pila de combustible por ensamble membrana-electrodo (MEA). Tomada de [29].

Este sistema se describe en la tesis doctoral de O.A. Hernández y Z.M. Arriero [29]. La capa difosora se compone de una capa delgada de entre 100 y 300 μm , formada generalmente por estructuras porosas de fibra de papel carbón o de tela de carbón que permiten la difusión de los gases combustibles y oxidantes y los distribuye uniformemente sobre la superficie de la capa catalítica, en la cual se producen las reacciones de reducción y oxidación que dan origen a la energía de la pila. Se utiliza además un catalizador depositado en el papel carbón, normalmente platino, que acelera la reacción.

La técnica utilizada en la deposición del platino como catalizador resulta determinante en la eficiencia de la pila y en su coste, ya que el platino es el elemento más caro del dispositivo. Actualmente se utiliza la técnica del electrospaying en dicha deposición, ya que permite ajustar fácilmente los parámetros experimentales para conseguir el resultado deseado en la deposición del platino, y abarata los costes por ser una técnica poco costosa. Para ilustrar esto nos fijamos en una reciente investigación de la UNED, desarrollada por S. Martín, B. Martínez-Vázquez, P.L. García-Ybarra y J.L. Castillo en 2013 [30]. En dicha investigación, se consiguen generar 10 kW/g de platino (que supera el objetivo de 8 kW/g fijado por el departamento de Energía de Estados Unidos para 2017), utilizando una carga de platino diez veces inferior a la máxima fijada en los mismos objetivos. Los investigadores consiguen, mediante la técnica del electrospay, depositar una carga ultrabaja de platino en los dos electrodos de la capa catalítica de 0,01 mg/cm^2 . En la disolución del líquido atomizado, además del platino mencionado, se añade como solvente 96 % v/v de etanol, y Nafion, por ser un conductor iónico que favorece el transporte de carga y aumenta la eficiencia de la pila. El gran avance que introduce esta investigación es la estructura del platino depositado, ya que se consigue que éste se distribuya de manera fractal, aumentando así enormemente el área de platino expuesta al gas combustible o reductor y produciendo un incremento considerable en la eficiencia de la pila, en su abaratamiento, e incluso en su tiempo de vida útil. Gracias a las ventajas que aporta la técnica del electrospaying los resultados de esta investigación son extrapolables a la industria.

Ilustramos las características del platino depositado a través de las siguientes dos fotografías:

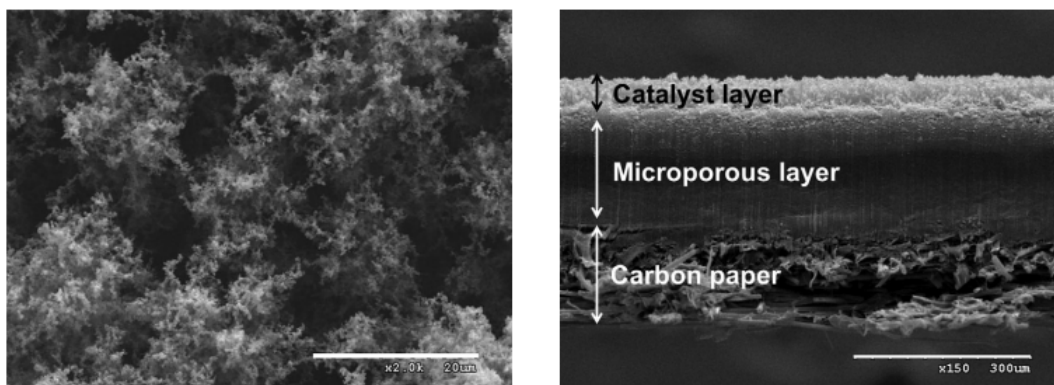


Figura 39: A la izquierda observamos la estructura fractal del platino depositado. A la derecha vemos la estructura de capas del cátodo: papel carbón, capa microporosa y capa catalítica. Tomadas de [30].

5.2. Producción de micro y nano partículas

Además de crear micro y nano películas delgadas, la deposición vía electrospraying resulta útil en la creación de micro y nano partículas con aplicaciones industriales, farmacéuticas, cosméticas, etc...

Al evaporarse el fluido que forma las gotas, queda el soluto sedimentado, que puede llegar a cristalizar formando partículas sólidas de tamaño incluso menor que los 10 nm . Para fijar el tamaño de estas partículas, se varía la concentración de solvente en la solución inicial.

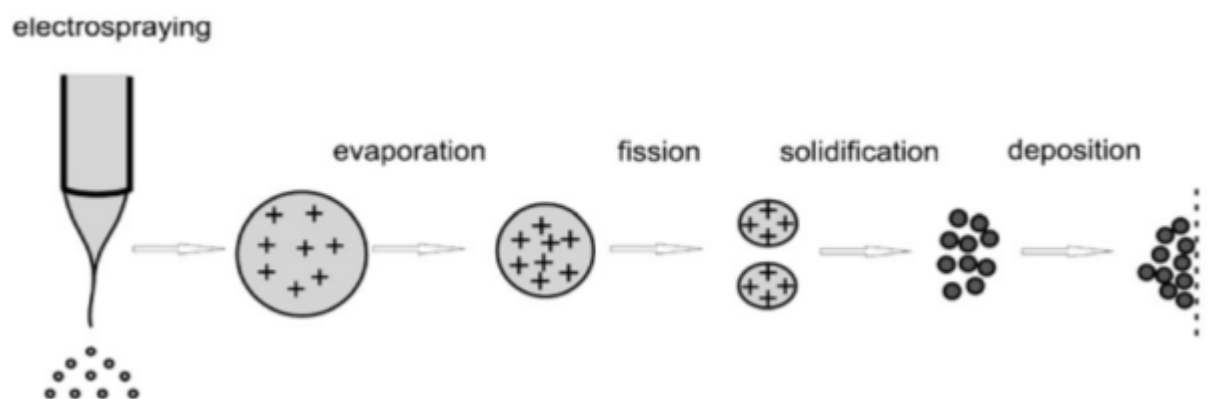


Figura 40: Creación de nano y micro partículas a través de electrospraying. Tomada de [6].

La temperatura del fluido y el ratio de deposición varían también el tamaño y el espacio entre las partículas creadas, pero a veces surgen problemas cuando se persigue la creación de algún determinado tipo de partículas, ya que la variación en los parámetros del jet pueden influir en el modo de inestabilidad, creándose partículas de características no deseadas. Para solventar este problema se utiliza un voltaje con pulsos *ac* en lugar de *dc*, pudiéndose controlar las características de las partículas a través de la frecuencia de dicho voltaje variable, en lugar de a través de otros parámetros del jet.

5.3. Electroencapsulación

Mediante la electroencapsulación se atrapan partículas sólidas, líquidas o gaseosas (incluso microorganismos) para formar un núcleo envuelto por otro material líquido o sólido. Esta aplicación se utiliza para dotar a las partículas atrapadas de las propiedades de transporte del líquido o sólido que las envuelve. Además permite el aislamiento de algunos compuestos que pueden degradarse con el ambiente, como por ejemplo vitaminas, enzimas, sales, etc...

La electroencapsulación puede realizarse a través del electro spraying mediante diferentes procedimientos:

- Impacto de dos gotas con cargas opuestas a través de dos jeringas enfrentadas. De esta forma, una de las gotas impacta y se sumerge en la otra, formándose así una cápsula.
- Evaporación de una suspensión coloidal, mediante la cual el electro spray formado por la suspensión hace impactar a las gotas en un polímero compuesto por diferentes agentes que envuelven a las partículas coloidales.
- Gelatinización de una suspensión coloidal, cayendo las gotas en un recipiente que contiene un líquido gelatinizador o polimerizante que forma el recubrimiento de la cápsula.
- Electro-coextrusión, técnica mediante la cual se utilizan dos electro spray con diferentes líquidos que son dirigidos a dos capilares coaxiales al mismo potencial. Las partículas del líquido que formarán el núcleo (conductoras o dieléctricas) fluyen por el capilar central, mientras que las demás (dieléctricas o conductoras) lo harán por el capilar exterior.

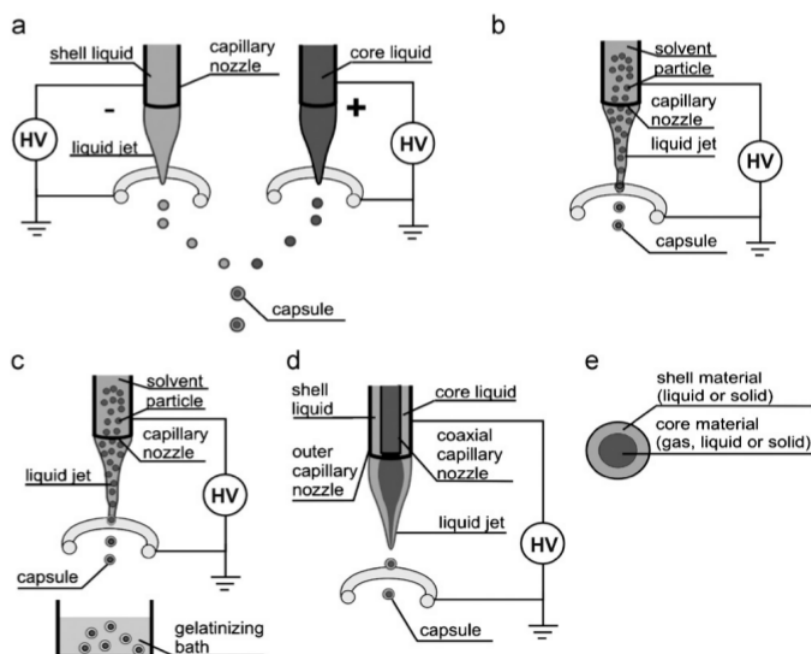


Figura 41: (a) Impacto de dos gotas con cargas opuestas. (b) Electro spraying/evaporación de una suspensión coloidal. (c) Electro spraying/gelatinización de una suspensión coloidal. (d) Electro-coextrusión. (e) Estructura de las microcápsulas. Tomada de[6].

Las cápsulas formadas mediante estas técnicas pueden llegar a alcanzar un tamaño de $1\ \mu m$, y resulta uno de los mejores métodos en la encapsulación de partículas debido a que es el que menos modifica las propiedades de las mismas.

5.4. Escritura directa para fabricar materiales estratificados

La técnica del electrospaying puede ser utilizada también para crear materiales u objetos con capas estratificadas, cada una de diferentes propiedades. De esta forma, se bombardea una superficie porosa con el líquido o la suspensión coloidal deseado, de manera que sus partículas penetren hasta cierta profundidad y se depositen. Se pueden crear así materiales como cerámicas compuestas a partir de una mezcla de alúmina-óxido de circonio.

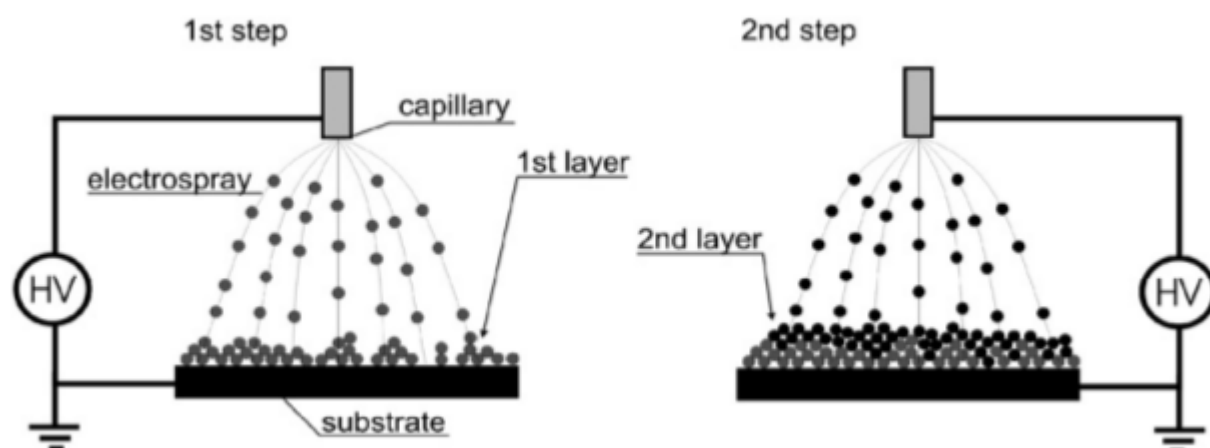


Figura 42: Creación de materiales compuestos estratificados mediante electrospaying. Tomada de[6].

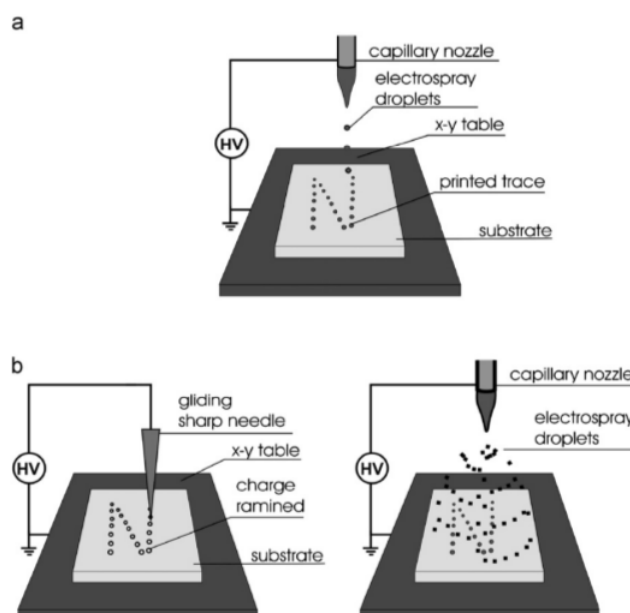


Figura 43: Escritura directa a través de electrospaying. (a) Escritura en un solo paso. (b) Escritura en dos pasos. Tomada de[6].

La producción de materiales estratificados utilizando electro spraying crea materiales menos porosos y más uniformes que los obtenidos mediante otras técnicas.

5.5. Biotecnología

Inicialmente, se utilizó la técnica del electro spraying para la fabricación de partículas medicinales “de tamaños respirables” con dimensiones de aproximadamente $5\ \mu m$ que podían ser transportadas hasta los pulmones del paciente. Hoy en día esta técnica ha mejorado y se pueden generar partículas más pequeñas, de unos $400\ nm$, que tienen la ventaja de no ser detectadas por el sistema inmunológico, por lo que pueden ser transportadas a través de la sangre.

Además de estas partículas, se pueden generar multitud de medicamentos, anticuerpos, proteínas, partículas reparadoras de tejido, encapsulaciones, etc... a través de la deposición vía electro spraying utilizando diferentes soluciones.

Los compuestos que más comúnmente se utilizan como solvente en aplicaciones biotecnológicas son el etanol, el agua y compuestos formados por cloro.

Además de con fines medicinales, el electro spraying es utilizado en la biotecnología para la fabricación de elementos relacionados con la industria alimentaria, como potenciadores del sabor, colorantes, etc...

Recientemente se ha estado utilizando el electro spraying para crear revestimientos de fosfato de calcio sobre implantes de titanio intraóseos con fines de reparación y regeneración de los huesos (Siebers et al. (2004)[14]). Además, se puede utilizar el electro spraying con fines de regeneración muscular, Bini et al. (2004) [15], y Yang et al. (2005) [16], y de reconstrucción de venas y capilares por Ma et al. (2005) [17].

6. Conclusiones

En este trabajo se han presentado varios aspectos sobre la generación de un aerosol mediante la atomización de un líquido conductor. Primero hemos desarrollado un modelo teórico en el que se han utilizado aproximaciones razonables que nos permiten describir la fenomenología del fenómeno. Posteriormente se han analizado mediante el modo de los métodos normales las inestabilidades que se dan en el jet y que lo hacen fragmentarse en las gotas que forman el electrospray que da origen a su vez al aerosol. Finalmente, se ha ilustrado la técnica experimental utilizada en la mayoría de las investigaciones relacionadas con el fenómeno y sus principales aplicaciones.

Analizaremos en esta sección los resultados más importantes y señalamos algunas de las posibles futuras investigaciones que pueden mejorar el estudio y la utilización de la técnica aquí expuesta.

6.1. Características de las inestabilidades

A partir de un tratamiento teórico del fenómeno de un jet eléctricamente propulsado y de un análisis de la estabilidad del mismo utilizando la técnica de los modos normales hemos visto que, según los parámetros que gobiernan en fenómeno del jet emitido, se pueden producir dos tipos diferentes de inestabilidades que lo rompen en gotas. Estas inestabilidades compiten y dan diferente tamaño característico a las gotas producidas. Así, la inestabilidad de Rayleigh gobierna para líquidos de conductividad infinita o cero, mientras que la inestabilidad debida al modo conductivo compite y puede llegar a superar a la anterior en el caso de líquidos conductores cuando el campo aplicado supera al campo crítico que anula la inestabilidad de Rayleigh.

Hemos estudiado dos casos diferentes según la composición del jet; uno de ellos sin soluto y otro con él. Hemos visto que la cantidad de soluto añadida no influye de forma importante en la competencia entre los dos modos de inestabilidad encontrados, aunque si se cuenta con una alta concentración de soluto puede llegarse a favorecer el modo conductivo, ya que la concentración debilita ligeramente el modo de Rayleigh. Además, hemos visto cómo la inclusión de un agente dispersante varía a la baja la tensión superficial del jet y favorece al modo, influyendo también en la competición entre ambos modos favoreciendo al modo KE .

6.2. Aplicaciones y otras investigaciones interesantes

Las aplicaciones del electrospray surgido de la rotura del jet en gotas son muy numerosas, habiéndose resumido aquí algunas de las más importantes en campos diferentes, tales como la biotecnología, la energía solar, la microelectrónica, etc...

La mayoría de las investigaciones que se realizan utilizando esta técnica incluyen un soluto en el líquido que forma el jet, y dan lugar a un aerosol al evaporarse el líquido que forma las gotas y prevalecer las partículas de soluto. Para evitar una posible aglomeración de las partículas que forman el aerosol, se incluye en la mayoría de los experimentos un agente dispersante, cuyo efecto en la formación de las gotas hemos estudiado cualitativamente.

Un paso posterior a este trabajo podría ser el de estudiar experimentalmente el efecto de la modificación en la tensión superficial del jet al incluir diferentes agentes dispersantes, pues ha quedado claro en el análisis cualitativo llevado a cabo que el efecto que tiene el agente dispersante en el tamaño de las gotas resulta muy importante, ya que puede llegar a hacer prevalecer un modo de inestabilidad sobre otro. Sería interesante también profundizar en investigaciones que corrijan las fluctuaciones que dan origen a resultados no deseados en la generación del aerosol, siguiendo la línea de T. K. Nguyen et al. (2014) [28].

Por otra parte, existen otros modos de inestabilidad de jets no estudiados en este trabajo, como por ejemplo el “Whipping mode”, que al contrario de los modos axisimétricos aquí estudiado (KE y TE) surge como consecuencia de oscilaciones en la vertical del eje central del jet,

y puede ser determinante bajo ciertas condiciones experimentales.

También es importante mencionar que existe otra técnica llamada electrospinning que comparte muchas características con la estudiada en este trabajo, y que se basa justamente en la estabilidad del jet, es decir, en los casos en los que el mismo no se rompe en gotas, y que se emplea en la fabricación de nano y micro fibras útiles en el campo de la nanotecnología.

Apéndices

A. Cálculo de las ecuaciones de las perturbaciones:

– Ecuación de continuidad del fluido:

$$\partial_t (h^2) + \partial_z (h^2 v) = 0$$

Calculamos cada término y despreciamos los términos de orden dos en las perturbaciones, es decir, linealizamos:

- $\partial_t (h^2) = \partial_t (1 + h_\epsilon^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + 2h_\epsilon \exp(ikz + \omega t)) \simeq 2\omega h_\epsilon \exp(ikz + \omega t)$
- $\partial_z (h^2 v) = \partial_z ((1 + h_\epsilon^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + 2h_\epsilon \exp(ikz + \omega t)) v_\epsilon \exp(ikz + \omega t)) \simeq ik v_\epsilon \exp(ikz + \omega t)$

Obtenemos pues:

$$2\omega h_\epsilon + ik v_\epsilon = 0$$

– Ecuación de conservación de la carga:

$$\partial_t (\sigma h) + \left(\sigma h v + \frac{K_0 + K_1 \phi}{2} h^2 E \right)' = 0$$

Calculamos cada término y linealizamos:

- $\partial_t (\sigma h) = \partial_t (\sigma_0 + \sigma_0 h_\epsilon \exp(ikz + \omega t) + \sigma_\epsilon \exp(ikz + \omega t) + h_\epsilon \exp\{2(ikz + \omega t)\}) = \omega \sigma_0 h_\epsilon \exp(ikz + \omega t) + \omega \sigma_\epsilon \exp(ikz + \omega t) + 2\omega h_\epsilon \exp\{2(ikz + \omega t)\} \simeq (\omega (\sigma_0 h_\epsilon + \sigma_\epsilon)) \exp(ikz + \omega t)$
- $(\sigma h v)' = ([\sigma_0 v_\epsilon \exp(ikz + \omega t) + \sigma_\epsilon v_\epsilon \exp\{2(ikz + \omega t)\}] [1 + h_\epsilon \exp(ikz + \omega t)])' \simeq (\sigma_0 v_\epsilon \exp(ikz + \omega t))' = \sigma_0 v_\epsilon ik \exp(ikz + \omega t)$
- $\left(\frac{K_0 + K_1 \phi}{2} h^2 E \right)' = \left(\frac{K_0 + K_1}{2} (\phi_0 + \phi_\epsilon \exp(ikz + \omega t)) (1 + h_\epsilon \exp(ikz + \omega t))^2 (\Omega_0 + e_\epsilon \exp(ikz + \omega t)) \right)' \simeq \frac{K_0 + K_1}{2} [ik (2\Omega_0 \phi_0 h_\epsilon + \phi_0 e_\epsilon) \exp(ikz + \omega t) + ik \Omega_0 \phi_\epsilon \exp(ikz + \omega t)]$

Introduciendo cada término en la ecuación de conservación de la carga, obtenemos:

$$\omega (\sigma_0 h_\epsilon + \sigma_\epsilon) + ik \sigma_0 v_\epsilon + (2\Omega_0 h_\epsilon + e_\epsilon) ik \left(\frac{K_0 + K_1 \phi_0}{2} \right) + \frac{K_1}{2} ik \Omega_0 \phi_\epsilon = 0$$

– Ecuación del campo eléctrico:

$$E - \left(\ln \frac{1}{\chi} \right) \left(\frac{\beta}{2} (h^2 E_z)'' - \frac{4\pi}{\epsilon} (h\sigma)' \right) + \Gamma(\beta + 1) h (\phi E)' = \Omega_0$$

Calculamos cada término y linealizamos:

- $\left(\ln \frac{1}{\chi} \right) \frac{\beta}{2} (h^2 E_z)'' = \left(\ln \frac{1}{\chi} \right) \frac{\beta}{2} ((1 + h_\epsilon^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + 2h_\epsilon \exp(ikz + \omega t)) (\Omega_0 + e_\epsilon \exp(ikz + \omega t)))'' = \left(\ln \frac{1}{\chi} \right) \frac{\beta}{2} (\Omega_0 + e_\epsilon \exp(ikz + \omega t) + \Omega_0 h_\epsilon^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + \Omega_0 2h_\epsilon \exp(ikz + \omega t) + h_\epsilon^2 e_\epsilon \exp\{3(ikz + \omega t)\} + 2h_\epsilon e_\epsilon \exp\{2(ikz + \omega t)\})'' \simeq -\frac{\delta}{2} e_\epsilon \exp(ikz + \omega t) - \Lambda \Omega_0 h_\epsilon \exp(ikz + \omega t)$
donde $\Lambda = \beta \ln \left(\frac{1}{\chi} \right) k^2$ y $\delta = 2 + \Lambda$
- $\left(\ln \frac{1}{\chi} \right) \frac{4\pi}{\epsilon} (h\sigma)' = \frac{4\pi}{\epsilon} ((1 + h_\epsilon \exp(ikz + \omega t)) (\sigma_0 + \sigma_\epsilon \exp(ikz + \omega t)))' \simeq \left(\ln \frac{1}{\chi} \right) \frac{4\pi}{\epsilon} (ik \sigma_\epsilon \exp(ikz + \omega t) + ik \sigma_0 h_\epsilon \exp(ikz + \omega t)) = -\frac{4\pi \Lambda i}{\sqrt{\beta k}} (\sigma_0 h_\epsilon + \sigma_\epsilon)$

- $\Gamma(\beta + 1) h (\phi E)' = \Gamma(\beta + 1) (1 + h_e \exp(ikz + \omega t)) ((\phi_0 + \phi_e \exp(ikz + \omega t)) (\Omega_0 + e_e \exp(ikz + \omega t)))' =$
 $= \Gamma(\beta + 1) (1 + h_e \exp(ikz + \omega t)) (ik\phi_0 e_e \exp(ikz + \omega t) + ik\Omega_0 \phi_e \exp(ikz + \omega t) + 2ik\phi_e e_e \exp(ikz + \omega t))' \simeq$
 $\simeq \Gamma(\beta + 1) (ik\phi_0 e_e \exp(ikz + \omega t) + ik\Omega_0 \phi_e \exp(ikz + \omega t))$

Obtenemos:

$$\frac{\delta}{2} e_\epsilon + \Lambda \Omega_0 h_\epsilon + \frac{4\pi \Lambda i}{\sqrt{\beta} k} (\sigma_0 h_\epsilon + \sigma_\epsilon) + ik\Gamma(\beta + 1) (\phi_0 e_\epsilon + \Omega_0 \phi_\epsilon) = 0$$

– Ecuación de conservación del momento:

$$\partial_t(v) + \frac{1}{2} (v^2)' = - \left(\frac{1}{h} - h'' - \frac{E^2}{8\pi} - 2\pi\sigma^2 + \Delta \frac{\beta+1}{\beta} \phi E^2 \right)' + \frac{2\sigma E}{\sqrt{\beta} h} + \frac{3\nu^*}{h^2} (h^2 v)'$$

Calculamos cada término y linealizamos:

- $\partial_t(v) = \partial_t(v_e \exp(ikz + \omega t)) = \omega v_e \exp(ikz + \omega t)$
- $\frac{1}{2} (v^2)' = \frac{1}{2} (v_e^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\})' = ikv_e^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} \simeq 0$
- $\left(\frac{1}{h}\right)' = \left(\frac{1}{1+h_e \exp(ikz + \omega t)}\right)' = -\frac{ikh_e \exp(ikz + \omega t)}{1+h_e^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + 2h_e \exp(ikz + \omega t)} \simeq -\frac{ikh_e \exp(ikz + \omega t)}{1+2h_e \exp(ikz + \omega t)} \simeq ikh_e \exp(ikz + \omega t)$
- $h''' = (1 + h_e \exp(ikz + \omega t))''' = -ik^3 h_e \exp(ikz + \omega t)$
- $\left(\frac{E^2}{8\pi}\right)' = \left(\frac{\Omega_0^2 + e_e^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + 2\Omega_0 e_e \exp(ikz + \omega t)}{8\pi}\right)' \simeq \frac{ik\Omega_0 e_e \exp(ikz + \omega t)}{4\pi}$
- $(2\pi\sigma^2)' = 2\pi (\sigma_0^2 + \sigma_\epsilon^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + 2\sigma_0 \sigma_\epsilon \exp(ikz + \omega t))' \simeq 4\pi ik\sigma_0 \sigma_\epsilon \exp(ikz + \omega t)$
- $\left(\Delta \frac{\beta+1}{\beta} \phi E^2\right)' = \Delta \frac{\beta+1}{\beta} ((\phi_0 + \phi_e \exp(ikz + \omega t)) (\Omega_0 + e_e \exp(ikz + \omega t)))' =$
 $= \Delta \frac{\beta+1}{\beta} ((\phi_0 + \phi_e \exp(ikz + \omega t)) (\Omega_0^2 + e_e^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + 2\Omega_0 e_e \exp(ikz + \omega t)))' \simeq$
 $\simeq \Delta \frac{\beta+1}{\beta} (2ik\phi_0 \Omega_0 e_e \exp(ikz + \omega t) + ik\Omega_0^2 \phi_e \exp(ikz + \omega t))$
- $\frac{2\sigma E}{\sqrt{\beta} h} = \frac{2(\sigma_0 + \sigma_\epsilon \exp(ikz + \omega t)) (\Omega_0 + e_e \exp(ikz + \omega t))}{\sqrt{\beta} (1 + h_e \exp(ikz + \omega t))} = 2 \left(\frac{\sigma_0 \Omega_0 + \sigma_0 e_e \exp(ikz + \omega t) + \sigma_\epsilon \Omega_0 \exp(ikz + \omega t) + \sigma_\epsilon e_e \exp\{2(ikz + \omega t)\}}{\sqrt{\beta} (1 + h_e \exp(ikz + \omega t))} \right) \simeq$
 $\simeq 2 \left(\frac{\sigma_0 \Omega_0 + \sigma_0 e_e \exp(ikz + \omega t) + \sigma_\epsilon \Omega_0 \exp(ikz + \omega t)}{\sqrt{\beta} (1 + h_e \exp(ikz + \omega t))} \right) = 2 \left(\frac{\sigma_0 \Omega_0 + \sigma_0 e_e \exp(ikz + \omega t) + \sigma_\epsilon \Omega_0 \exp(ikz + \omega t)}{\sqrt{\beta} (1 + h_e \exp(ikz + \omega t))} \right)$
- $\frac{3\nu^*}{h^2} (h^2 v)'$
 $= \frac{3\nu^*}{(1+h_e \exp(ikz + \omega t))^2} ((1 + h_e \exp(ikz + \omega t))^2 v_e \exp(ikz + \omega t))' =$
 $\frac{3\nu^*}{(1+h_e^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + 2h_e \exp(ikz + \omega t))} ((1 + h_e^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + 2h_e \exp(ikz + \omega t)) v_e \exp(ikz + \omega t))' \simeq$
 $\simeq \frac{-3\nu^* v_e k^2 \exp(ikz + \omega t)}{(1+2h_e \exp(ikz + \omega t))} = -3\nu^* v_e k^2 \exp(ikz + \omega t)$

Obtenemos:

$$\omega v_\epsilon = (ik - ik^3) h_\epsilon + \frac{\Omega_0}{4\pi} ik e_\epsilon + 4\pi ik\sigma_0 \sigma_\epsilon + \frac{2\Omega_0}{\sqrt{\beta}} \sigma_\epsilon + \frac{2\sigma_0}{\sqrt{\beta}} e_\epsilon - \frac{2\Omega_0 \sigma_0}{\sqrt{\beta}} h_\epsilon - 3\nu^* k^2 v_\epsilon - ik\Delta \frac{\beta+1}{\beta} (2\Omega_0 \phi_0 e_\epsilon + \Omega_0 \Omega_0 \phi_\epsilon)$$

– Ecuación de continuidad del soluto:

$$\partial_t(\phi) + \left(\phi v + \Sigma \frac{\beta+1}{\beta} \phi (E^2) \right)' = 0$$

Calculamos cada término y linealizamos:

- $\partial_t(\phi) = \partial_t(\phi_0 + \phi_e \exp(ikz + \omega t)) = \phi_e \omega \exp(ikz + \omega t)$
- $(\phi v)' = ((\phi_0 + \phi_e \exp(ikz + \omega t)) v_e \exp(ikz + \omega t))' \simeq ik\phi_0 v_e \exp(ikz + \omega t)$
- $\left(\Sigma \frac{\beta+1}{\beta} \phi (E^2)\right)' = \Sigma \frac{\beta+1}{\beta} ((\phi_0 + \phi_e \exp(ikz + \omega t)) ((\Omega_0^2 + e_e^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + 2\Omega_0 e_e \exp(ikz + \omega t))))' =$
 $= \Sigma \frac{\beta+1}{\beta} ((\phi_0 + \phi_e \exp(ikz + \omega t)) (2ike_e^2 \exp\{2(ikz + \omega t)\} + 2ik\Omega_0 e_e \exp(ikz + \omega t)))' \simeq$
 $\simeq -(\Sigma \frac{\beta+1}{\beta}) 2\phi_0 \Omega_0 e_e k^2 \exp(ikz + \omega t)$

Obtenemos:

$$\phi_\epsilon \omega + ik\phi_0 v_\epsilon - \left(\Sigma \frac{\beta + 1}{\beta} \right) 2\phi_0 \Omega_0 e_\epsilon k^2 = 0$$

2.4

Bibliografía

- [1] M. Hohman, M. Shin, G. C. Rutledge, and M. P. Brenner, “Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory,” *Phys. Fluids* 13, **2201** (2001)
- [2] J. Fernandez de la Mora, “The effect of charge emission from electrified liquid cones,” *J. Fluid Mech.* 243, **561** (1992)
- [3] P. G. Drazin, W. H. Reid. “Hydrodynamic stability”. Chicago. Cambridge University Press. **8 y 22** (2004)
- [4] G. Taylor, “Electrically Driven Jets,” *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences* 313, No. 1515, **453** (1969).
- [5] J. Eggers. “Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows.” *Rev. Mod. Phys.* 69, **865** (1997)
- [6] A. Jaworek y A. T. Sobczyk, “Electrospraying Route to Nanotechnology: An Overview,” *Journal of Electrostatics*, 66, No. 3-4, **197** (2008)
- [7] Ding L., Lee T., Wang CH., “Fabrication of monodispersed Taxol-loaded particles using electrohydrodynamic atomization.” *Journal of Controlled Release* 102. **395**. (2005)
- [8] A. Nasser. “Handbook of Atomization and Sprays. Theory and Applications”. Toronto. Springer. **83** (2011)
- [9] Joachim H. Wendorff, Seema Agarwal, and Andreas Greiner. “Electrospinning. Materials, Processing and Applications”. Weinheim. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. **18** (2012)
- [10] Ambrus R., Radacsi N., Szunyogh T. , van der Heijden AE, Ter Horst JH, Szabó-Révész P. “Analysis of submicron-sized niflumic acid crystals prepared by electro spray crystallization”. *J Pharm Biomed Anal.* 76. **1** (2013)
- [11] Yflow website <http://www.yflow.com/>
- [12] Arnau Coll, Sandra Bermejo, David Hernándezy Luis Castañer. “Colloidal crystals by electrospinning polystyrene nanofluids”. *Nanoscale Research Letters.* 26. **8**. (2013)
- [13] Thermal Spray and Multiphase Flow Laboratories website. Concordia University. <http://users.encs.concordia.ca/~dolat/Research-MPF-Facilities.html#PDPA>
- [14] M.C. Siebers, X.F. Walboomers, S.C.G. Leeuwenburgh, J.G.C. Wolke, J.A. Jansen. “Electrostatic spray deposition (ESD) of calcium phosphate coatings, an in vitro study with osteoblast-like cells”. *Biomaterials* 25. **2019** (2004)
- [15] T.B. Bini, S. Gao, T.Ch. Tan, Sh. Wang, A. Lim, L.B. Hai, S. Ramakrishna, Electrospun poly(L-lactide-co-glycolide) biodegradable polymer nanofibre tubes for peripheral nerve regeneration, *Nanotechnology* 15. **1459** (2004)
- [16] F. Yang, R. Murugan, S. Wang, S. Ramakrishna, Electrospinning of nano/micro scale poly(L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering, *Biomaterials* 26. **2603** (2005)
- [17] Z. Ma, M. Kotaki, T. Yong, W. He, S. Ramakrishna, “Surface engineering of electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibers towards development of a new material for blood vessel engineering”, *Biomaterials* 26. **2527** (2005)
- [18] Matthieu Lagouge website <http://matthieu.lagouge.free.fr/electstq/sphere.xhtml>

- [19] Envirologek website <http://www.envirologek.com/>
- [20] Bachalo, W. D. y Houser, M. J. "Spray drop size and velocity measurements using the Phase/Doppler Particle Analyzer." *Opt. Eng.* 23. **5** (1984)
- [21] Dambaru Bhatta, Sayantan Das y Daniel N. Riahi. "On Temporal Instability of Electrically Forced Axisymmetric Jets with Variable Applied Field and Nonzero Basic State Velocity." *Applications and Applied Mathematics: An International Journal*. Vol. 6. 11. **1767**. (2011)
- [22] Gilbert, W. *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure* (On the Magnet and Magnetic Bodies, and on That Great Magnet the Earth), London, Peter Short (1628)
- [23] Grimm, Ronald L. "2". *Fundamental Studies of the Mechanisms and Applications of Field-Induced Droplet Ionization Mass Spectrometry and Electrospray Mass Spectrometry* (Ph.D.). Caltech Library. Retrieved May 17, 2013. (2006)
- [24] Rayleigh, L. "On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses charged with Electricity". *Philosophical Magazine* 14: **184** (1882)
- [25] Gomez, A. y Tang, K. "Charge and fission of droplets in electrostatic sprays.". *Physics of Fluids* 6 (1): **404** (1994)
- [26] Zeleny, J. "The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces.". *Physical Review* 3 (2): **69**. (1914)
- [27] Zeleny, J. "Instability of electrified liquid surfaces.". *Physical Review* 10 (1). **1** (1917)
- [28] T. K. Nguyen, V.D. Nguyen, B. Seong, N. Hoang, J. Park , D. Byun. "Control and improvement of jet stability by monitoring liquid meniscus in electrospray and electrohydrodynamic jet". *Journal of Aerosol Science* 71. **29** (2014)
- [29] O.A. Hernández, Z.M. Arriero. Tesis doctoral: "Diseño y construcción de un stack de celdas de combustible tipo PEM". Universidad autónoma de Chapingo. **10** (2011)
- [30] S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P.L. Garcia-Ybarra, J.L. Castillo. "Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electrospray method". *Journal of Power Sources* 229. **179** (2013)