

Tesis para la obtención del Grado Académico de:
Doctor en Tecnología Química
En el campo de **Microfluídica**

Llenado capilar de microcanales y estructuras nanoporosas

Emanuel Elizalde

Director:
Dr. Raúl Urteaga
Co-Director:
Dr. Roberto R. Koropecski

Miembros del Jurado de la Tesis:
Dr. Emanuel Carrilho - Dr. Guillermo Osvaldo Artana - Dr. Jorge Román Torga

Instituto de Física del Litoral (UNL-CONICET)
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería Química

Febrero de 2017

#niunamenos

Agradecimientos

Al Cuchu^{*} le agradezco haberme conducido en el camino de la ciencia y la investigación, contagiándome siempre su entusiasmo y compañerismo. Con cada una de las cientos de charlas que tuvimos, mate de por medio, me formé en su *Philosophiæ naturalis* de la cuál me enorgullece ser el primer discípulo. Es de destacar que la misma se extiende con sorprendente autoconsistencia hasta los rincones fractales más recónditos del campo humano.

La formación aptitudinal que logré bajo su dirección queda soslayada frente a algunas de las actitudes que me enseñó y que se plasman en sus frases de cabecera. A modo de insuficiente homenaje detallo las siguientes:

- *Yo creo que todavía le podemos sacar pichones a esto.* Siempre se puede pensar un poco más en el problema y volver al otro día con una idea nueva que permita encontrar el orden del cosmos en el medio del caos. Me llevo de esto el entusiasmo por descubrir una solución.
- *Mejor que pensar es probar.* Hay que ser rápido, nuestro tiempo es finito. Para mi, con mi predilección por el detalle, es quizá una de las enseñanzas que más importantes me resultaron. Aprendí con ello a utilizar mesuradamente el F5.
- *Si querés que algo funcione, enchufalo.* A la hora de encarar un problema siempre resulta conveniente explorar las posibilidades más simples primero. Me sirvió para entender que inclusive los grandes cometen errores de principiantes.
- *Esto no nació ahí. o No hay duro que no se ablande.* Momento donde la dificultad del problema a resolver habilita la utilización de herramientas más contundentes. Aprendí a no tener miedo de la palabra kilovolt y que un laboratorio es antes que nada un lugar de experimentación y, por lo tanto, siempre debe estar habilitado al juego (y a otros vicios).
- *Voy a hacer algo bueno por tu doctorado, te voy a cebar unos mates.* Todo lo anterior se puede hacer cultivando la amistad, o al menos generando un ambiente de calidez y compañerismo para que las ideas se creen y maduren con libertad y confianza.

Me debo a mi mismo no haber aprendido de sus técnicas de asador. La vida da revancha.

Al Koro le agradezco su grandeza, la de haber confiado en uno pese a la adversidad y la de demostrar su enorme generosidad al abrir paraguas bajo los cuales la gente pueda trabajar bien, mérito que comparte con Roberto y Javier. Sin embargo, si tengo que

^{*}Al Dr. Raul Urteaga, el que debe darse lugar en su función

reparar en las frases de cabecera de Koro, dudo en transcribirlas. Tienden a ser un poco nefastas y se contradicen fuertemente con su actitud, especialmente aquellas referidas a la esclavitud de los becarios. Mi teoría personal es que en eso Koro actúa como caja de resonancia, repitiendo como un eco mensajes del pasado que deberían funcionar como advertencias para las nuevas generaciones, y encima te hacen matar de la risa. Supongo que dicha sabiduría proviene de la gastro-astronomía, es decir que es consecuencia de ser un hombre que mira a los cielos observando a esos objetos que están ahí desde mucho antes que nosotros. Admiro de él que hasta el día de hoy apunte su telescopio* en busca de mundos nuevos, literalmente.

A Claudio le tengo que agradecer tantas cosas que no se si las puedo detallar. En la diferencia es donde uno más aprende. Conocerlo me obligó a borrar prejuicios en una primera etapa y luego fue todo aprendizaje: cómo se explica la existencia de un devoto lector de La Nación que es capaz de reírse como loco repitiendo cada uno de los personajes de Capusotto, es realmente una singularidad del espacio social. En lo que hace a nuestro laburo juntos, la parte técnica se ve plasmada en los resultados, pero tengo que destacar que sin las habilidades comunicacionales y sociales de Claudio nada hubiese sido lo mismo. Aprendí que las formas son igual de importantes que los contenidos al momento de expandir el trabajo a personas con las cuales el tiempo no alcanza para establecer vínculos de forma profunda. La novedad para mí fue conocer a alguien que se preocupa hondamente por este arte de lo superficial, sin descuidar en ningún momento la profundidad de la búsqueda científica en la que estamos inmersos. Ni hablar de la elegancia y el buen gusto para vestir, que a decir verdad junto a Cuchu o a mí no constituye demasiado mérito. En todo caso la mirada de Claudio es superior, se saltea lo obvio, entiende la generalidad y lo que siempre me resultó fascinante es que lo hace de forma metodológica, te puede explicar con claridad porque piensa lo que piensa.

Cuando estaba de vacaciones recorriendo Colombia un mes antes de la defensa, me di cuenta que no quería volver. Hecho el duelo, me di cuenta que ese hermoso viaje junto a mi novia había empezado en mi imaginación al principio del doctorado cuando conocí a Pipe. Le quiero agradecer haber compartido conmigo ese primer año y haber sembrado en mí el cariño por su patria. Algo similar tengo que decir de Lili, aunque ella era de acá nomás, más santafecina que la humedad, fue importante durante esa primera etapa, la etapa INGAR. Ojalá la vida nos reúna nuevamente en torno a tres escritorios, cuando la trimponeta sea declarada deporte olímpico.

Luego vino una etapa de oscuridad, en un momento creo que fui el único doctorando en varios metros a la redonda. Fue una época nómada, no más de dos meses en la misma oficina. Y entonces así como el invierno prepara a la primavera, llegó la última etapa, la casablanca se llenó de luz y florecieron los becarios. Mi ganas de conocer Colombia crecieron con los masters Jorge N y Sindy, si venía tan buen material de aquellas tierras debía ser un lugar increíble. George, nunca cambies. Sin, sos lo más dulce que hay. Lo mismo tengo que decir de Adalberto, no tanto por lo dulce sino porque también es colombiano. Con él además compartí la arriesgada tarea de abrir una cátedra de Física. Gracias por la confianza y por todas las charlas. El homo tucumanensis Jorge C siempre dispuesto a robarnos, una sonrisa y a actuar como factor de coagulación social. Te queremos Caram, tus fotones cumplen $E_{Caram} > h\nu$. Si de romper prejuicios se trata, no se que tengo que decir de

*En realidad se apunta automáticamente

Pedro a ese sí que lo hicieron y rompieron el molde. El único capaz de absorber todos los fotones, incluso los de Jorge. Te banco loco, ya tu sabes. Mi mayor gentileza aquí va a ser no nombrarlas juntas a Luisa y a Luisi por primera vez en la historia del IFIS. Mi hermanastra de beca, Lu, nunca cambies, brillante y aguda, bicha. La habilidad predictiva de esta mujer es increíble creo que tiene la capacidad de percibir neutrinos que viajan hacia atrás en el tiempo o algo así. El homo patagonensis, eslabón misterioso encontrado en las tierras del viento, de reflexión profunda y nombre de ecuación. Compañero de celda, gracias por tu amistad Leo, por la pasta de dientes y las frutigram. Luisina la estrella del IFIS, la sensatez hecha persona, cada palabra es certera. Nos bendecís con tu sonrisa. Y si de contagiar alegría se trata, las que se llevan el premio son las dos flores de la casablanca Claudia y Pao. Gracias por ser mis amigos y compartir todo esto.

Si de amigos se trata, le quiero agradecer a la vida misma por cruzarme con Los Kanguros y todo el espectro de criaturas que se aglomeran alrededor (como mi bichín, el maxi) y que por esa cosa de la dinámica de grupos no se identifican con el nombre, o no están en el grupo de whasap. Es de destacar que justamente ese nombre nació cuando festejábamos en lo del Alan mi recibida de ingeniero, lo cual no prueba nada pero es divertido de mencionar. Aunque las cosas más divertidas son justamente las que no podemos mencionar. Gracias por ampliar mi mundo y mi conciencia.

Lo que el árbol tiene de florido vive de lo que tiene sepultado. Toda la etapa del doctorado tiene raíces en lo que pasó en la facultad y una persona clave allí fue Hugo Kofman. Gracias a él nos conocimos con Cuchu cuando yo entré a la cátedra de Física. Aunque de esto en principio él no tenga ningún mérito, estoy seguro que tanto Cuchu y yo terminamos ahí atraídos por los valores que Hugo transmite, los cuales son tristemente escasos y tontamente menospreciados en la Universidad. No por nada también pasaron por ahí personas del ambiente que quiero como el Marce de Greff o el Nico Lato. Con ellos, entre otros de una lista interminable, compartí esa experiencia maravillosa que fue para mí Martín Fierro, pieza clave en mi formación universitaria, la más importante a decir verdad. De cara al centenario de la reforma, en medio de la crisis mundial en la que vivimos y bajo la amenaza privatizante del gobierno de turno tenemos que usar cada espacio que podamos para valorizar y defender la gratuidad efectiva de nuestro sistema educativo. Gracias a esto un pibe hijo de laburantes, de un barrio común de Santa Fe que fue a una escuela “de negros“ abandonada del norte de la ciudad pudo formarse para llegar al máximo grado académico compartiendo sus aportes al conocimiento científico de la humanidad en revistas de primera línea internacional. Mis cariños más grandes para Yolanda y para Ale Gluzman quienes, como tantos otros docentes de “la Republica“, la 262, confían en el potencial de los estudiantes y no se dejan llevar por prejuicios y estigmas.

Y si de raíces se trata a mi familia le debo todos los agradecimientos. Que nadie se atreva a tocar a mi vieja porque mi vieja es lo más grande que hay. Mi mamá me crió siempre en libertad con tanto amor que no se puede creer y con la adversidad de haber perdido a mi viejo, del cual estoy seguro que mame el cariño por los números, la observación y la naturaleza. Sólo les reprocho que no me hallan llamado José cortando la tradición quizás milenaria de la familia. Si pienso en qué tienen que ver mis orígenes con este doctorado me remonto automáticamente a la anécdota de haber desarmado una licuadora a los tres años de edad, tornillo por tornillo, no a los martillazos. Cuando cualquier padre hubiese retado al hijo y se hubiese lamentado por la pérdida de la licuadora

(eran los 90), ellos alentaron mi curiosidad y se dejaron maravillados por mis incipientes habilidades (creo que de ahí en adelante mi pericia en el uso de herramientas fue siempre en declive). Sin mi hermana mayor la Meli repitiendo una y otra vez esta anécdota, o la de la mamadera voladora o la de sentarse en la heladera, o la de hablar con Gasalla, no tendría registro fehaciente de todas las veces que mi ser intentaba desarrollar soluciones alternativas a un problema. Ella y la Roci son mis dos pilares firmes con los que *cruzamos la noche* y nos abrimos camino en la vida hasta hoy y hacia el futuro. Dos palabras que me llevan a agradecerle a la Agu, mi amor, mi compañera, mi nueva familia, con la cuál afrontamos la vida juntos y vivimos esta etapa a la distancia, haciéndonos cargo de nuevos paradigmas y creciendo juntos todos los días.

Emanuel,

9 de octubre de 2017

Resumen

La microfluídica es la disciplina que trata sobre la manipulación de fluidos a escalas sub-milimétricas. Gracias a ella, en la última década, diversos campos de investigación han sido beneficiados gracias al perfeccionamiento de técnicas de diagnóstico y análisis. El fin último de la microfluídica es el desarrollo de dispositivos miniaturizados capaces de ejecutar análisis rutinarios en poco tiempo, con bajos volúmenes de muestra y a bajo costo. Para lograr este objetivo, se estudian los fenómenos básicos que ocurren a pequeña escala. En este sentido, la presente tesis se enfoca en aspectos fundamentales de la mecánica de fluidos asociados a esta disciplina.

La manipulación de fluidos se logra mediante dos vías, el transporte activo y el pasivo. Mientras el primero implica la utilización de bombas externas y suele ser utilizado en dispositivos complejos, el segundo hace uso del fenómeno de la capilaridad para impulsar los fluidos. El transporte pasivo brinda la posibilidad de crear dispositivos autónomos, portátiles, desechables y de bajo costo. El desarrollo de este tipo de tecnologías es el objetivo de la denominada microfluídica basada en papel.

En este trabajo de tesis se estudia el llenado capilar de estructuras porosas. La dinámica del movimiento de un líquido penetrando en un sustrato poroso queda determinada por la interacción de ambos. El enfoque adoptado consiste en utilizar dicha interacción con el objetivo de obtener información sobre una de las dos partes involucradas.

A fin de lograr resolver la interacción fluido-sustrato se plantea lo que denominamos el problema inverso del llenado capilar. El mismo consiste en identificar la geometría interna de un capilar a partir de los datos cinemáticos del llenado. Se realizó un análisis exhaustivo del problema y se propuso una solución rigurosa.

La posibilidad de identificar de forma no destructiva la geometría interna de nanocanales es de particular interés en la caracterización de matrices nanoporosas. En este sentido, la solución del problema inverso fue aplicada sobre los datos experimentales del llenado capilar de membranas de alumina porosa. El perfil longitudinal del radio interno de los nanoporos ($< 100 \text{ nm}$) se obtuvo con una resolución superior a la que se alcanza con técnicas de microscopía electrónica.

Por otro lado, en los dispositivos microfluídicos con transporte pasivo, el comportamiento del líquido yace pre-codificado en la geometría del dispositivo. En este contexto, el problema inverso del llenado capilar se puede redefinir en términos de un problema de diseño (dado un caudal deseado, qué geometría debe adoptarse). Se propuso un modelo generalizado para el flujo en canales planos de ancho variable y se resolvió el problema inverso a fin de obtener una ecuación para el diseño racional de los mismos. La propuesta fue validada experimentalmente utilizando microcanales tipo Hele-Shaw y dispositivos basados en papel.

Para un sustrato determinado, la velocidad de imbibición queda gobernada por la viscosidad del líquido. Este hecho es aprovechado por otros autores en el diseño de micro-viscosímetros basados en vidrio y silicio. La micro-viscosimetría basada en papel, por su parte, permitiría obtener dispositivos más económicos y robustos pero no ha sido desarrollada hasta ahora debido a la alta variabilidad que presenta el mojado de papel. En este trabajo de tesis, se desarrolló un protocolo experimental que mejora notablemente la predictibilidad del proceso. El viscosímetro basado en papel obtenido utilizando este procedimiento permite determinar bajas viscosidades ($< 5cP$) con menos de 1 % de error.

Dado que los dispositivos analíticos de microfluídica basada en papel operan generalmente con fluidos biológicos, resulta de interés estudiar la imbibición capilar de fluidos no-Newtonianos. En este trabajo de tesis se demostró que es posible realizar determinaciones de parámetros reológicos a partir de dicho fenómeno. Experimentalmente se demostró la factibilidad de implementar una reometría basada en papel para fluidos de baja viscosidad (1-100cP) a bajas velocidades de corte ($0,01-1 s^{-1}$). En particular, para fluidos ley de potencia se determinó el índice de comportamiento de flujo n con menos del 3 % de error.

Finalmente se presentan experimentos de flujo capilar con reservorio finito y se propone un modelo de dos tubos interconectados que justifica la propagación del frente de líquido que se observa experimentalmente luego de que el líquido en el reservorio se acaba. El ajuste de los datos con el modelo es excelente utilizando un parámetro libre. El mismo se puede utilizar para caracterizar al sustrato en términos de la dispersión de tamaño de poro.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	VI
1. Introducción	1
1.1. Llenado Capilar	1
1.2. Microfluídica	2
1.3. Microfluídica basada en papel	2
1.4. Optofluídica	3
1.5. Organización de la Tesis	4
2. Teoría General	6
2.1. Modelo de Lucas-Washburn	6
2.1.1. Derivación	8
2.1.2. Antecedentes y comentario histórico	10
2.1.3. Energía en el llenado capilar	10
2.2. Extensiones del Modelo de Lucas-Washburn	13
2.2.1. Geometrías no cilíndricas	13
2.2.2. Capilares de sección variable	14
2.2.3. Efectos inerciales	14
2.2.4. Ángulo de contacto dinámico	15
2.2.5. Modelo para medios porosos basado en la Ley de Darcy	15
2.2.6. Modelo difusivo para medios porosos	16
2.3. Interferometría en membranas nanoporosas	16
2.3.1. Interferometría en capa delgada	16
2.3.2. Teoría de medio efectivo para membranas nanoporosas	17
2.3.3. Cambio de propiedades ópticas durante el llenado capilar	18
2.4. Conclusiones	20
3. Experimental	21
3.1. Membranas nanoporosas de alúmina	22
3.1.1. Características	22
3.1.2. Fabricación	22
3.1.3. Reactor de anodizado	24
3.2. Dispositivo Optofluídico	25
3.2.1. Componentes	26

3.2.2. Procesamiento de la señal	30
3.3. Llenado capilar de cintas de papel	34
3.3.1. Muestras de Papel	34
3.3.2. Diseño de los dispositivos basados en papel	35
3.3.3. Configuración experimental	36
3.3.4. Procesamiento de imágenes	39
4. Problema inverso del llenado capilar	43
4.1. Introducción	43
4.2. Problema discreto	45
4.2.1. Ejemplo numérico	47
4.2.2. Árbol binario de soluciones	47
4.3. Problema continuo	49
4.3.1. Inversión	49
4.3.2. Inversión del tubo uniforme	50
4.3.3. Identificación de la solución correcta	51
4.4. Llenado en ambas direcciones	52
4.4.1. Ejemplo: soluciones al tubo de radio uniforme	53
4.4.2. Tratamiento numérico	54
4.5. Cambio de variables	55
4.5.1. Volumen	55
4.5.2. Área de pared	58
4.6. Solución alternativa	58
4.7. Conclusiones	59
5. Validación experimental del problema inverso	61
5.1. Microescala: tubo capilar de vidrio	61
5.1.1. Materiales y Métodos	61
5.1.2. Resultados y Discusión	65
5.2. Nanoescala: membranas de alúmina porosa	68
5.2.1. Materiales y Métodos	69
5.2.2. Resultados y Discusión	69
5.3. Conclusiones	72
6. Caracterización optofluídica de membranas de alúmina porosa	73
6.1. Caracterización del ensanchamiento de poro	73
6.1.1. Introducción	73
6.1.2. Materiales y Métodos	74
6.1.3. Modelado	75
6.1.4. Resultados	76
6.1.5. Discusión	78
6.1.6. Conclusiones	81
6.2. Control de la apertura de la capa barrera	81
6.2.1. Introducción	81
6.2.2. Experimental	83
6.2.3. Resultados	83

6.2.4. Conclusiones	89
7. Problema inverso aplicado al diseño de dispositivos microfluídicos	90
7.1. Introducción	91
7.2. Teoría	92
7.2.1. Modelado macroscopico	92
7.2.2. Calculo directo	94
7.2.3. Calculo inverso	95
7.3. Materiales y métodos	97
7.3.1. Materiales	97
7.3.2. Dispositivos basados en papel	97
7.3.3. Microcanales planos	99
7.3.4. Diseño experimental	99
7.4. Resultados	100
7.5. Discusión	102
7.5.1. Diseño basado en caudal, análisis de limitaciones	102
7.6. Conclusiones	104
8. Precisión en el llenado capilar de cintas de papel	105
8.1. Introducción	105
8.2. Materiales y Métodos	107
8.2.1. Materiales	107
8.2.2. Identificación de la direccionalidad del papel	108
8.2.3. Dispositivos basados en papel	109
8.2.4. Ciclos de mojado y secado	109
8.3. Resultados y discusión	110
8.3.1. Ciclos de mojado-secado	111
8.3.2. Flujo capilar preciso	113
8.4. Viscosimetría basada en papel	115
8.5. Conclusiones	116
9. Reometría basada en papel	118
9.1. Introducción	118
9.2. Teoría	119
9.2.1. Fluidos Ley de Potencia	120
9.2.2. Fluido Newtoniano Generalizado	122
9.3. Materiales y Métodos	123
9.4. Resultados y Discusión	123
9.5. Conclusiones	127
10. Modelo de tubos interconectados	128
10.1. Introducción	128
10.1.1. Dispersión del frente	129
10.1.2. Flujo con Reservorio Finito	131
10.2. Teoría	132
10.2.1. Reservorio infinito	132

10.2.2. Reservorio finito	135
10.2.3. Discusión teórica	136
10.3. Experimental	138
10.4. Resultados y Discusión	138
10.5. Conclusiones	141
Conclusiones	142
Trabajo Futuro	145
Apéndice A	147
Apéndice B	150
Apéndice C	152

Capítulo 1

Introducción

1.1. Llenado Capilar

La capilaridad es la capacidad de los líquidos de penetrar dentro de pequeños espacios sin la asistencia de fuerzas externas. El ejemplo por excelencia lo constituye el ascenso del agua dentro de un tubo capilar. En este caso, la fuerza de adhesión del agua con la superficie del interior del tubo es mayor que la del aire. Como resultado de esta interacción el líquido penetra dentro del tubo logrando vencer a la fuerza gravitatoria.

El estudio de la capilaridad se puede dividir en dos partes: estática y dinámica. En el caso estático el objetivo es predecir la altura máxima a la que asciende un líquido en un determinado sustrato. Esta altura quedará determinada por el balance entre la presión capilar y la presión hidrostática. En el caso dinámico el objetivo es describir el flujo del líquido a través del sustrato. Este flujo surge del balance entre la presión hidrostática, la resistencia viscosa y la presión capilar, la cual actúa como fuerza impulsora. De esta forma, el caso estático puede considerarse como el estado final del proceso dinámico.

En esta tesis denominamos llenado capilar al proceso dinámico por el cual un líquido penetra en un sustrato poroso impulsado por la capilaridad, oponiéndose a la resistencia viscosa y bajo una fuerza gravitatoria despreciable. En la bibliografía suelen utilizarse otros términos como sinónimos: mojado, imbibición capilar, penetración capilar o flujo impulsado por capilaridad. Otros dos términos suelen ser utilizados pero no resultan adecuados: flujo capilar y ascenso capilar. El primero es más general ya que se trata del flujo en conductos pequeños sin importar cuál es la fuerza impulsora. Por su parte, el ascenso capilar se limita al caso donde la fuerza gravitatoria es importante. Para una clasificación general de los procesos de transporte en medios porosos puede consultarse el excelente *review* de Van Brakel.^[1]

La dinámica del llenado capilar fue estudiada en forma analítica a principios del siglo XX por Lucas^[2] en 1918 y Washburn^[3] en 1921. Ambos trabajos, pero especialmente el segundo, se constituyeron como una referencia obligada en el tema y por ello a la ley de escala que describe al llenado capilar se la conoce como ecuación de Lucas-Washburn. Sin embargo, es necesario destacar que Bell y Cameron^[4] en 1906 describieron la imbibición capilar encontrando la misma ley de escala.

A principios de este siglo el interés por el llenado capilar renace impulsado principalmente por tres áreas de investigación donde estos fenómenos se reconocieron como

determinantes: la microfluídica, la extracción terciaria de petróleo y las aplicaciones espaciales. Si bien, esta tesis se desarrolla en el área de la microfluídica, los resultados obtenidos contribuyen al estudio fundamental del fenómeno de la capilaridad.

1.2. Microfluídica

La microfluídica es la ciencia y tecnología de sistemas que manipulan pequeñas cantidades de líquido (μl) utilizando canales de dimensiones sub-milimétricas.^[5] Su principal fin es el desarrollo de dispositivos miniaturizados capaces de desempeñar operaciones típicas de un laboratorio de análisis. Es por ello que a este tipo de tecnologías también se las denomina laboratorio en un chip o, en inglés, *lab-on-a-chip*.

La posibilidad de manipular pequeños volúmenes reduce el tiempo necesario para la síntesis o análisis de un producto. La cantidad de muestra, el costo en reactivos y el volumen de desechos químicos generados también se reduce. Los dispositivos compactos facilitan la paralelización de ensayos y permiten analizar muestras cerca de la demanda en lugar de enviarse a laboratorios centralizados. Los fenómenos físicos que tienen lugar exclusivamente a pequeña escala posibilitan el control de la concentración de moléculas en el espacio y en el tiempo. Esto reditúa en una mejora de la sensibilidad y la resolución de las operaciones de separación y detección de analitos.

El origen distante de la microfluídica reside en los métodos microanalíticos desarrollados en la década de 1970: cromatografía de fase gas (GPC), cromatografía líquida de alta presión (HPLC) y electroforesis capilar (CE). Sin embargo, no fue hasta la década de 1990 donde el avance en las técnicas de microfabricación desarrolladas por la industria electrónica posibilitaron incubar la idea de la miniaturización de un laboratorio.^[6] Para finales de esa década tres campos impulsaron el desarrollo del área: el análisis molecular, la biodefensa y la biología molecular. Durante la primer década de este siglo surgen revistas especializadas que rápidamente alcanzan alto impacto (*Lab on a Chip* de RCS, *Microfluidics and Nanofluidics* de Springer, entre otras) al mismo tiempo que crecen las publicaciones en revistas de ingeniería, química, biología y biomedicina.^[7] En 2006 la revista Nature publica un suplemento^[5] dedicado a los dispositivos *lab-on-a-chip* lo que supuso un despegue abrupto del área en lo que se refiere a investigación.

En continuidad con el desarrollo académico, la microfluídica constituye hoy en día un mercado consolidado. En 2013, el mercado de la microfluídica se estimó en US\$1.300 millones y se proyecta que crezca hasta US\$3.600-5.700 millones para 2018.^[8] Diversos autores concuerdan en que aún no se ha producido el verdadero despegue comercial y que el área aún se encuentra a la espera de una *killer application*, es decir una aplicación cuya implantación supone la definitiva asimilación por parte de los usuarios. Un excelente *review* que trata esta problemática lo constituye la referencia ^[8]

1.3. Microfluídica basada en papel

Los test de embarazo desarrollados en la década de 1970 constituyen el mejor ejemplo de lo que se denomina ensayos de flujo lateral (LFA, por su siglas en inglés *lateral flow assay*). Inspirados en esta tecnología, la microfluídica basada en papel tiene por objetivo

el desarrollo de dispositivos analíticos basados en papel (μ PAD, por su siglas en inglés *micro-paper analytical devices*) de muy bajo costo, robustos, portátiles, autónomos y fáciles de usar.^{[9][11]} Estos sistemas combinan las capacidades de la microfluídica tradicional con la simplicidad de los ensayos de flujo lateral. Los μ PAD pueden proveer análisis bioquímicos en menos tiempo y a menor costo que un ensayo tradicional y, a diferencia de la microfluídica tradicional, no requieren equipamiento adicional ya que la manipulación de los fluidos biológicos involucrados se realiza mediante capilaridad y evaporación.

En este sentido el papel como sustrato ofrece ciertas características que contrastan con otros materiales utilizados en microfluídica (vidrio, silicio, PDMS). El papel permite el flujo mediante la acción capilar con lo cual no se requieren medios externos. La gran relación área-volumen del papel mejora la sensibilidad y además permite que los reactivos sean almacenados en el dispositivo al ser depositados entre las fibras de celulosa. Los mejores papeles de laboratorio tienen un costo de aproximadamente US\$6 por m^2 con lo cual resulta imbatible frente al silicio o al vidrio. Además los μ PAD requieren procesos de fabricación más simples y escalables, los cuales derivan en muchos casos de la industria gráfica y por lo tanto no demandan las excluyentes condiciones de sala limpia que requieren los dispositivos tradicionales.

Desde el trabajo seminal de Martinez et al.^[12] en 2007, la investigación en microfluídica basada en papel avanzó en torno a los siguientes puntos:

- El desarrollo de nuevas técnicas de fabricación
- El desarrollo de nuevos componentes (válvulas, filtros, etc.).
- El desarrollo de nuevos ensayos.
- La mejora de las técnicas de lectura.

Sin embargo el estudio detallado del mojado capilar del papel no ha sido rigurosamente tratado en el contexto de este campo. En esta tesis el fenómeno es analizado teórica y experimentalmente a fin generar herramientas y nuevos conocimientos que permitan mejorar el diseño de los μ PAD y sugieran nuevas aplicaciones.

1.4. Optofluídica

La optofluídica se define como la tecnología que combina sinérgicamente a la óptica y a la microfluídica para desarrollar nuevas funcionalidades.^[13] La posibilidad de controlar fluidos dentro de pequeñas estructuras permite también la manipulación de propiedades ópticas. El avance en los sistemas microfluidicos puso a disposición un set de herramientas (válvulas, bombas, actuadores, etc.) que permite desarrollar sistemas ópticos reconfigurables (cristales fotónicos, microlentes, sensores, guías de onda). La miniaturización de los sistemas acerca indefectiblemente las dimensiones características de los dispositivos a las longitudes de onda utilizada, lo cual también redundo en nuevas posibilidades. Por otro lado, la óptica puede integrarse en los dispositivos con el fin de manipular o caracterizar al fluido. En todos los casos el objetivo es el desarrollo de dispositivos compactos y altamente integrados.

Como antecedente a esta tesis, dentro del grupo de trabajo, se desarrolló una técnica de caracterización optofluídica de membranas nanoporosas.^{[14][15]} La misma consiste en realizar una medida interferométrica durante el llenado capilar de la membranas con algún líquido. La penetración del fluido modifica la reflectancia de la membrana, lo cual permite determinar el cambio de índice de refracción de la misma en forma dinámica. Al tratarse de membranas nanoporosas, la dimensión característica de la microestructura es inferior a la longitud de onda del láser utilizado. Esto permite aplicar la teoría de medio efectivo a fin de inferir la dinámica con la cuál el líquido penetra en la estructura. La técnica fue aplicada exitosamente en la caracterización de membranas de silicio poroso nanoestructurado^[14] y en arreglos regulares de nanoporos en membranas de alumina.^[15]

En esta tesis, se optimizó la técnica optofluídica de caracterización de membranas. La misma constituye uno de los principales soportes experimentales sobre los cuales se estudia el llenado capilar.

1.5. Organización de la Tesis

El presente trabajo inicia con dos capítulos generales donde se presentan las bases teóricas y experimentales que atraviesan a toda la tesis. En el Capítulo [2](#) se desarrollan las bases teóricas del llenado capilar y se hace un repaso de la bibliografía asociada al tema. También se repasan los conceptos de óptica necesarios para trabajar con la técnica optofluídica. Por su parte, el Capítulo [3](#) trata sobre los métodos experimentales. Se explica el proceso de fabricación de membranas nanoporosas, la técnica optofluídica de caracterización de las mismas y el sistema para seguimiento de la dinámica de mojado de papel.

En los capítulos subsiguientes se desarrolla el cuerpo de la tesis donde se vuelca el conocimiento novedoso generado durante el trabajo de doctorado. Por tratarse de desarrollos teórico-experimentales, los capítulos tienden a seguir la estructura IMRD (introducción, métodos, resultados y discusión).

El punto de partida lo constituye el capítulo [4](#). Allí se estudia lo que se denomina el problema inverso del llenado capilar es decir, el problema de identificar el radio interno de un capilar de sección variable a partir de los datos dinámicos del llenado. Por otro lado, la validación experimental del problema inverso se presenta en el Capítulo [5](#). En la primer parte se realizan experimentos de llenado sobre un capilar de vidrio con sección variable. En este caso es posible contrastar el perfil de radio interno obtenido como solución al problema inverso con aquel obtenido a través de una medición directa. En la segunda parte se utiliza la técnica optofluídica para caracterizar el radio interno de los nanoporos de una membrana de alumina porosa. Este ejemplo muestra el potencial de resolver el problema inverso sobre los datos obtenidos con esta técnica, ya que al determinación directa requiere técnicas costosas que implican destruir la muestra.^[16]

En el Capítulo [6](#) se desarrollan dos métodos que asisten en la fabricación de las membranas de alumina porosa nanoestructurada. Uno permite el proceso de ensanchamiento de poro y el otro permite realizar un seguimiento en la apertura de los mismos.

El Capítulo [7](#) es un estudio teórico sobre la dinámica del llenado capilar de estructuras porosas con sección variable. En particular y dado que estos sistemas tienen especial aplicación en microfluídica, se estudian las posibilidades de aplicar el problema inverso a

estos sistemas. En este sentido, el problema inverso puede reformularse como un problema de diseño. Mientras que en el Capítulo 4 se pretende encontrar la geometría que origina la cinemática medida experimentalmente, en este capítulo se obtiene la geometría que genera un caudal deseado. Como corolario se demostró que diversos sistemas experimentales pueden ser descritos a partir de una única formulación matemática, sintetizando así varios trabajos encontrados en la bibliografía. La metodología de diseño y el modelo propuesto se valida experimentalmente sobre microcanales tipo Hele-Shaw y en cintas de papel de ancho variable.

En el Capítulo 8 se desarrolla una técnica experimental que permite mejorar la predictibilidad del llenado capilar de cintas de papel, lo cual resulta de sumo interés en microfluidica basada en papel. El método consiste en someter a una muestra a ciclos de mojado y secado bajo condiciones específicas. Registrando la dinámica del mojado en un ciclo se puede predecir la siguiente con gran exactitud logrando disminuir errores de medición en un orden de magnitud.

En el Capítulo 9 se toman los resultados obtenidos en los capítulos anteriores para desarrollar una técnica de determinación de viscosidad a partir del llenado capilar de papel. Se desarrolla una sección teórica donde se extienden los resultados del Capítulo 7 para el caso de un fluido no-newtoniano y se demuestra que la viscosidad puede ser medida a diferentes velocidades en un único ensayo, lo que permite obtener información reológica del fluido. Se realizan experimentos demostrando que el fenómeno capilar puede ser utilizado para realizar lecturas de viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos. Gracias a la metodología desarrollada en el Capítulo 8, los dispositivos propuestos en este capítulo son capaces de lograr mediciones con una exactitud nunca antes alcanzada en dispositivos basados en papel.

En los capítulos enumerados anteriormente se utiliza un abordaje macroscópico para modelar el flujo en papel. En el Capítulo 10 se propone un modelo simple para interpretar la compleja red de poros que conforma el papel. Este modelo permite capturar características del flujo capilar en medios porosos imposibles de predecir con un abordaje macroscópico. Por un lado, en el frente de avance del líquido existe una zona intermedia donde la fracción de llenado varía en forma continua desde saturado a seco. Por otro lado, al agotarse el líquido en el reservorio, el frente presenta una segunda fase de movimiento en la que sigue avanzando. Para explicar este comportamiento, se considera un modelo de medio poroso bidisperso el cual es validado experimentalmente. Con este sencillo modelo se pueden capturar correctamente los mecanismos involucrados en estas dos características.

Finalmente, en la última sección se presentan las conclusiones generales y las propuestas de trabajo a futuro.

Capítulo 2

Teoría General

En este capítulo se describen los fundamentos teóricos necesarios para describir la dinámica del llenado capilar dentro del marco teórico de la mecánica de fluidos. Adicionalmente, se exponen los fundamentos de interferometría de membranas nanoporosas los cuales constituyen la base teórica para el desarrollo de las técnicas optofluídicas descritas en capítulos posteriores.

2.1. Modelo de Lucas-Washburn

Como se mencionó en el capítulo introductorio, el objetivo del estudio dinámico del llenado capilar consiste en describir el flujo de un líquido penetrando en un tubo por acción de la fuerza capilar. La Fig. [2.1](#) muestra un esquema del llenado capilar de un tubo.

En el modelo de Lucas-Washburn, la dinámica del llenado capilar queda determinada por el balance entre la fuerza capilar y la fuerza viscosa. Mientras la fuerza capilar se produce en el frente del líquido, la fuerza viscosa es producida en el cuerpo del mismo. Esto surge como consecuencia de adoptar las siguientes hipótesis:

- Flujo laminar $Re < 1$.
- Fluido incompresible.
- Flujo axisimétrico y unidimensional.
- Fuerzas gravitatorias e inerciales despreciables.

A continuación se explicitan estas hipótesis dentro del marco de las ecuaciones de Navier-Stokes.

La ecuación de continuidad en coordenadas cilíndricas para flujo incompresible viene dada por:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial (u_\phi)}{\partial \phi} + \frac{\partial (u_z)}{\partial z} = 0 \quad (2.1)$$

Dado que el flujo es unidimensional, la ecuación de continuidad se reduce a la condición de flujo desarrollado $\partial u_z / \partial z = 0$. Por otro lado, la ecuación de Navier-Stokes para la

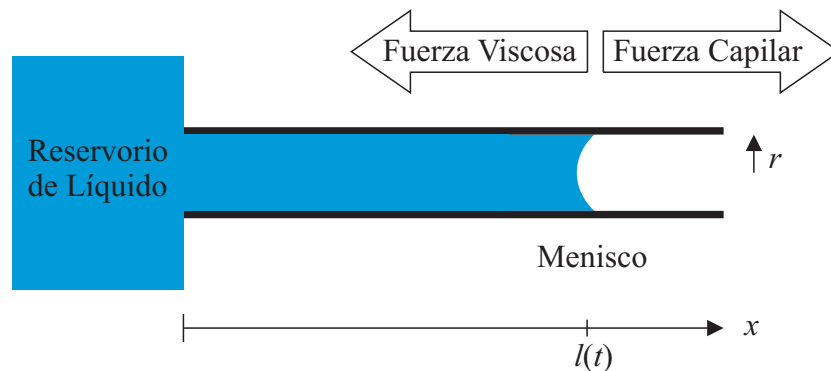


Figura 2.1: Esquema del llenado capilar de un tubo de radio r . Para un determinado tiempo t el menisco avanzó desde el reservorio en $x = 0$ hasta la posición $x = l$. Las flechas representan a las dos fuerzas consideradas en el modelo de Lucas-Washburn.

coordenada axial z en coordenadas cilíndricas y para flujo incompresible viene dada por:

$$\rho \left(\frac{\partial u_z}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{u_\phi}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \phi} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_z}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) + \rho g_z \quad (2.2)$$

Dada la hipótesis de fuerzas inerciales despreciables, el miembro de la izquierda puede ser cancelado, lo cual determina que el flujo sea cuasi estático. Análogamente, se puede cancelar el término gravitatorio de forma que las fuerzas hidroestáticas resultan despreciables. Además, dado que el flujo es axisimétrico y desarrollado, entonces $\partial u_z / \partial \phi = 0$ y $\partial u_z / \partial z = 0$. La ecuación de Navier-Stokes se reduce entonces a:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \right) \quad (2.3)$$

la resolución de esta ecuación diferencial conduce a la bien conocida ecuación de Poiseuille para flujo laminar viscoso en un tubo cilíndrico.

El modelo de Lucas-Washburn describe originalmente el llenado capilar de un tubo como el de la Fig. 2.1 de radio uniforme r con un líquido newtoniano de viscosidad μ y tensión superficial σ . Para un tiempo t , la distancia l recorrida por el frente de líquido viene dado por:

$$l^2 = \frac{\sigma \cos \theta}{2\mu} r t \quad (2.4)$$

donde θ es una variable denominada ángulo de contacto, la cuál caracteriza la interacción entre el líquido y la superficie interna del tubo.

La ecuación 2.4 puede ser reescrita para evidenciar que el llenado capilar cumple una ley de escala con la raíz del tiempo:

$$l = \sqrt{dt} \quad (2.5)$$

donde se define la constante de proporcionalidad $d = (\sigma \cos \theta / 2\mu)r$ (con unidades de m^2/s). Puede observarse que este resultado es análogo a los procesos difusivos y por lo tanto la constante d puede considerarse análoga a un coeficiente de difusividad del líquido en el tubo. Esta ley de escala ha demostrado ser muy robusta y se ha encontrado

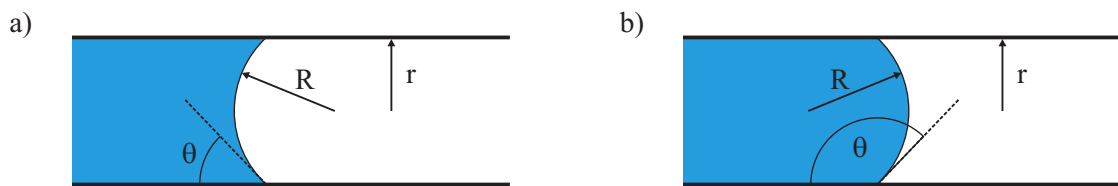


Figura 2.2: Esquema del menisco formado en un tubo capilar. La zona azul representa al líquido. r indica el radio del tubo y R el radio de curvatura del menisco. Se representan dos casos: a) El líquido moja a la pared, ángulo de contacto inferior a 90° b) El líquido no moja a la pared, ángulo de contacto mayor a 90°

experimentalmente que se verifica en la dinámica de imbibición de microcanales de diferentes geometrías y medios porosos como papel, lechos empacados, suelo, materiales de construcción y superficies microtexturadas.

Washburn denominó penetratividad del líquido al factor $(\sigma \cos \theta / 2\mu)$. Pese a no haber tenido aceptación en la bibliografía, esta propuesta merece ser tenida en cuenta a fin de diferenciar el rol del líquido y del tubo en determinar la velocidad de llenado capilar. Aquí es necesario marcar que la penetratividad, al contrario de lo indicado por Washburn, no es función únicamente del líquido. Esto se debe a la aparición del ángulo de contacto, el cual puede cambiar si se modifica la química superficial de la pared interna del tubo. Sin embargo, la definición de la penetratividad pone en evidencia que la misma es independiente de la geometría del tubo, la cual queda caracterizada por el radio r del mismo. Se demostrará a lo largo de la tesis que esta diferenciación tiene validez general inclusive para sistemas más complejos que un tubo de sección circular.

A continuación se presenta la derivación de la ecuación [2.4](#), se discute el papel de la energía en el proceso y se realizan algunos comentarios históricos sobre el trabajo original de Washburn.

2.1.1. Derivación

Ecuación de Young-Laplace

La presión capilar puede derivarse a partir de la ecuación de Young-Laplace,^{[17](#)} la cual modela el cambio de presión en una superficie que separa dos fluidos. En su forma general puede expresarse como:

$$\Delta P_C = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.6)$$

donde ΔP_C es la diferencia de presión entre los dos lados de la interfase, σ es la tensión superficial del líquido y R_1 y R_2 son los dos radios de curvatura perpendiculares de la superficie, que para un menisco esférico resultan iguales

En la fig. [2.2](#) se representa el frente de líquido dentro de un tubo capilar de radio interno r para el caso de un menisco cóncavo (fig. [2.2](#)-a) y uno convexo (fig. [2.2](#)-b). Dada la simetría radial, la superficie de este menisco es una porción de esfera con ambos radios

de curvatura iguales. La diferencia entre la presión del lado del aire y la presión del lado del líquido viene dada por:

$$\Delta P_C = P_{aire} - P_{liquido} = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.7)$$

donde R es el radio de la esfera que circunscribe al menisco.

El radio de curvatura R se relaciona con el radio del tubo a través del ángulo de contacto θ que se indica en la figura 2.2. De esta forma la presión capilar puede ser calculada según:

$$\Delta P_C = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (2.8)$$

Debe notarse que esta definición del ángulo de contacto implica que para un ángulo menor a 90° , ΔP_C sea positivo, mientras que para un ángulo mayor a 90° , ΔP_C sea negativo. Así en el caso del menisco cóncavo la presión del lado del líquido es menor que la presión del lado del aire y viceversa.

Flujo Poiseuille

La ley de Poiseuille describe la relación entre el caudal Q y la pérdida de carga ΔP para el flujo de un fluido Newtoniano de viscosidad μ a través de un tubo de radio r y largo L bajo la hipótesis de flujo laminar:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\mu L} \quad (2.9)$$

Una relación que resultará útil a lo largo de esta tesis es la analogía con un circuito eléctrico. Si el caudal se toma análogo a una intensidad de corriente y la pérdida de carga análogo a una diferencia de voltaje, puede definirse una resistencia dada por:

$$\frac{\Delta P}{Q} = \frac{8\mu L}{\pi r^4} \quad (2.10)$$

Ecuación de Lucas-Washburn

En la figura 2.3 se representa nuevamente el llenado capilar de un tubo de radio r , señalando ahora el valor de la presión. Como se mencionó anteriormente la dinámica de avance del frente de líquido es el resultado del balance entre la fuerza capilar y la fuerza viscosa. Reemplazando en la ec. 2.9 con la ec. 2.8 y considerando que el caudal Q puede ser expresado como $\pi r^2 dl/dt$, obtenemos la siguiente relación para la velocidad de avance del menisco:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\sigma \cos \theta r}{4\mu l} \quad (2.11)$$

al integrar esta ecuación diferencial con $l(0) = 0$ se obtiene la ecuación 2.4 que puede ser reescrita en su forma tradicional como:

$$l(t) = \sqrt{\frac{\sigma \cos \theta}{2\mu} r t} \quad (2.12)$$

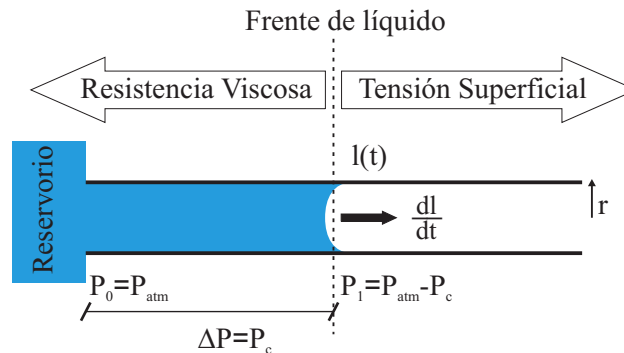


Figura 2.3: Esquema del llenado capilar de un tubo indicando las presiones.

2.1.2. Antecedentes y comentario histórico

La ecuación [2.12](#) es usualmente referenciada como la Ecuación de Lucas-Washburn por las contribuciones originales de Lucas en 1918^[2] y de Washburn en 1921.^[3] Sin embargo es necesario aclarar, como señala Reyssat,^[18] que Bell y Cameron en 1906 dedujeron que la distancia de penetración crece con la raíz del tiempo. Los autores pusieron a prueba esta predicción mediante experimentos con distintos tubos y líquidos encontrando buen acuerdo con la teoría. El trabajo de Bell y Cameron tienen un carácter empírico razón por la cual no profundizaron en la relación entre la velocidad de imbibición y los parámetros del sistema. El aporte de Lucas y Washburn consistió justamente en deducir la relación entre el factor de proporcionalidad y las propiedades del líquido y del tubo. Cabe destacar que ambos autores citan al trabajo de Bell y Cameron en sus respectivos artículos.

Edward W. Washburn tuvo una carrera prolífica realizando aportes significativos en áreas tan diversas como la destilación de petróleo, la ingeniería de cerámicos, la separación de agua pesada y la electroquímica. Su trabajo *The Dynamics of Capillary Flows* es la principal referencia del área del llenado capilar con aproximadamente 2.700 citas a la fecha. Curiosamente este trabajo no es destacado en su biografía de 1935. En dicho artículo, Washburn destaca que la dinámica del llenado capilar podía ser utilizada para medir con mucha precisión la tensión superficial de una solución si se conoce su viscosidad y se tiene caracterizado el tubo. En este sentido se destaca la continuidad que existe entre este artículo seminal y el presente trabajo de tesis.

2.1.3. Energía en el llenado capilar

A los que se aproximan por primera vez al fenómeno de la capilaridad debería sorprenderle el hecho de que un líquido se mueva sólo, sin fuerzas externas e inclusive en contra de la gravedad. ¿De dónde proviene la energía que mueve al líquido?

En las secciones previas la capilaridad se presenta desde el punto de vista de la mecánica de fluidos: una diferencia de presión impulsa al líquido a través de un canal que ofrece resistencia viscosa. En esta sección se aborda el tema del llenado capilar desde el punto de vista de la energía involucrada en el proceso. Este enfoque sirve para entender

por qué las principales características descritas por el modelo de Lucas-Washburn para un líquido penetrando en un tubo se hacen presentes en otros sistemas.

Cuando el área interna de un tubo de sección arbitraria con perímetro p se moja una distancia Δl , la superficie sufre un cambio de energía ΔE dado por:

$$\Delta E = [\gamma_{SL} - \gamma_{SG}]p\Delta l \quad (2.13)$$

donde γ_{SL} es la energía superficial de la superficie mojada (interfaz sólido-líquido) y γ_{SG} es la energía superficial de la superficie seca (interfaz sólido-gas). Desde este enfoque queda claro que para que el mojado ocurra espontáneamente se debe cumplir la condición $\gamma_{SL} < \gamma_{SG}$. La energía superficial perdida por la pared es ganada por el líquido, el cual a su vez la pierde en forma viscosa.

El intercambio de energía en el menisco puede ser interpretado como el trabajo de la fuerza capilar. Si esta fuerza se interpreta como el producto de la diferencia de presión ΔP_C y el área A de la sección, entonces el trabajo resulta $W = \Delta P_C A \Delta l$. Reemplazando ΔE con W en la Ec. 2.13 y reordenando se llega a:

$$\Delta P_C = [\gamma_{SG} - \gamma_{SL}] \frac{p}{A} \quad (2.14)$$

Para el caso de un tubo de sección circular, se reemplaza $p/A = 2/r$ en la ecuación 2.14:

$$\Delta P_C = \frac{2[\gamma_{SG} - \gamma_{SL}]}{r} \quad (2.15)$$

al comparar con al Ecuación de Laplace (Eq. 2.8) se observa una relación entre la diferencia de energías superficiales, la tensión superficial y el ángulo de contacto. A continuación se trata este tema.

Ángulo de contacto

La Figura 2.4 muestra el esquema de una gota de líquido sobre una superficie sólida. La línea de contacto, es decir el punto donde se encuentran las tres fases, llega a una situación de equilibrio cuando se cumple la Ecuación de Young:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2.16)$$

donde γ_{LG} es la energía superficial de la interfaz líquido-gas, que para el caso es igual a la tensión superficial σ del líquido. De esta forma se puede establecer que la Ec. 2.8 es un caso particular de la Ec. 2.14 cuando la superficie está en equilibrio y la sección es circular, por esta razón a la Ec. 2.8 también se la denomina ecuación de Young-Laplace. Se deduce entonces que el ángulo de contacto expresado en las Ec. 2.8 y 2.12 es el ángulo de contacto de equilibrio.

La Ec. 2.16 se cumple para una superficie sólida plana ideal y supone la existencia de un único valor para el ángulo de contacto de equilibrio. Si el ángulo de contacto que forma la gota fuera menor que el ángulo de equilibrio, entonces $\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta > \gamma_{SG}$ y la línea de contacto se contraería. En el caso contrario, un ángulo mayor al de equilibrio produciría la expansión de la línea de contacto.

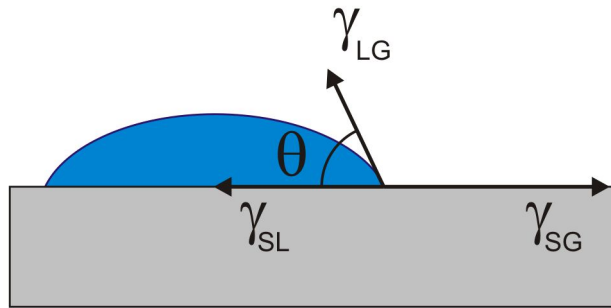


Figura 2.4: Esquema del balance de energía superficial en una gota de líquido sobre una superficie.

En superficies reales se observa que la gota puede existir en forma estable en cierto rango de ángulos de contacto. La línea de contacto avanza sólo cuando θ supera un valor denominado ángulo de contacto de avance θ_A . Análogamente, la línea de contacto retrocede cuando θ es inferior a un ángulo de contacto de retroceso θ_R .

Otros casos que no quedan contemplados en la Ec. 2.16 son el del mojado perfecto y el mojado nulo. El primero se da cuando $\gamma_{SG} > \gamma_{SL} + \gamma_{LG}$, de modo que no importa el valor de θ la línea de contacto es siempre impulsada a avanzar. Por otro lado cuando $\gamma_{SL} > \gamma_{SG} + \gamma_{LG}$ la línea de contacto ni siquiera puede ser formada. Este es el caso en el que se produce el fenómeno conocido como superhidrofobicidad (para el caso del agua).

La discusión sobre el ángulo de contacto escapa de los objetivos del presente trabajo de tesis, sin embargo resulta necesaria para comprender el rol de esta variable en el proceso de llenado capilar. En particular se destaca que la fuerza capilar no sólo es producto de la tensión superficial del líquido sino también de cómo este interacciona con la superficie del tubo capilar.

Pared pre-mojada

Un caso particular del llenado capilar consiste en tener la pared del tubo cubierta con una película delgada de líquido. Esta configuración es la realmente utilizada en los experimentos de los trabajos mencionados previamente. Washburn, por ejemplo, colocaba una manguera de aire comprimido al final del tubo capilar. Una vez producido el llenado, un pulso de aire vaciaba el tubo y el experimento de llenado se repetía.

Bajo la condición de pared pre-mojada, la energía interfacial entre la pared y el aire es igual a la tensión superficial del líquido ($\gamma_{SG} = \sigma$). Por otro lado la energía interfacial entre la pared mojada y el líquido es nula ($\gamma_{SL} = 0$) debido a que se trata de la misma sustancia. Así, la Ecuación de Young (Ec. 2.16) toma la forma:

$$\sigma = 0 + \sigma \cos \theta \quad (2.17)$$

lo que deja en evidencia que el ángulo de contacto bajo estas condiciones experimentales es nulo. La fuerza capilar para el caso de una pared pre-mojada no responde al ángulo de contacto, dependiendo sólo de la tensión superficial.

Washburn menciona que la discrepancia entre las velocidades encontradas cuando la pared se encuentra seca o pre-mojada disminuye con el radio del tubo. Este hecho sugiere que en tubos de menor radio la condensación puede ser la responsable de ir mojando la pared antes de la llegada del menisco.

2.2. Extensiones del Modelo de Lucas-Washburn

A lo largo del último siglo se han estudiado modificaciones al modelo de Lucas-Washburn incorporando variaciones y extensiones. El objetivo de esta sección es presentar algunas de las modificaciones más relevantes en lo que respecta al presente trabajo de tesis.

2.2.1. Geometrías no cilíndricas

El llenado capilar de tubos cilíndricos constituye un caso interesante desde el punto de vista analítico, pero no necesariamente desde una perspectiva tecnológica dado que en los procesos estándar de microfabricación los microcanales obtenidos tienen sección rectangular, semielíptica o trapezoidal. Otro tipo de geometría de interés por su fácil fabricación son los canales planos, también denominados celdas de Hele-Shaw. Estos canales se obtienen mediante la unión de dos placas separadas a una pequeña distancia, por lo tanto pueden considerarse como un caso particular de los canales rectangulares, donde la relación de aspecto es muy grande.

La posibilidad de modelar con éxito el flujo en estos canales radica en describir correctamente la pérdida viscosa por un lado y la presión capilar por el otro. En este sentido, la resistencia hidráulica o pérdida viscosa en tubos de sección arbitraria es tratado en libros de texto bajo la aproximación de diámetro hidráulico.^[20] Sin embargo, en régimen laminar esta resistencia es susceptible de ser calculada resolviendo analíticamente las ecuaciones de Navier-Stokes para la sección en particular.^[21] Por otra parte la presión capilar para una sección arbitraria puede ser estimada mediante la Ec. 2.14. Bajo estas idealizaciones puede concluirse que, sin importar cuál es la geometría de la sección, el llenado capilar siempre cumple la ley de escala $l \propto \sqrt{t}$.

Una buena estimación del llenado de canales rectangulares es la realizada por Ichikawa et al.^[22] Sin embargo existe evidencia experimental de que el líquido puede viajar más rápidamente por las esquinas de un canal rectangular^[23] formando regiones líquidas que se adelantan al menisco principal. En una esquina ideal el menisco no puede formar una superficie estable.^[24] Este fenómeno dio origen a estudios más profundos sobre el tema tanto teóricos^[25] como experimentales.^{[26][27]} La importancia de este fenómeno implica que en microcanales pueden llegar a encontrarse desviaciones de la ley de escala. Por ejemplo, según Weislogel^[28] el frente de líquido puede avanzar como $l \propto t^{1/3}$

Otro conjunto de geometrías son las que se denominan abiertas como por ejemplo: canales rectangulares abiertos^[29] (sin techo), canales con forma de V obtenidos por ablación^{[30][31]} o canales suspendidos^[32] (sin piso ni techo).

Recientemente se ha publicado un trabajo que analiza de forma generalizada el llenado de geometrías no cilíndricas.^[33]

2.2.2. Capilares de sección variable

El llenado tubos capilares de sección circular variable fue estudiado originalmente por Mc Lean en 1933.^[34] En 2008, Reyssat^[18] reexaminó el problema con mayor formalidad matemática y lo resolvió para algunos casos particulares. En un tubo de radio variable $r(x)$ la posición del menisco $l(t)$ avanza a una velocidad dada por:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\sigma \cos \theta}{4\mu r(l)^3 \int_0^l r(x)^{-4} dx} \quad (2.18)$$

El modelo de Reyssat se basa en exactamente las mismas hipótesis que el modelo de Washburn con excepción justamente de que el radio no es uniforme. Para derivar la Ec. [2.18](#) se puede partir de la resistencia hidráulica definida en la Ec. [2.10](#). Para una sección del tubo de ancho diferencial dx , la caída diferencial de presión producida por el flujo a lo largo de esa sección viene dada por:

$$\frac{dP}{Q} = \frac{8\mu dx}{\pi r(x)^4} \quad (2.19)$$

Si se integra esta expresión entre $x = 0$ y $x = l$, se puede calcular la diferencia de presión entre el reservorio y el menisco:

$$\frac{\Delta P}{Q} = \frac{8\mu}{\pi} \int_0^l r(x)^{-4} dx \quad (2.20)$$

Reemplazando ΔP con la Ec. [2.8](#) con $r = r(l)$ y $Q = \pi r(l)^2 dl/dt$ se obtiene:

$$\frac{2\sigma \cos \theta}{r(l)} \frac{1}{\pi r(l)^2 dl/dt} = \frac{8\mu}{\pi} \int_0^l r(x)^{-4} dx \quad (2.21)$$

cancelando π y reordenando se llega a la Ec. [2.18](#).

Nótese que la dinámica obtenida escapa de la ley de escala de la Eq. [2.5](#) es decir no obedece necesariamente que $l \propto \sqrt{t}$. En este trabajo se presupone que las variaciones del radio son lo suficientemente suaves para despreciar los componentes no axiales, es decir que supone un flujo 1D para calcular la pérdida de carga. El caso donde las variaciones de la sección no son suaves fue estudiado por Liou en 2009,^[35] su modelo considera los efectos inerciales del cambio de sección y los componentes de flujo 2D en el cálculo de la pérdida viscosa.

El problema inverso del llenado capilar planteado en el Capítulo [4](#) consiste en invertir la ecuación [2.18](#) a fin de encontrar la función $r(x)$ a partir de los datos experimentales $l(t)$.

El trabajo de Reyssat también analiza canales tipo Hele-Shaw donde la distancia entre piso y techo varia a lo largo del eje de llenado. El caso contrario, es decir canales planos con altura constante pero ancho variable no fue analizado previamente en forma generalizada y es objeto de estudio del Capítulo [7](#).

2.2.3. Efectos inerciales

La Ecuación de Lucas-Washburn predice una velocidad infinita al inicio del llenado, la cual claramente no tiene sentido físico tal como lo alertara Bosanquet.^[36] Quéré^[37] estudió

analítica y experimentalmente esta fase inicial del llenado capilar utilizando líquidos de baja viscosidad (etanol y éter) poniendo en evidencia que durante esta fase la inercia juega un rol preponderante. Para tiempos cortos, la dinámica del proceso puede ser entendida como la conversión de la energía capilar en energía cinética de una masa creciente de líquido que se acelera desde el reposo hasta una velocidad constante.

Stange et al.^[38] estudiaron el llenado capilar de tubos de radios grandes (4 a 70 mm) bajo condiciones de microgravedad. Estas condiciones experimentales permiten una resolución temporal mayor lo que les permite a los autores corroborar tres regímenes. El primer régimen es parabólico $l \propto t^2$, el segundo es lineal y coincide con el de Quéré $l \propto t$ y el tercero es el de Lucas-Washburn $l \propto \sqrt{t}$. A partir del análisis dimensional, se puede estimar un tiempo de transición entre el régimen inercial y el viscoso dado por $\tau = \rho r^2 / 4\mu$. Para agua y un tubo de 100 μm de diámetro este tiempo es del orden de 0,6 ms. Esta estimación permite concluir el amplio rango de validéz del modelo de Lucas-Washburn.

2.2.4. Ángulo de contacto dinámico

Como se explicó previamente, el modelo de Lucas-Washburn supone un ángulo de contacto estático. Diversos trabajos estudiaron la influencia de un ángulo de contacto dinámico durante el llenado capilar.^[39-41] Debido a que la superficie de la pared tiene un movimiento relativo al menisco, el ángulo de contacto de equilibrio no puede alcanzarse cuando la velocidad del menisco es muy alta. En lo que respecta a este trabajo de tesis la problemática del ángulo de contacto dinámico será ignorada debido a que, al igual que la inercia, sus efectos sólo tienen lugar a altas velocidades.

2.2.5. Modelo para medios porosos basado en la Ley de Darcy

El llenado capilar de un medio poroso es modelado usualmente a partir del llenado de un tubo simple con un radio efectivo. Este enfoque, propuesto originalmente por Washburn, reduce la complejidad de un medio poroso real a un manojito de tubos paralelos. Pese a sus limitaciones, el modelo de tubos simples se encuentra ampliamente difundido en la bibliografía. En esta sección se presenta una derivación alternativa que parte de la Ley de Darcy para llegar a la misma ley de escala de la Ec. 2.5.

La Ley de Darcy, que es en realidad una ecuación constitutiva derivada empíricamente, relaciona el caudal de flujo Q a través de un medio poroso con la pérdida de carga o gradiente de presión ∇P . En su forma usual se expresa de la siguiente manera:

$$Q = -\frac{kA}{\mu} \nabla P \quad (2.22)$$

donde A es la sección transversal del medio, μ es la viscosidad del líquido y k es la permeabilidad del medio poroso. Suponiendo un gradiente uniforme y teniendo en cuenta que $Q = Adl/dt$, al integrar entre $x = 0$ y $x = l$ se obtiene:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{k}{\mu} \frac{\Delta P}{l} \quad (2.23)$$

Suponiendo que la presión capilar es uniforme en cualquier posición donde se encuentre el frente de líquido, la ecuación anterior puede integrarse con $l(0) = 0$ para obtener:

$$l = \sqrt{\frac{2k\Delta P}{\mu}t} \quad (2.24)$$

que, como se adelantó, presenta la misma ley de escala que la Eq. 2.5.

Vale la pena aclarar que en el trabajo seminal de Bell y Cameron⁴ se propone una ecuación empírica para el llenado de medios porosos de la siguiente manera:

$$l^n = Kt \quad (2.25)$$

donde esta ecuación en ley de potencia toma la forma de la Ecuación de Lucas-Washburn cuando el exponente $n = 2$ y la constante $K = r\sigma \cos\theta/2\mu$. Los autores encontraron experimentalmente que el mojado de papel secante y de muestras de suelos presentaban exponentes mayores a los predichos por el modelo de Lucas-Washburn ($n > 2$). Sin embargo, fenómenos como la evaporación en el caso de papel o la compactación del medio poroso en el caso de las muestras de suelo pueden producir esta desviación si no se tienen en consideración.

2.2.6. Modelo difusivo para medios porosos

Ruoff et al.⁴² en 1959 plantearon un enfoque completamente distinto al de Lucas-Washburn para estudiar el flujo de solventes en cromatografía de película delgada. En un medio poroso real, el llenado cerca del frente de líquido es parcial. En otras palabras existe un perfil de saturación del medio que puede ser interpretado como un gradiente de concentración de líquido. Basandose en este hecho, los autores proponen un tratamiento análogo al de la difusión de una especie química. Aplicando la ley de Fick logran hallar un coeficiente de difusión que es función del grado de saturación. Este modelo presenta la ventaja de que podría ser utilizado de forma general para describir algunos aspectos del llenado capilar que no pueden ser descritos con el modelo simple presentado en la sección anterior. Entre estos aspectos se destacan la saturación parcial del medio poroso y el flujo con reservorio finito, ambos puntos serán abordados en el Capítulo 10.

2.3. Interferometría en membranas nanoporosas

En esta sección se desarrollan los fundamentos teóricos que dan sustento a las técnicas interferométricas utilizadas para el estudio del llenado capilar de membranas nanoporosas. El modelo y las simplificaciones propuestas en esta sección fueron validados en dos trabajos previos elaborados dentro del grupo de trabajo.¹⁴¹⁵ En los siguientes capítulos se exponen las innovaciones realizadas sobre esta técnica durante el presente trabajo de tesis.

2.3.1. Interferometría en capa delgada

La intensidad de luz reflejada por una membrana puede ser calculada resolviendo las ecuaciones de Maxwell en los diferentes medios teniendo en cuenta las condiciones de

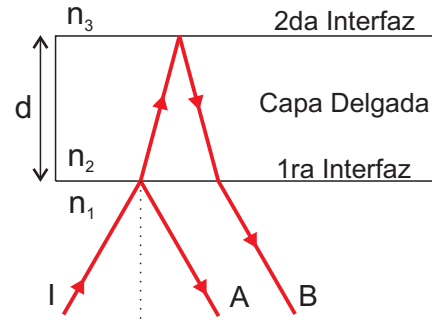


Figura 2.5: Esquema de interferencia en una película delgada de espesor d . Por claridad, el haz incidente se representa con cierto ángulo de incidencia, pese a que en el modelo se considera la incidencia normal.

borde apropiadas en las interfases. En la aproximación de película delgada la solución es particularmente sencilla y se puede encontrar en libros de texto específicos.^[43] En la fig. 2.5 se representa una membrana de espesor d iluminada por un haz incidente I de longitud de onda λ . En la figura el haz se presenta con cierto ángulo de incidencia por claridad en la representación, sin embargo en el modelo se trabaja con incidencia normal. La intensidad reflejada depende de la contribución de los haces reflejados en ambas interfaces (haces A y B). A su vez, la reflectancia en cada interfaz depende de los índices de refracción de los dos medios involucrados (n_i y n_{i+1}) y puede ser calculada para incidencia normal según:

$$R = \frac{(n_i - n_{i+1})^2}{(n_i + n_{i+1})^2} \quad (2.26)$$

La interferencia entre estos dos haces será constructiva cuando la diferencia de fase $\Delta\phi$ entre ambos sea múltiplo de 2π y será destructiva cuando $\Delta\phi$ sea un múltiplo impar de π . Generalmente, se cumplirá que $n_1 < n_2$ y $n_3 < n_2$, con lo cual teniendo en cuenta el cambio de fase en la primera interfaz, el cambio total de fase será

$$\Delta\phi = \pi + 4\pi \frac{e_0}{\lambda} \quad (2.27)$$

donde e_0 es el espesor óptico de la membrana. Para el caso simple de una membrana uniforme de índice de refracción n y bajo incidencia normal, el espesor óptico se calcula como $e_0 = nd$. Por lo tanto en estas condiciones, la reflectancia alcanzará un extremo (máximo o mínimo) cada vez que e_0 sea múltiplo de $\lambda/4$.

2.3.2. Teoría de medio efectivo para membranas nanoporosas

Las membranas porosas pueden ser consideradas como materiales compuestos consistentes en una matriz del material principal (alumina, silicio, etc.) con inclusiones de aire. Cuando los tamaños característicos de la estructura son menores a la longitud de onda utilizada en los experimentos se alcanza lo que se conoce como el límite de longitud de

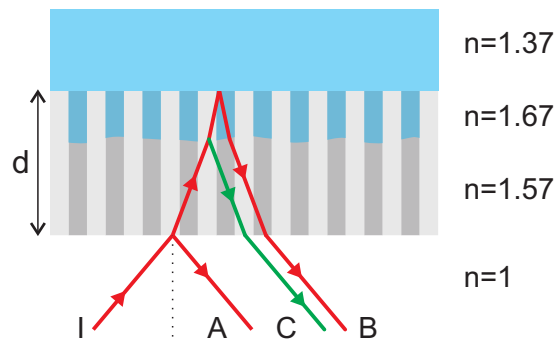


Figura 2.6: Esquema de interferencia durante el llenado capilar de una membrana porosa. A la derecha se indican valores del índice de refracción para las condiciones experimentales típicas: líquido (alcohol isopropílico), membrana de alúmina mojada, membrana de alúmina seca y aire. Los haces A y B son los haces reflejados en las interfaces fijas mientras que el C es el reflejado en la interfaz móvil. En el modelo propuesto la intensidad del haz C es despreciable debido a la irregularidad del frente y por lo tanto sólo se considera la interferencia entre los haces A y B.

onda larga. En este caso, una teoría de medio efectivo puede ser utilizada para describir las propiedades ópticas del *composite*. Bajo este supuesto el material puede considerarse un material homogéneo con propiedades que surgen como un valor intermedio de las propiedades de los componentes. En general el promediado de las funciones dieléctricas de los componentes individuales no es trivial, ya que depende de la topología de la estructura y sólo en algunos casos tiene solución analítica.^[44] Pese a ello, una aproximación de primer orden puede resultar satisfactoria en muchos casos. La misma consiste en obtener las propiedades del medio efectivo como un promedio volumétrico de las propiedades de los componentes. En particular, en el contexto de la presente tesis, resulta de interés obtener el índice de refracción efectivo n_{ef} de una membrana nanoporosa de alúmina. Siendo n_i y f_i el índice de refracción y la fracción volumétrica del componente i -ésimo, n_{ef} puede calcularse a partir de:

$$n_{ef} = \sum f_i n_i \quad (2.28)$$

en particular para una membrana de porosidad p , el índice de refracción efectivo viene dado por:

$$n_{ef} = (1 - p)n + p \quad (2.29)$$

Vale la pena aclarar que esta relación es sólo una aproximación, la cual es válida para fracciones de volumen pequeñas o índices de refracción parecidos.^[45]

2.3.3. Cambio de propiedades ópticas durante el llenado capilar

En la fig. 2.6 se encuentra representada la interferencia en una membrana porosa durante el llenado capilar con un líquido. En este caso la intensidad reflejada depende en principio de la contribución de los haces reflejados en tres interfaces: aire-membrana seca

(A), membrana mojada-líquido (B) y aire-líquido (C). En el caso particular de la interfaz móvil (C) la superficie no está perfectamente definida debido a las pequeñas diferencias entre los distintos canales. Bajo estas condiciones la interfaz está poco definida y por lo tanto la transición membrana seca-membrana mojada es suave y la reflectancia es baja. A modo de ejemplo cuando esta capa de transición es tan sólo del orden de $\lambda/2$ la reflectancia puede ser tan baja como 10^{-4} .^[45] De esta manera la intensidad reflejada por la membrana durante la imbibición puede ser determinada por la interferencia de los haces reflejados en las dos interfaces fijas: aire-alúmina (A) seca y alúmina mojada-líquido (B).

Durante el llenado capilar la reflectancia de la membrana oscilará entre máximos y mínimos de interferencia en la medida que el líquido que ingresa modifica el índice de refracción efectivo de la membrana y por lo tanto el cambio de fase entre los haces A y B. Los máximos y mínimos pueden ser calculados a partir de la Ec. 2.27 considerando que el espesor óptico en incidencia normal puede ser calculado según:

$$e_0 = \int_0^d n_{ef}(x) dx \quad (2.30)$$

donde x es la dirección de llenado. A medida que el aire es reemplazado por el líquido, $n_{ef}(x)$ crece, de modo que la reflectancia alcanza un extremo cada vez que e_0 es múltiplo de $\lambda/4$.

Utilizando la aproximación de medio efectivo de la Ec. 2.28 denominando a los componentes $i = 1$ alumina, $i = 2$ líquido y $i = 3$ aire, el espesor óptico puede calcularse a partir de las fracciones volumétricas según:

$$e_0(l) = n_1 \int_0^d (1 - p(x)) dx + n_2 \int_0^l p(x) dx + n_3 \int_l^d p(x) dx \quad (2.31)$$

donde l es la posición del frente de líquido y $p(x)$ es la porosidad de la membrana a una determinada posición x .

A continuación definimos la fracción de llenado de los poros según:

$$f(l) = \frac{\int_0^l p(x) dx}{\int_0^d p(x) dx} \quad (2.32)$$

la cual puede ser relacionada a través de la Ec. 2.31 con e_0 según:

$$f(l) = \frac{e_0(l) - e_0(0)}{e_0(d) - e_0(0)} \quad (2.33)$$

lo cual demuestra que, bajo las hipótesis planteadas, el espesor óptico puede ser utilizado para estimar la fracción de llenado de las membranas durante el llenado capilar. Sin embargo experimentalmente no se accede directamente a e_0 , en su lugar lo que se puede determinar es la cantidad de extremos (máximos y mínimos) de interferencia que se producen durante el llenado. Se define la variable k que representa al número de extremos:

$$k = e_0(l) \frac{4}{\lambda} \quad (2.34)$$

esta variable, que sí es accesible experimentalmente, puede ser relacionada con la fracción de llenado de la membrana según:

$$f(l) = \frac{k - k_0}{N - k_0} \quad (2.35)$$

donde N es el número total de extremos y k_0 una fracción de volumen previo a la aparición del primer extremo. Con esto se demuestra que el volumen de líquido dentro de los poros de la membrana puede ser estimado experimentalmente determinando el número de extremos de interferencia que aparecen durante el llenado capilar de las membranas.

2.4. Conclusiones

A lo largo del presente capítulo se presentaron las bases teóricas del llenado capilar. Con eje en el modelo de Lucas-Washburn, se recorrió la principal bibliografía referida al fenómeno a fin de acotar el campo de acción del presente trabajo de tesis. En la última sección se presentaron los fundamentos ópticos de la técnica optofluídica diseñada para el seguimiento del llenado capilar en membranas nanoporosas.

Como corolario se destaca que la velocidad del llenado capilar puede interpretarse como el producto de dos factores: uno que viene determinado por la química del sistema fluido-sustrato y otro que viene determinado por la geometría del sustrato.

El estudio del fenómeno puede utilizarse para caracterizar uno de estos dos factores si se conoce el otro con precisión. A lo largo de la tesis se demostrará que esta idea es válida para diferentes sistemas y se utilizará como idea rectora detrás de las aplicaciones propuestas a lo largo de toda la tesis.

Capítulo 3

Experimental

En este capítulo se describen los dispositivos y las técnicas experimentales utilizadas durante el desarrollo de la tesis. Los experimentos pueden dividirse en dos grupos según sean de micro o nano escala. Los primeros contemplan el llenado capilar de cintas de papel, microcanales planos y tubos capilares. El segundo grupo está compuesto principalmente por el seguimiento optofluídico del llenado capilar de membranas de alúmina nanoporosa ordenada.

En la primer sección se expone la técnica de fabricación de estas membranas y sus principales características. Las siguientes secciones se dedican a la descripción del equipo optofluídico y la forma de procesar la señal de reflectancia a fin de obtener información sobre la dinámica del llenado capilar. Las últimas dos secciones se dedican a la configuración experimental diseñada para el seguimiento del llenado capilar de cintas de papel y el procesamiento de imágenes que permite obtener la posición del frente de líquido en función del tiempo.

Los resultados obtenidos tienen una calidad que no podría haber sido alcanzada sin las innovaciones experimentales que se presentan en este capítulo. Durante el trabajo de tesis se puso a punto la técnica de fabricación de membranas, se realizó un replanteo total del equipo optofluídico y se desarrolló desde cero el sistema de seguimiento del llenado capilar de papel. Mientras que el primero se basó en la información disponible en la bibliografía, los dos segundos constituyen aportes originales.

La principal innovación sobre el equipo optofluídico realizada durante el presente trabajo de tesis consiste en utilizar un sistema óptico directo en reemplazo del sistema de fibras ópticas utilizado en los trabajos precedentes.^{[14][15]} Se incorporó una placa de adquisición de mayor velocidad y se escribieron los programas que permiten controlarla. También se escribieron los códigos que realizan el procesamiento de datos, los cuales convierten la señal de reflectancia en una curva de llenado.

En cuanto al llenado de papel, la principal innovación consiste en la incorporación de una cinta doble faz hidrofóbica para mantener fijo el papel y delimitar el área de entrada del líquido. La implementación de retroiluminación led resultó efectiva y permite prescindir del uso de colorantes. Todo esto sumado a los códigos que realizan automáticamente el procesamiento de imágenes permite obtener curvas de llenado con una precisión superior a las que frecuentemente se encuentran en la bibliografía.

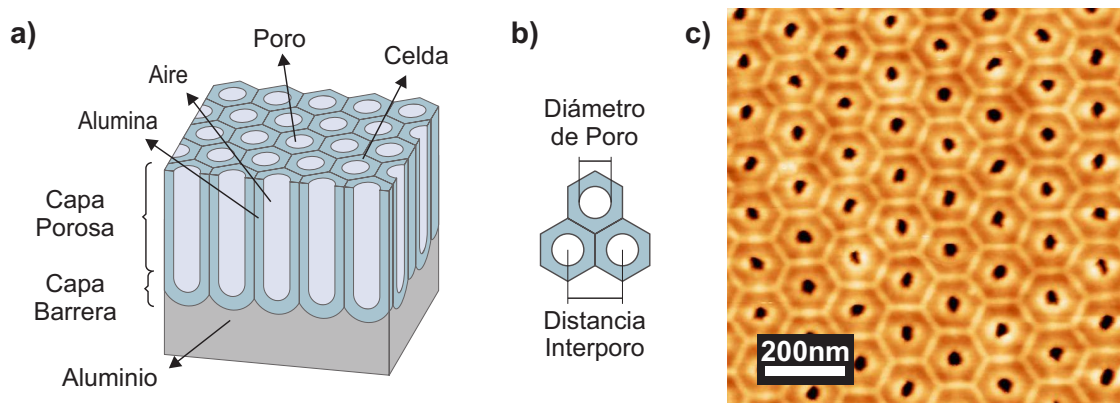


Figura 3.1: (a) Esquema de una membrana de alúmina indicando la nomenclatura de sus partes. (b) Fotografía AFM de la superficie superior de una membrana típica.

3.1. Membranas nanoporosas de alúmina

Esta sección está dedicada a la descripción del proceso de fabricación de membranas de alúmina nanoporosa ordenada. Durante el presente trabajo de tesis se inició la puesta a punto del proceso de fabricación en el laboratorio y se implementaron innovaciones en los pasos complementarios de la fabricación involucrando la técnica optoflúidica.

3.1.1. Características

La alumina nanoporosa es un *composite* de alúmina y aire que se obtiene mediante anodizado electroquímico de un sustrato de aluminio de alta pureza. Controlando las condiciones de anodizado es posible obtener arreglos hexagonales ordenados de nanoporos cilíndricos tal como se esquematiza en la Fig. 3.1.* El método experimental para lograr este tipo de estructura fue propuesto originalmente por Masuda y Fukuda.^[46] Se pueden obtener arreglos ordenados con diámetros de poro en el rango de 10 a 400 nm, distancias interporo entre 50 y 600 nm, relaciones de aspecto entre 10 y 5000, espesor de la capa porosa de 10 nm a 150 μm , densidad de poros de 109 a 1011 cm^{-2} y una porosidad del 5 al 50%.^{[47][48]}

3.1.2. Fabricación

El proceso de fabricación utilizado en la presente tesis consiste en un anodizado de dos etapas y se encuentra esquematizado en la Fig. 3.2. El primer anodizado crea una capa desordenada, pero a medida que transcurre la reacción, las celdas ejercen presión unas sobre otras forzando a crear un arreglo hexagonal que se expande uniformemente en dominios de gran extensión.^[48] Antes del segundo anodizado, la capa desordenada se disuelve dejando libre la superficie de aluminio. Sin embargo esta superficie conserva el patrón geométrico del arreglo hexagonal lo que permite que la segunda capa de óxido se forme ordenadamente.

*Crédito fotografías AFM: Mario Passeggi (h) y Luisina Forzani

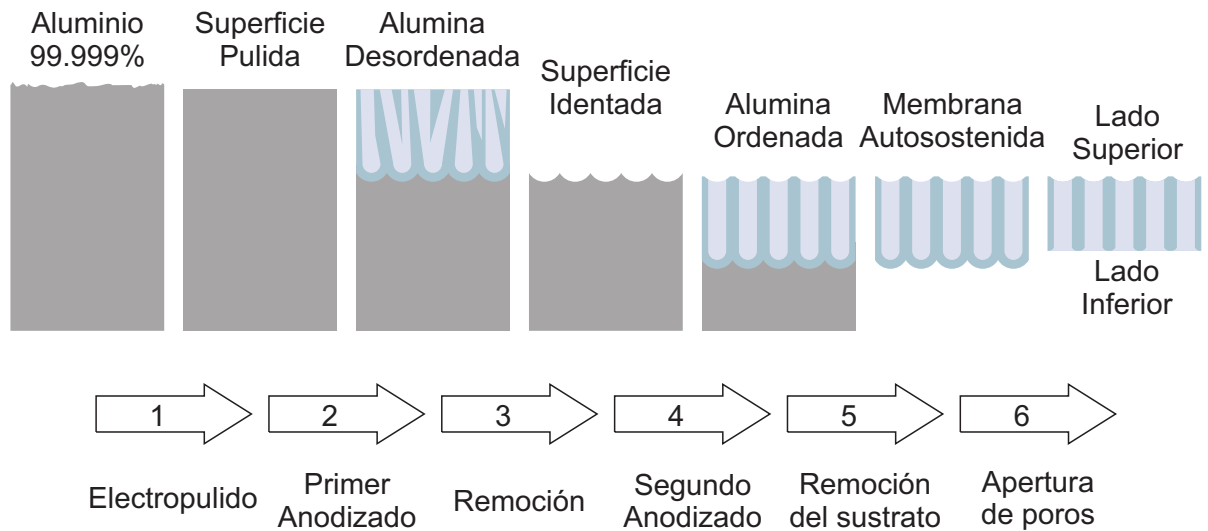


Figura 3.2: Esquema del proceso de fabricación de membranas de alúmina nanoporosa ordenada.

Los pasos detallados del proceso de fabricación, que se exponen en la Fig. 3.1 son los siguientes:

1. Partiendo de aluminio de pureza 99.999 % y 500 micrones de espesor se realiza un electropulido para minimizar la rugosidad superficial.
2. Anodizado a 40 V durante 20 horas, en solución de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0.3M. Obtención de alúmina nanoporosa desordenada. Este proceso se realiza a temperatura constante de 7°C.
3. Remoción de la alúmina porosa con ataque químico en solución de H_3PO_4 0.4M con H_2CrO_4 0.2M, por 30 minutos. Obtención de patrón ordenado en la superficie.
4. Se repite paso 2 durante 20 horas para obtener poros ordenados.
5. Remoción del sustrato de aluminio por ataque químico selectivo con solución saturada de cloruro de cobre en ácido clorhídrico.
6. Apertura de poros o remoción de la capa barrera por ataque químico con ácido fosfórico al 5 %.

Las membranas así obtenidas tienen valores nominales de porosidad del 10 %, espacios interporos de 100 nm y radios de 20 nm. Los valores precisos de estas variables dependen de las condiciones experimentales y de la puesta a punto del equipamiento experimental utilizado. El espesor de la capa porosa se comprueba experimentalmente que es proporcional al tiempo de anodizado. Para este caso resulta ser de aproximadamente 70 μm .

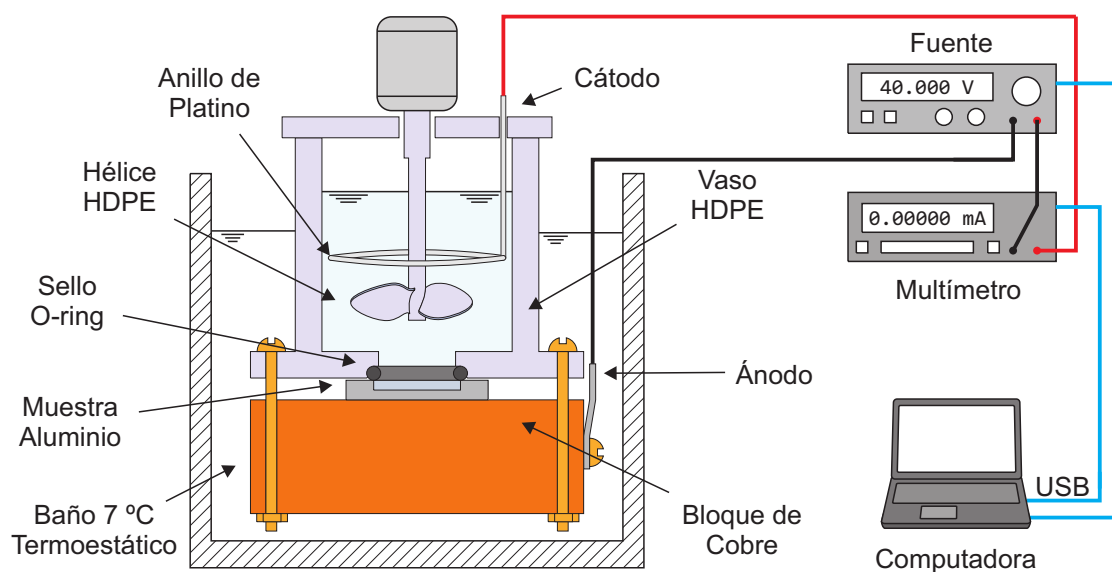


Figura 3.3: Dispositivo experimental utilizado en el proceso de anodizado. El reactor electroquímico consiste en un recipiente agitado con una abertura circular en la parte inferior a través de la cual la muestra de aluminio de alta pureza toma contacto con la solución ácida. La base de cobre permite el contacto eléctrico con la muestra al mismo tiempo que asegura la estabilidad térmica. El conjunto se sumerge parcialmente en un baño termostático. El voltaje constante es suministrado por una fuente y la corriente es registrada mediante un multímetro y una PC.

3.1.3. Reactor de anodizado

Durante el presente trabajo de tesis se puso a punto un nuevo reactor electroquímico dedicado a la fabricación de muestras de alúmina.* Un esquema del reactor se presenta en la Fig. 3.3. El volumen de líquido en el reactor es de aproximadamente 100 cm^3 . La muestra de aluminio es de $1,5\text{ cm}$ de lado y el círculo delimitado por el o-ring es de 1 cm .

El anodizado es una reacción electroquímica potenciostática lo cual implica que se mantiene constante la diferencia de potencial entre los electrodos. En el sistema utilizado, la muestra de aluminio conforma el ánodo mientras que el cátodo está formado por un alambre de platino sumergido en la solución. El aluminio se encuentra en contacto térmico y eléctrico con un bloque de cobre. Dado que durante la oxidación se desprende calor producto de la corriente eléctrica, el bloque tiene como principal objetivo el de mantener a temperatura constante la muestra durante el proceso de anodizado. Para lograrlo el reactor se sumerge parcialmente en un baño termostático que opera a una temperatura de 7 °C . Se debe prestar especial atención a la agitación a fin de lograr una membrana uniforme. Finalmente, para registrar la corriente durante la reacción y para realizar de forma automática la configuración de los equipos, la fuente y el multímetro se conectan a una PC. Se desarrolló un código en Matlab que permite registrar y controlar la corriente

*El diseño y puesta a punto del reactor también formó parte de los trabajos de tesis del Dr. Felipe Garcés y la Lic. Luisina Forzani

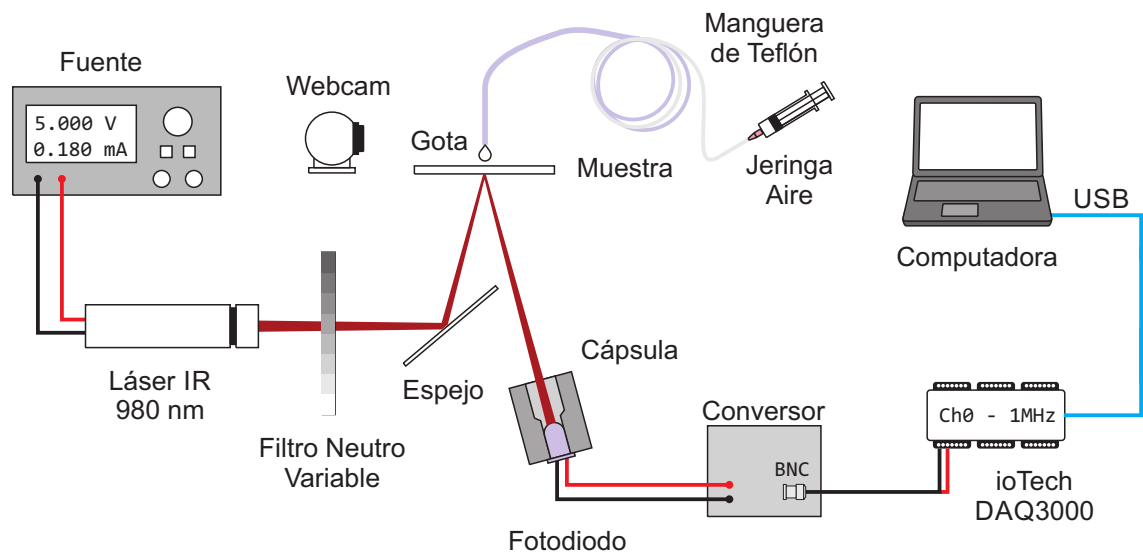


Figura 3.4: Esquema del dispositivo optofluídico. Un láser estabilizado se hace incidir de forma normal sobre el lado inferior de una membrana nanoporosa. La intensidad del haz reflejado se registra a alta velocidad a medida que una gota de líquido moja la muestra y penetra capilarmente en los poros.

de anodizado y la temperatura en el reactor.

3.2. Dispositivo Optofluídico

La técnica optofluídica consiste en medir la reflectancia de la membrana en función del tiempo a medida que penetra un líquido en la estructura nanoporosa por simple acción capilar. Como la longitud de onda del láser utilizado (980 nm) es mucho mayor que los diámetros de los poros, puede considerarse a la membrana como una capa uniforme cuyas propiedades pueden calcularse a través de una teoría de medio efectivo (ver Capítulo 2). En esta aproximación, un cambio diferencial en el espesor óptico de la capa porosa debido a un avance diferencial del frente de líquido puede calcularse a partir de los índices de refracción de la alúmina, el líquido y el aire como función de la porosidad de la capa de la membrana donde se encuentra el frente de líquido. A medida que la membrana se llena, se producen oscilaciones en la intensidad del haz reflejado producto de la interferencia constructiva o destructiva del haz reflejado en la interface aire-membrana con el haz reflejado en la interface membrana-líquido.

En la primer parte de esta sección se describen los componentes del equipo y el protocolo de trabajo. En la segunda parte se describe el método de procesamiento automático de las señales a fin de identificar los extremos de reflectancia y obtener la curva de llenado capilar.

3.2.1. Componentes

Un esquema del dispositivo utilizado se muestra en la Fig. 3.4. A continuación se detallan sus partes.

Hardware

El equipo se encuentra montado sobre un banco óptico que lo otorga estabilidad al sistema. El camino óptico comienza con un módulo láser IR de 980 nm no polarizado, el cual cuenta con un cabezal (lente) de enfoque. El mismo es alimentado con una fuente configurada para entregar 5 V estabilizados para asegurar una intensidad constante. El módulo se monta de modo que el haz viaje en un plano horizontal a unos 15 cm de altura respecto del plano del banco. A continuación, el haz atraviesa un filtro neutro variable. El mismo tiene como fin atenuar la intensidad de la luz sobre el detector de manera que este no sature y se comporte linealmente en todo el rango de trabajo.

Luego de atravesar el filtro, el haz se refleja hacia arriba en un espejo semitransparente colocado a 45° de manera que incida de forma perpendicular en la muestra. Para ello la muestra es soportada sobre una base plana horizontal suspendida a unos 25 cm por encima del plano del banco. La base es una placa de aluminio con cuatro agujeros en las esquinas que le permiten ser atornillada a cuatro postes, esta escuadra asegura la estabilidad de la superficie. Para dejar pasar el haz, la placa cuenta con una ranura de $5\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ y se posiciona de forma que la ranura quede paralela al camino óptico del haz láser. La membrana refleja el haz y lo devuelve hacia abajo en el mismo plano vertical de manera que atraviesa el espejo y termina en el fotodetector. El mismo consiste en un diodo led contenido dentro de una cápsula de aluminio torneado, lo que minimiza el efecto de la luz ambiente.

Dado que las muestras no son perfectamente planas resulta útil montar el espejo en un soporte cinemático de manera de controlar el lugar de incidencia del haz sobre la muestra. Igualmente el fotodetector se monta de forma que permita un ajuste grueso y uno fino. El ajuste grueso permite que el diodo reciba el haz, mientras que el fino se utiliza para optimizar la señal. Un arreglo posible que demostró ser práctico consiste en realizar el ajuste grueso simplemente ajustando y desajustando a mano las nueces que sostienen los postes, y a su vez montar estos postes sobre una plataforma x-y para lograr el ajuste fino.

Eventualmente puede colocarse una lente de distancia focal $15\text{-}20\text{ cm}$ entre el espejo y el filtro. Cambiando la posición de esta lente se puede controlar el tamaño del haz sobre la muestra. Esta configuración se ha ensayado y resulta satisfactoria. Sin embargo, también se han logrado buenos resultados prescindiendo de esta lente al controlar la posición del módulo láser y el tamaño del haz con la lente de enfoque del laser. El control del foco permite modificar el área de la muestra que es iluminada, generalmente este *spot* tiene un diámetro del orden de $250\text{ }\mu\text{m}$. El tamaño de este punto puede ser crucial para lograr buenas mediciones, si es muy chico ha demostrado ser inestable y en consecuencia dar mediciones poco repetitivas. Por otro lado si el área promediada es muy grande se corre riesgo de estar analizando zonas con llenados disimiles que al promediarse produce una señal atenuada.

El equipamiento se completa con una cámara web y un soporte para la manguera. La cámara web permite ver el haz infrarrojo incidiendo sobre la muestra o sobre el detector.

Este elemento resulta muy práctico para montar el sistema y alinearlos, debido a que el láser utilizado es invisible. En la gran mayoría de las cámaras digitales la radiación IR de alta intensidad puede visualizarse con un tono violeta-blanco. La manguera se utiliza para generar una gota que puede mojar la superficie de la membrana. Para ello, un extremo de la manguera se encuentra posicionado de forma vertical a unos milímetros por encima de la muestra. El otro extremo se conecta a una jeringa llena de aire. El líquido se almacena sólo en la manguera, la cual es de teflón y tiene 1 mm de diámetro interno y 1 metro de largo. De esta manera se impide que el líquido esté en contacto con los materiales que conforman la jeringa y se evita la posible contaminación del líquido utilizado. Este problema se evita utilizando la manguera de teflón y la jeringa con aire. El líquido se manipula indirectamente presionando la jeringa de manera de comprimir el aire e impulsar el líquido hacia adelante.

Eletrónica

La intensidad del haz reflejado se mide con un fotodiodo de respuesta lineal y los datos son registrados a 1 MHz de velocidad con una placa de adquisición de datos USB (ioTech Personal DAQ 3000) de 16 bits conectada a una PC. Dado que las placas de adquisición convierten y registran señales analógicas de voltaje, es necesario utilizar un conversor de señal para adaptar la señal de corriente que produce un fotodiodo. Para entender el funcionamiento de este dispositivo es útil recordar los principios de funcionamiento del fotodiodo.

Un fotodiodo es un diodo led que se somete a polarización inversa de forma que la corriente es nula, sin embargo la incidencia de un fotón permite el paso de un electrón a través de la juntura. Si bien la relación no es uno a uno, se comprueba que la corriente inversa es proporcional al número de fotones que inciden sobre el dispositivo. Como en todo instrumento, esta relación es válida para cierto rango de intensidad lumínica y es por esto que es necesario utilizar el filtro neutro para poder ajustar la intensidad de luz incidente sobre el detector. Vale aclarar que en principio todo led puede comportarse como fotodiodo, sin embargo en el mercado se encuentran disponibles diodos especialmente diseñados para funcionar como fotodiodos y cuya respuesta se encuentra optimizada para diferentes longitudes de onda. Se utilizaron satisfactoriamente los modelos SDP8476-201 y OP505A. La principal razón para utilizar fotodiodos como detectores radica en su alta sensibilidad y su bajísimo tiempo de respuesta, del orden de $15 \mu s$.

El conversor de señal tiene por objetivo polarizar al fotodiodo en inversa y, a través de una resistencia shunt, generar una diferencia de potencial proporcional a la corriente que circula por este sensor. La electrónica de este circuito se encuentra esquematizada en la Fig. 3.5. El integrado 7805 es un regulador de tensión de corriente continua, utilizado para estabilizar la tensión sobre el fotodiodo. El juego de resistencias permite diseñar el voltaje de salida máximo de la señal que se dirige a la placa de adquisición. Cuando el fotodiodo satura, la señal es igual a $5V R_1 / (R_1 + R_2)$. El valor utilizado en el equipo fue de $2,7V$. De esta forma, se considera lineal al rango de 0 a $2V$ y el filtro neutro siempre se ajusta para trabajar en dicho rango. Para disminuir el ruido electrónico, el conversor cuenta con una ficha BNC en la salida. El correspondiente cable coaxial lleva la señal hasta uno de los canales de entrada de la placa de adquisición (AnCH0, *analogical channel 0*) utilizando el modo diferencial para medir.

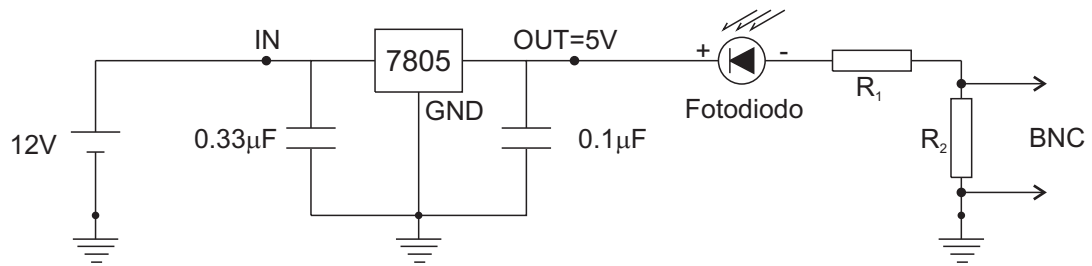


Figura 3.5: Circuito electrónico del conversor de señal.

Software

El registros de los datos y la administración de la placa se realizan mediante una serie de códigos desarrollados durante el presente trabajo de tesis.*

Aún cuando el llenado se produce en pocos milisegundos, resulta conveniente realizar un registro de al menos 5-10 segundos de duración de forma de tener un margen de error cómodo. En contrapartida, el programa debe registrar del orden de 5 a 10 millones de puntos por cada corrida experimental. Para evitar almacenar un volumen de datos tan grande, se implementó en el programa una función para recortar la ventana de tiempo deseada de manera de almacenar en disco solamente unas decenas de miles de puntos. El protocolo seguido implica que cada archivo se identifica con el nombre de la muestra, el lado en el que se produce el mojado (superior o inferior) y una letra para cada repetición. A su vez todos los archivos, junto con los códigos, se encuentran en una carpeta cuyo nombre indica la fecha en que se realizaron los experimentos de llenado. Esta metodología permite fácilmente relacionar los archivos de la PC con la bitácora o cuaderno de laboratorio.

Dentro de las funciones que se implementaron en el software se destacan: la visualización de la señal en tiempo real, la vista previa de la señal previa a la adquisición de alta resolución, y la adquisición a largo plazo con previsualización y guardado directo a disco.

Protocolo de trabajo

En primera instancia hay que realizar una alineación del sistema. Para ello en lugar de una muestra conviene colocar un portaobjeto espejado. Esto asegura tener una excelente intensidad de señal para alinear el sistema de modo que el haz reflejado incida sobre el detector. Durante esta alineación, se puede utilizar una tarjeta de cartón y la cámara web. La tarjeta se interpone donde se supone que pasa el haz al mismo tiempo que se filma con la webcam. En la PC debería verse el *spot* brillante del láser con un tono violeta. Una vez que se comprueba que el haz llega al detector, es decir que se realizó el ajuste grueso, se lanza el programa que permite visualizar la señal en tiempo real. En este punto se debería observar la señal en su nivel de saturación. El filtro neutro se utiliza para bajar la señal hasta cerca de 1 V, que se considera el nivel medio dentro del rango lineal. A continuación se realiza el ajuste fino a fin de incrementar la señal, lo cual puede llevar a la saturación nuevamente y requiere volver a ajustar el filtro. El proceso continúa iterativamente hasta

*Los *drivers* de esta placa requieren que se trabaje con una versión de Matlab de 32 bits, aún cuando corra en una PC de 64 bits.

lograr obtener una señal óptima, estable y cercana a $1V$ con el filtro en su posición de máxima atenuación posible. Para comprobar la estabilidad de la señal se utiliza el programa de adquisición y se toma una muestra de la señal de 1 a 10 segundos. La señal se convierte al espacio de frecuencias aplicando la transformada de Fourier de los datos. Esto permite analizar si existen vibraciones características en el sistema o frecuencias asociadas a la alimentación (50Hz o múltiplos). Luego de transcurrido ese tiempo, en la pantalla de la PC aparece un gráfico con la señal, su valor medio y su desviación estándar. Cuando la señal es estable el gráfico muestra los escalones de la discretización y la desviación estándar toma valores tan chicos como $0,4-1 \times 10^{-3} V$.

Una corrida experimental comienza posicionando la muestra en el soporte, de modo que el lado que se quiere mojar quede hacia arriba y que la zona que se quiere mojar quede sobre la ranura de la placa de soporte. De ser necesario se repiten los procedimientos de alineamiento y optimización. Usualmente sólo será necesario realizar la optimización, sin embargo hay casos donde las membranas no son lo suficientemente planas y desvían considerablemente el haz de su camino original.

Se lanza el programa de adquisición el cual presenta cierto retardo hasta que comienza el registro. La placa cuenta con una luz verde que se enciende específicamente mientras está adquiriendo. Una vez que esta luz se enciende, se deposita el alcohol isopropílico sobre la muestra. Para ello, se toma la jeringa y se comprime el aire de modo de empujar el menisco dentro de la manguera. Esta parte de la técnica requiere cierta destreza, la experiencia indica que para obtener una buena medición es conveniente que el líquido llegue rápido a la superficie. Esto minimiza el tiempo en que la membrana puede encontrarse en contacto con el vapor del líquido previo al mojado de la membrana. Otro punto importante es que la punta de la manguera quede posicionada exactamente arriba del *spot*. Finalmente, resulta práctico adquirir la habilidad de depositar el líquido e inmediatamente después hacerlo retroceder. La razón por la cual esto es conveniente es que se quita rápidamente el exceso de alcohol y esto minimiza el tiempo de secado, lo cual es muy útil cuando se quieren hacer varias repeticiones. La muestra puede dejarse en contacto con el aire durante unos minutos de modo que se evapore todo el alcohol. Una vez seca se puede repetir el procedimiento. En estos casos, donde ni la muestra ni la alineación del sistema se manipulan entre mediciones, se pueden obtener medidas de muy alta repetibilidad.

Al finalizar la adquisición, la luz verde de la placa se apaga. Segundos después se visualiza en pantalla una gráfica de la señal. Típicamente esta señal consiste en un escalón con un pico en el medio que corresponde al proceso de imbibición. Este pico es en realidad la parte interesante de la medición y contiene las oscilaciones propias del llenado. Típicamente, es necesario hacer un zoom sobre esta zona de modo de ampliarla unas 1000 veces. En la Fig. 3.6 se muestra esta región para una medición típica sobre una muestra de alumina de 70 micrones con alcohol isopropílico. Se procede a guardar este rango de datos. Como se verá en el Capítulo 6, el secado de la membrana también produce oscilaciones en la señal. En este caso son de baja frecuencia (0.1-0.5 Hz) y resulta útil tras la adquisición lanzar nuevamente el programa de visualización en tiempo real. La membrana puede considerarse seca y lista para un nuevo experimento cuando la señal sea estable durante un periodo prolongado.

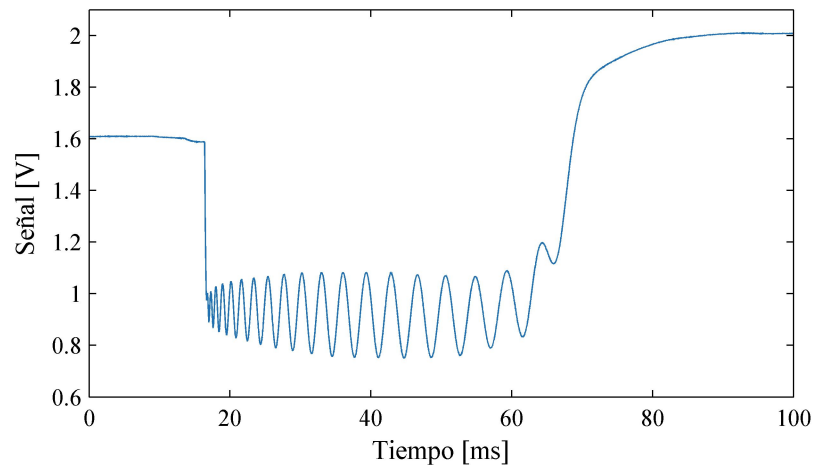


Figura 3.6: Medición optofluídica típica para una muestra de alúmina nanoporosa. El llenado capilar se inicia con un descenso abrupto de la señal. A medida que el líquido penetra, se producen oscilaciones producto de la interferencia constructiva y destructiva. El final del llenado viene marcado por un incremento de la señal.

3.2.2. Procesamiento de la señal

Esta sección trata sobre el procesamiento de la señal optofluídica. El objetivo de este tratamiento es transformar los datos interferométricos en una datos de llenado capilar, puntualmente se trata de obtener una curva de espesor óptico vs. tiempo.

La señal optofluídica típica, como la de la Fig. 3.6, puede pensarse como la suma de dos componente. Una componente esta formada por dos escalones, uno descendente y el otro ascendente. La otra componente está formada por una serie de oscilaciones. El procesamiento tiene por objetivo detectar la ocurrencia de estos eventos y registrar el tiempo al cual ocurre cada uno. Como se explicó en el Capítulo 2, los escalones son producto del cambio de contraste casi instantáneo en las superficies de la membrana y por lo tanto sirven para conocer el tiempo inicial y final. Por su parte, las oscilaciones son producto de la interferencia constructiva y destructiva causada por el cambio continuo de espesor óptico a medida que el líquido penetra en la membrana.

A continuación se explican los pasos realizados de forma automática mediante un código escrito a tal fin. Los ejemplos aquí presentados se basan en los datos ilustrados de la Fig. 3.6.

Estimación del tiempo inicial y final

El primer paso del procesamiento consiste en estimar el tiempo inicial; es decir, en detectar el primer escalón causado por la disminución abrupta del contraste de índices de refracción cuando el líquido alcanza la superficie de la membrana. Para ello se calcula la derivada numérica de la señal estimada mediante diferencias. En la Fig. 3.7 la señal de referencia (curva azul) se encuentra graficada junto a su derivada (curva roja) en unidades arbitrarias. Puede observarse que en el comienzo del llenado la derivada presenta el mínimo absoluto. En el recuadro se encuentra ampliada esta región y además se indica con línea

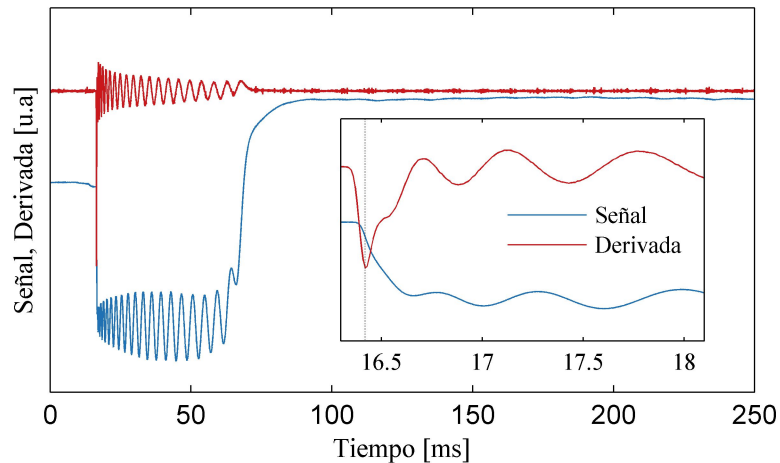


Figura 3.7: (a) Estimación automática del tiempo inicial basada en la derivada de la señal. El recuadro es un zoom alrededor del tiempo inicial encontrado. El punto donde se produce el mínimo en la derivada se considera como una primera estimación del tiempo inicial (línea vertical discontinua).

de puntos el mínimo encontrado. El tiempo inicial se considera como el tiempo al que se produce este mínimo.

El siguiente paso consiste en estimar el tiempo final; es decir, el segundo escalón que se produce cuando desaparece la región de la membrana que se encuentra seca y aumenta el contraste de índice de refracción en la superficie inferior de la membrana. Habiendo encontrado el tiempo inicial, los datos para $t > 0$ se ajustan con una función error. Continuando con el ejemplo, la Fig. 3.8 muestra la señal (curva azul), con el tiempo inicial corregido, junto a la curva sigmoidea (curva negra) obtenida mediante el ajuste no lineal. El tiempo de llenado encontrado, dado por el punto central de la sigmoidea, se indica con una línea de puntos vertical.

Detección de extremos

Teniendo estimados el tiempo inicial y final, se procede a estimar la posición de los extremos de reflectancia. Para ello se utiliza un algoritmo general de detección de picos, el cual encuentra mínimos y máximos locales. El programa recorre la curva buscando máximos y mínimos cuya diferencia supere cierto valor de corte. Esta verificación es necesaria para no generar falsos positivos producto del ruido eléctrico. El resultado de este algoritmo se muestra en la Fig. 3.8 como círculos verdes. Si este paso se realizara antes de la estimación del tiempo inicial y final, el algoritmo podría detectar falsos extremos antes o después del llenado lo cual dificultaría los pasos siguientes.

Filtrado y refinamiento

La posición de un máximo en una curva experimental depende del ruido. Determinar el tiempo al cual aparece un extremo de reflectancia basándose en encontrar un máximo relativo padece de un problema intrínseco: se utiliza un solo punto experimental de los

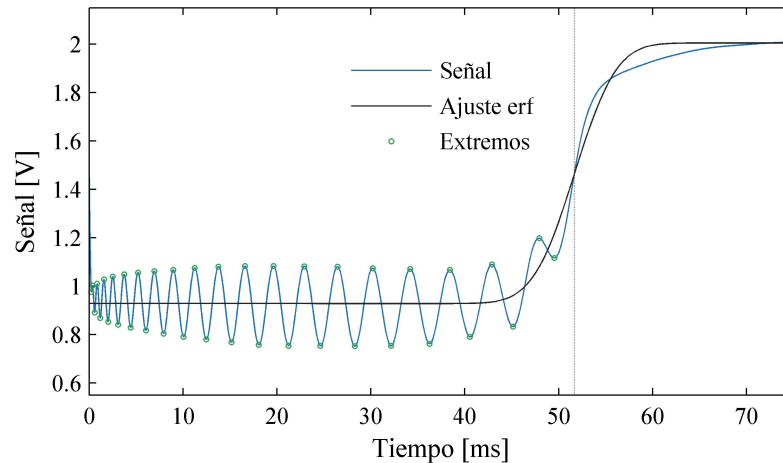


Figura 3.8: Estimación automática del tiempo final mediante un ajuste con una función error (curva sigmoidea negra). El tiempo encontrado se indica con una línea vertical discontinua (centro de la sigmoidea). Los círculos verdes son el resultado de aplicar el algoritmo de detección automática de extremos.

muchos disponibles en la medición. Se pueden obtener resultados más robustos si, en cambio, se utilizan los varios cientos de puntos que hay alrededor de cada punto encontrado por el algoritmo de detección de picos. La propuesta para implementar este refinamiento consiste en realizar un ajuste parabólico de los datos que entran en una pequeña ventana temporal alrededor de cada máximo (o mínimo). En la Fig. 3.9 se representan estos datos con un color diferente alrededor de cada extremo.

A fin de realizar este procesamiento de forma automática primero se realiza un filtrado de la señal. La Fig. 3.9 presenta la descomposición de los datos originales. La señal (curva azul) es filtrada (curva negra) con un algoritmo básico de suavizado (media móvil). Nótese que los datos de voltaje se presentan en función de la raíz del tiempo; en esta escala, dada la dinámica de Lucas-Washburn, es esperable que las oscilaciones ocurran a una frecuencia constante. La estimación rápida de la ocurrencia de los extremos mediante el algoritmo de detección de picos permite el cálculo automático de dicha frecuencia y la misma es utilizada como parámetro en el algoritmo de suavizado para lograr aun mejores resultados. Al calcular la diferencia entre la señal original y la filtrada se obtienen las oscilaciones de forma aislada (curva roja). Sobre esta nueva curva se aplica el proceso de ajuste de tramos explicado en el párrafo anterior. La mejor determinación del tiempo de ocurrencia de cada extremo viene dada por el vértice de cada parábola (puntos verdes).

Extremos faltantes y correcciones finales

La superposición de las oscilaciones con las variaciones abruptas propias de los escalones conlleva que algunos extremos se vuelvan indetectables, especialmente al comienzo del llenado. En muchos casos esta situación mejora al realizar la descomposición explicada en la sección previa. Aún así, la experiencia muestra que es necesario implementar un procedimiento que permita estimar cuántos extremos no fueron detectados. Para ello, en la Fig. 3.10-a, se grafica la diferencia entre tiempos de ocurrencia de los extremos

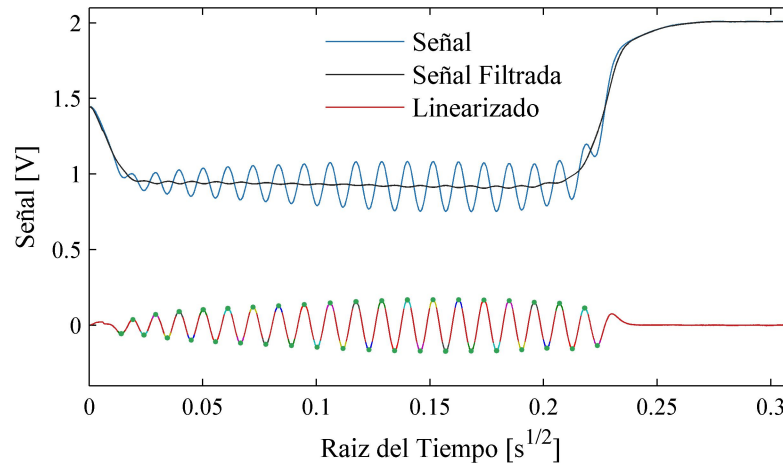


Figura 3.9: Señal en función de la raíz del tiempo (curva azul) y señal filtrada (curva negra). La diferencia entre ambas (curva roja) permite el refinamiento de la posición de los extremos (círculos verdes) mediante ajustes parabólicos locales (curvas de colores sobre curva roja).

en función del número de extremo (N). Dado que a tiempos cortos se espera obtener la dinámica \sqrt{t} de Lucas-Washburn,^[18] es esperable que esta diferencia tienda a cero para los primeros extremos (la velocidad tiende a infinito). Un ajuste lineal de los primeros puntos de esta gráfica permite identificar para que valor negativo de N la diferencia de tiempos es nula. Este número fraccionario se considera el número de extremos faltantes N_0 . Al mismo tiempo, el ajuste lineal permite estimar un mejor valor del tiempo inicial. Se debe notar que la diferencia de tiempos no es función del valor de tiempo inicial estimado anteriormente. De esta forma la recta obtenida puede integrarse para encontrar el tiempo t_1 que transcurre entre el inicio del llenado y la aparición del primer extremo detectable ($N = 1$).

Resultado final

Por cada extremo detectado se tiene un valor de tiempo de ocurrencia y un valor de número de extremo. En este punto, el tiempo de ocurrencia se determinó mediante el algoritmo de detección de picos y se refinó mediante los ajustes parabólicos. Por su parte, el número de extremo simplemente se asignó como un número ordinal de acuerdo al orden de aparición en la señal. A fin de corregir estos valores, se les añade una cantidad fija de forma que el primer extremo tenga un tiempo t_1 y número de extremo igual a $N_0 + 1$. El resultado final de este procesamiento se muestra en la Fig. 3.10-b, donde el número de extremo corregido al cuadrado se grafica en función del tiempo de ocurrencia corregido.

El último paso consiste en realizar una estimación del número total de extremos. Generalmente en el final del llenado falta un extremo o una fracción del mismo que no puede ser detectado debido al escalón ascendente. Para ello se realiza un ajuste como el que se muestra en la Fig. 3.10-b (curva negra). En esta gráfica de N^2 vs. t el final del llenado tiene una tendencia suave que puede aprovecharse para estimar el valor de N (punto rojo) para el tiempo final, indicado con una línea de puntos vertical.

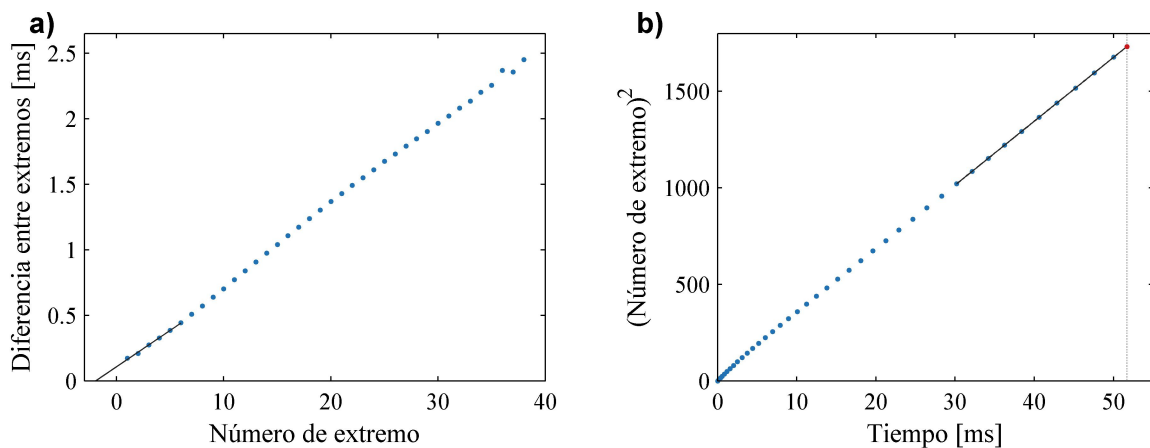


Figura 3.10: (a) Diferencia de tiempo entre extremos en función del número de extremo. El ajuste lineal permite estimar el número de extremos faltantes al inicio. (b) Resultado final del procesamiento de la señal. Número de extremos al cuadrado en función del tiempo. El ajuste lineal permite corregir el número de extremos faltantes al final.

3.3. Llenado capilar de cintas de papel

Esta sección trata sobre el sistema experimental diseñado para el estudio del llenado capilar de cintas de papel. La sección se estructura en cuatro partes: el tratamiento y selección del papel, el diseño de los dispositivos basados en papel, el sistema de registro fotográfico y el procedimiento de análisis de imágenes.

3.3.1. Muestras de Papel

En el presente trabajo de tesis, fueron seleccionados dos tipos de papel de laboratorio los cuales son utilizados ampliamente en la bibliografía de microfluídica basada en papel. El más común de todos es el papel de filtro Whatman grado 1, el cuál se adquirió en forma de discos de 120 mm de diámetro. El segundo papel seleccionado fue el papel de cromatografía Whatman grado 3mm-CHR, adquirido en forma de hojas rectangulares de $460 \times 570\text{ mm}^2$.

Durante la tesis se ensayaron otros papeles económicos de marcas locales. Los papeles de filtro y secantes ofrecen buenos resultados, pero su falta de disponibilidad a nivel global hace que carezcan de reproducibilidad. Tanto los papeles de calidad analítica como los económicos tienen la característica en común de ser papeles simples de celulosa pura.

El papel fue fraccionado en cintas de $5 \times 80\text{ mm}^2$ y se ensayaron varios métodos para cumplir esta tarea. Los que resultaron más prácticos y permitieron obtener buenos resultados fueron el corte a mano con trincheta sobre una superficie de vidrio y el uso de una guillotina rotativa. La guillotina demostró ser útil para cortes rectos y para generar un gran número de muestras. Por su parte el corte con trincheta es de utilidad cuando se requieren cortes curvos (Cap. 7). En ambos casos, a fin de lograr una terminación prolija es conveniente colocar el papel de muestra entre dos hojas de sacrificio, en este caso se eligió papel común de oficina. Estas hojas auxiliares también sirven para imprimir patrones de corte.

Los cortes deseados se diseñan en una PC y se imprimen a escala.* En el caso de recortar cintas, el patrón simplemente consiste en líneas paralelas y las cintas obtenidas son adyacentes. De esta forma se aprovecha lo mejor posible el papel de laboratorio.

En general, el mismo corte entrelaza levemente las fibras de las tres hojas lo cual permite que se mantengan unidas. Esto facilita mucho la tarea de corte, ya que la alineación se realiza una sola vez. En el caso de hacer cortes curvos, la manipulación que debe hacerse del sándwich de papel puede separar las hojas. Resulta conveniente en este caso utilizar cinta doble faz para mantener unidas las hojas, aunque esto implique desperdiciar un poco de papel de laboratorio. Para este tipo de corte es mejor utilizar la trincheta, para lo cual la misma debe tener una hoja nueva y el corte debe hacerse sobre una superficie adecuada como vidrio o una manta de corte.

Todos los detalles anteriores aseguran una operación exitosa y repetitiva. Sin embargo, a lo largo del trabajo se ensayaron otras alternativas para formar canales de papel. Una de ellas consiste en imprimir directamente el patrón de corte sobre el papel de laboratorio, para experimentos rápidos puede resultar útil, pero hay que tener en cuenta que la reproducibilidad queda condicionada a la impresora utilizada (tipo de tinta, temperatura, presión de los rodillos, etc.).

3.3.2. Diseño de los dispositivos basados en papel

La Fig. 3.11a muestra un esquema de los dispositivos basados en papel fabricados en el laboratorio. El corazón del dispositivo es una cinta de papel que se encuentra fija sobre un vidrio de soporte mediante una cinta adhesiva doble faz (Stiko, Silkstone S.A., Buenos Aires, Argentina). Esta cinta doble faz tiene la propiedad de ser hidrofóbica,† lo cual resulta fundamental para el uso asignado en este dispositivo. Por un lado, la cinta de papel se puede mantener adherida aún cuando se moja. Por otro, la hidrofobicidad del adhesivo impide que el líquido se esparza por la superficie y asegurando que sólo moje a la muestra de papel. La segunda función que cumple la cinta doble es conformar una barrera hidrofóbica cerca de uno de los extremos de la cinta de prueba. Esta barrera consiste en una pequeña cinta transversal que delimita el área de entrada de la cinta de papel, donde se depositará una gota de líquido al comienzo del experimento. El dispositivo se completa con una cubierta superior conformada por un portaobjeto y unos separadores que la sostienen. Este arreglo sencillo minimiza los efectos de evaporación sobre la cinta.

El armado de un dispositivo comienza con la limpieza de la base, la cual consiste en un cuadrado de vidrio común de 5 mm de espesor y 12 cm de lado. Este tamaño permite montar varias cintas en paralelo. A continuación se pegan en paralelo las cintas doble faz de la capa de fijación. El ancho de estas cintas doble es de 18 mm (de fábrica) y el largo 9 cm. Las cintas de papel se pegan con cuidado ejerciendo cierta presión sobre las mismas, para ello conviene conservar la cinta de separación que viene con la cinta doble faz. Las cintas de papel tienen 5 mm de ancho y 8 cm de largo. A 2 cm de un extremo de las cintas de papel se pega de forma transversal una cinta de 3 mm de ancho que delimita la zona

*Deben activarse las opciones correspondientes en el software de impresión y luego verificar con una regla las dimensiones de lo impreso.

†De la multiplicidad de cintas evaluadas, sólo la de esta marca demostró tener la propiedad de ser hidrofóbica.

de entrada y conforma la barrera hidrofóbica. Cada separador consiste en cuatro cintas dobles de $5 \times 40 \text{ mm}^2$ pegadas una sobre la otra. Sobre estos separadores se apoya un portaobjeto que conforma la cubierta.

La barrera hidrofóbica es un elemento clave en el funcionamiento de los dispositivos. Este trozo de cinta doble faz impide que el líquido repte por la superficie del papel, forzándolo a fluir lateralmente penetrando a través de las fibras. Además, al delimitar el área de entrada, permite definir la posición inicial con mucha precisión ($\approx 350 \mu\text{m}$ de incertidumbre). En este sentido el diseño desarrollado durante este trabajo de tesis permite una mayor resolución que otras configuraciones experimentales encontradas en la bibliografía lo que ha posibilitado que se logre un grado de precisión nunca antes alcanzado en papel.

En este trabajo el interés está puesto en estudiar el fenómeno del llenado capilar puro, en este sentido la función de la cubierta superior es minimizar la evaporación. La elección de un portaobjeto para cumplir esta función resulta práctica dado el tamaño estándar de $1' \times 2,5'$, y que al ser de vidrio permite visualizar con claridad el mojado de las cintas de papel. En los experimentos del Capítulo 8 la cubierta se retira cada vez que es necesario secar la muestra de papel.

Dado que el ancho del portaobjeto es $2,5 \text{ cm}$, el de la cinta doble faz es $1,8 \text{ cm}$ y el de las cintas de papel es 5 mm resulta práctico y cómodo colocar dos cintas de prueba por cada cinta doble faz y cubrirlas con un portaobjeto. De hecho esta es la razón principal para haber elegido 5 mm como ancho de las cintas. Se realizaron experimentos con otros anchos ($2, 3, 4, 10 \text{ mm}$) sin encontrar diferencias con significación estadística. Esta configuración es la que se muestra en la Fig. 3.11-a. Sin embargo, este arreglo se puede repetir tres o cuatro veces en un mismo vidrio base, lo cual es muy útil para paralelizar experimentos y obtener muchas réplicas. El límite de cuantas veces se repite este arreglo viene dado por el encuadre de la cámara y la resolución deseada en la fotografía (ver Fig. 3.12). En este sentido, durante el armado del dispositivo conviene dedicar especial atención a la escuadra de los elementos. Idealmente todas las cintas de papel deben quedar paralelas. El trabajo demandado en alinear las cintas simplificará el análisis de imágenes.

3.3.3. Configuración experimental

El llenado capilar de las cintas de papel fue registrado utilizando una cámara digital réflex (Canon EOS Rebel T5) mediante la configuración experimental esquematizada en la Fig. 3.11-b. Para ello, el dispositivo de prueba es colocado horizontalmente sobre un panel de retroiluminación led (obtenido como repuesto de una pantalla de *laptop*) el cual se mantiene fijo sobre el banco óptico. Este panel entrega una luz intensa, blanca, de distribución uniforme y que, al ser led, minimiza el efecto térmico de la iluminación. La cámara se monta de forma horizontal, apuntando hacia abajo y a unos $20\text{-}25 \text{ cm}$ por encima del dispositivo. Para este montaje se utiliza un poste de 1 pulgada y se aprovecha la rosca hembra de la cámara diseñada para el uso de trípodes. Esta configuración otorga gran estabilidad mecánica al sistema, de lo contrario el movimiento interno del espejo réflex podría mover al conjunto en el momento en que se toman las fotografías.

El diseño experimental hace uso de una propiedad óptica del papel: al mojarse transmite más luz (Fig. 3.11-b). Este fenómeno se debe a que las fibras individuales del papel,

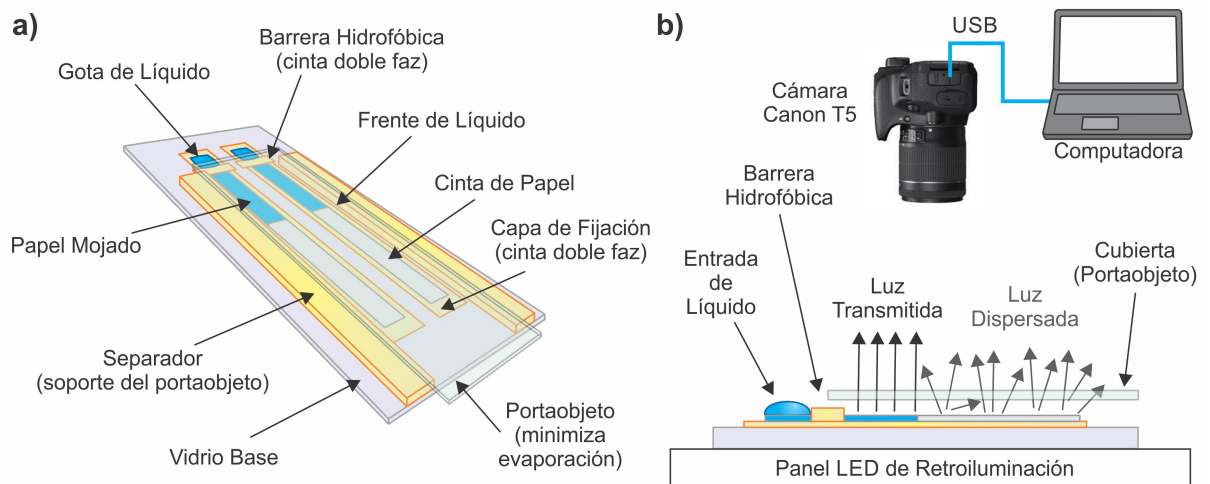


Figura 3.11: Sistema experimental para el estudio del mojado de papel. a) Dispositivo basado en papel. Las cintas de papel se fijan mediante cinta doble faz hidrofóbica sobre un soporte de vidrio. Un pequeño trozo de cinta dobel faz se coloca cerca de uno de los extremos para delimitar el área de entrada y formar una barrera hidrofóbica que impide que el líquido repte sobre el papel, obligandoló a penetrar entre las fibras. Se coloca una cubierta de vidrio para minimizar la evaporación. b) Configuración experimental para el registro fotográfico del avance del frente de líquido durante el llenado. El dispositivo se coloca sobre un panel de retroiluminación led. A medida que el papel se moja aumenta su transmitancia lo que permite diferenciar con mucha claridad la zona seca de la zona mojada.

a pesar de ser transparentes, dispersan la luz en todas direcciones. Al mojarse el papel, disminuye el contraste de índices de refracción de las fibras con el medio que las rodea y por lo tanto reflejan menos luz en su superficie. El aprovechamiento de este fenómeno evita el uso de colorantes para incrementar el contraste visual del frente de líquido. Este es otro punto, donde el sistema experimental diseñado es superior a los que se presentan en la bibliografía y resultará clave en el desarrollo de los experimentos del Capítulo 8.

La cámara se conecta mediante un puerto USB a una computadora. En la misma se utiliza el software original de la máquina para controlarla y previsualizar, capturar y almacenar directamente en disco las imágenes. El aumento del objetivo se ajusta para conseguir la imagen con el mayor tamaño posible. Una típica imagen obtenida de esta forma se presenta como ejemplo en la Fig. 3.12. En la misma pueden observarse 6 cintas de papel completamente secas. En la parte inferior puede verse la barrera hidrofóbica y parte del área de entrada. Las zonas totalmente blancas en la imagen se corresponden con el panel de retroiluminación (fondo).

La distancia entre la cámara y el dispositivo permite encuadrar un área de aproximadamente 10-12 cm de ancho, lo que a su vez permite encuadrar 3 o 4 dispositivos lo cual implica que en cada fotografía se visualicen 6 a 8 cintas de papel. Se realizaron pruebas colocando cintas más angostas y colocando mas cintas por dispositivos llegando a trabajar con hasta 16 cintas por fotografía. En este sentido vale la pena aclarar que un experimento

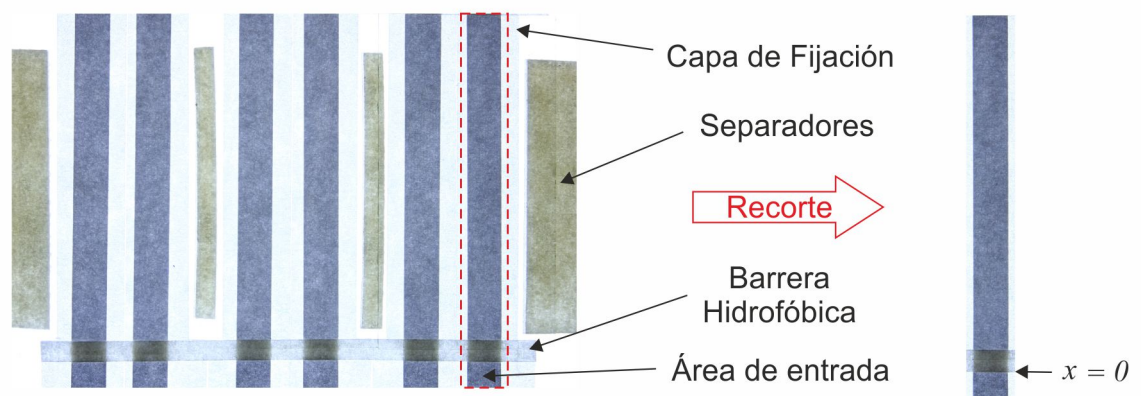


Figura 3.12: Fotografía típica obtenida en los experimentos. En este caso se muestra papel de cromatografía Whatman grado 3mm-CHR previo al llenado, es decir cuando las cintas de papel están totalmente secas. Con flechas se señalan los elementos descritos en el esquema de la Fig. 3.11.a. A la derecha se muestra el resultado de recortar la zona correspondiente con una sola cinta, indicando la posición inicial.

típico demanda varios cientos de Mb en disco, y por lo tanto conviene colocar la mayor cantidad de cintas posibles. El juego entre encuadre, foto y tamaño de imagen determina la resolución espacial de los datos. Bajo las condiciones descritas y utilizando 4 Mpx por fotografía (2732×1536) la resolución espacial fue de $36 \mu m$ por pixel. Un mayor tamaño de imagen requiere mayores recursos computacionales y no reditúa en una mayor definición, ya que la misma queda limitada por los detalles de la cinta de papel.

Para lograr de forma sencilla un buen análisis automático de las imágenes es necesario conservar una buena uniformidad en las mismas durante el transcurso del experimento. Esto se logra con la estabilidad mecánica y óptica, para lo cual es necesario desactivar todas las funciones automáticas de la cámara. En este sentido, que la máquina cuente con modo manual pasa a ser el principal requisito y esto suele estar disponible sólo en cámara profesionales. Dada la buena intensidad de luz provista por el panel de retroiluminación, es posible utilizar bajos tiempos de exposición lo cual minimiza el efecto de la luz ambiente (buena relación señal ruido). En el mismo sentido, permite utilizar una apertura alta para lograr buena profundidad de campo lo que reditúa además en un buen foco.

El último punto acerca de la utilización de la cámara tiene que ver con la resolución temporal. Durante el trabajo de tesis se utilizaron tres modos de acuerdo a si se quiere baja, media o alta frecuencia. Para baja frecuencia se utiliza el temporizador incluido en el software de la cámara. Este temporizador permite programar la cámara para sacar fotos a intervalos entre 5-999 s. Para frecuencias medias, se utiliza el modo ráfaga en el cual se obtienen 3 fotos por segundo mientras el gatillo este apretado. Por una carencia del software de la cámara, el gatillo debe presionarse a mano. Para evitar esto se utilizó la opción de gatillo a distancia, el cual consiste en un cable que va inserto en una entrada tipo *plug* de audio de $2,5 mm$. Poner en corto el cable es equivalente a presionar el gatillo de la cámara.* Para obtener una frecuencia de disparo mayor se pueden grabar videos

*En la cámara utilizada el modo de ráfaga presenta el inconveniente de mover el espejo réflex cada vez que dispara, lo cual puede acortar la vida útil de este componente.

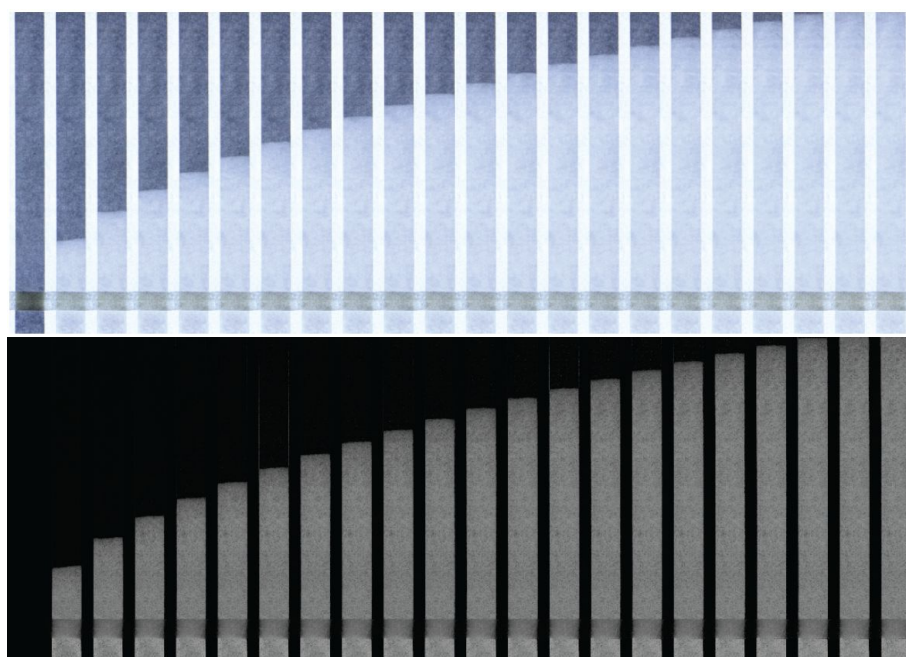


Figura 3.13: Serie de imágenes originales y su correspondiente sustracción del fondo. La imagen resultante se convierte a escala de grises. El intervalo entre imágenes es de 30 s. Como referencia de escala, el ancho de la cinta es 5 mm. Se utilizó agua y papel de cromatografía Whatman grado 3mm-CHR.

en alta resolución. La cámara utilizada permite registrar videos HD (1080p) a 30 y a 60 cuadros por segundo. En contraposición a la mayor velocidad, se reduce la resolución máxima que puede alcanzarse en la imagen (aprox 100 micrones). Otra desventaja de este modo es que requiere un paso extra para convertir el archivo de video en archivos de imágenes individuales.

3.3.4. Procesamiento de imágenes

Esta sección describe el procedimiento de análisis de imágenes desarrollado para leer la posición del frente de líquido como función del tiempo a partir de las fotografías. El método fue automatizado mediante dos códigos: el primero lee una por una todas las imágenes y condensa la información visual en una única matriz, el segundo analiza esta matriz a fin de extraer la posición del frente. La Fig. 3.12 muestra una típica fotografía obtenida experimentalmente (papel de cromatografía Whatman 3mm-CHR y agua), la cual va a ser utilizada como ejemplo gráfico para explicar el procedimiento.

Recorte

La Fig. 3.12 muestra gráficamente el primer paso, consistente en recortar la zona que se corresponde con una sola cinta. En este caso se recorta la cinta del extremo derecho, para ello hay que indicarle al programa las coordenadas que delimitan el rectángulo rojo. A la derecha de la figura se muestra con mayor detalle el recorte obtenido y se señala la barrera hidrofóbica, el área de entrada y la posición $x = 0$.

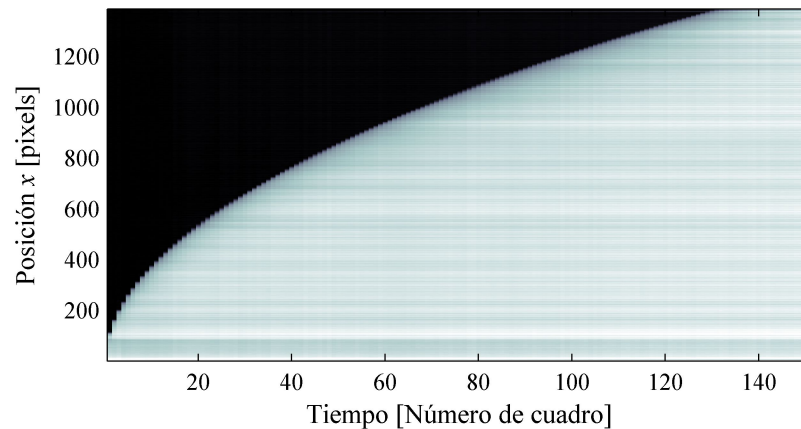


Figura 3.14: Matriz de perfil de intensidad en función del tiempo. Cada columna se obtiene promediando lateralmente cada una de las imágenes de la Fig. 3.13 en este caso se muestran todos los cuadros (1 cada 5 s). Las líneas horizontales se corresponden con la textura del papel, la cual no es uniforme a lo largo de la cinta.

Debe notarse que para que este primer paso funcione las cintas deben estar paralelas entre sí, y además deben estar alineadas con la cámara. Si esto no se cumple se tendría que incluir otro paso para girar las imágenes, lo cual es tedioso y resta resolución a las imágenes. De la misma forma resulta conveniente que las cintas no sólo estén paralelas, sino que además estén alineadas, de forma que las coordenada en pixels de la posición inicial sea la misma para todas las cintas.

Sustracción del fondo

Para poder detectar el frente se utiliza el método de sustraer el fondo de manera de visualizar los cambios en las imágenes debido al llenado. La Fig. 3.13 muestra una secuencia de imágenes ya recortadas correspondiente al llenado con agua de una cinta. Para una mejor visualización, sólo se muestran algunos cuadros de la secuencia completa. El intervalo entre cada cuadro es de 30 s. A continuación se calcula la diferencia entre cada cuadro con el primero, correspondiente a la imagen de la cinta seca. El resultado se puede apreciar en la imagen inferior de la Fig. 3.13, donde además la imagen fue convertida a escala de grises. Puede observarse que este proceso elimina toda la información que no tiene que ver con el avance del líquido.

Así como en el paso anterior era necesario lograr la alineación y el paralelismo en el experimento, este paso requiere la estabilidad temporal. Es fundamental que el dispositivo y la cámara permanezcan sin moverse durante el transcurso del experimento a fin de conservar de forma estable la posición de las cintas en las imágenes obtenidas. Igualmente, es necesario mantener las condiciones de iluminación y la respuesta de la cámara. Como se explicó anteriormente, lo primero se logra gracias a la buena intensidad del panel de retroiluminación y lo segundo se logra utilizando los modos manuales de la cámara.

Promediado lateral

Cada imagen es promediada lateralmente a lo largo de la cinta de forma de obtener un vector en escala de grises por cada cuadro. El conjunto de vectores conforma una matriz que condensa la evolución temporal. El resultado se muestra en la Fig. 3.14 donde puede apreciarse a simple vista la dinámica tipo \sqrt{t} . Esta matriz es la salida del primer código de Matlab. La zona negra representa a zonas secas del papel y la gris a zonas mojadas. En la parte inferior se puede apreciar una banda gris oscuro, esto se corresponde con la zona donde se encuentra la barrera hidrofóbica la cual atenúa ligeramente el paso de la luz.

La matriz obtenida es la salida del primer código de Matlab y condensa la información importante de todas las fotografías. Cada columna de la matriz se corresponde con el perfil de intensidad longitudinal de una cinta en un determinado cuadro. Adjunto a esta matriz se construye un vector de tiempos que permite traducir el número de cuadro a una escala temporal en segundos. La forma automática de realizar esto consiste en leer la información EXIF de cada archivo de imagen, la cual contiene la hora a la que fue tomada la fotografía. En el caso de usar un video, el factor de conversión debe introducirse a mano utilizando la velocidad de adquisición como referencia.

Normalización e identificación del frente

El último paso del procesamiento de las imágenes consiste en normalizar la intensidad de los vectores de perfil y luego deducir la posición del frente de líquido. Para la normalización, cada vector se divide por el último, el cual se corresponde con la cinta completamente saturada de líquido. El resultado de este proceso se muestra en la Fig. 3.15, en la cual se grafican por claridad sólo algunos de los vectores de intensidad en función de la posición x . Las zonas saturadas de líquido se corresponden con valores en torno a 1, mientras que las zonas completamente secas se corresponden con valores en torno a 0. Los valores de corte de 10% y 60% se encuentran indicados con línea discontinua. Puede observarse que dentro de este rango, la determinación visual de la posición del frente se vuelve insensible al valor de corte seleccionado. El segundo código de Matlab toma la matriz, realiza el proceso de normalización y mediante un valor de corte introducido por el usuario determina la posición del frente. De esta manera se genera un vector de posición (Fig. 3.15) en función del tiempo que representa la salida del proceso de análisis de imágenes.

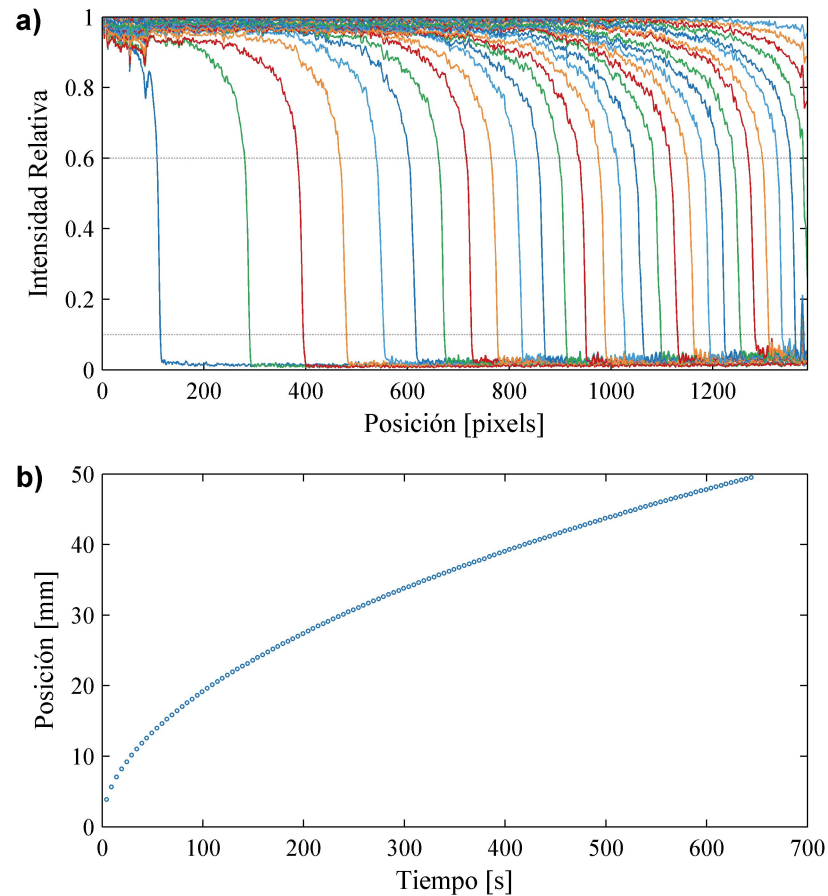


Figura 3.15: a) Perfiles de intensidad normalizados obtenidos para el llenado de una cinta de papel. Por claridad, se muestra sólo uno de cada cinco cuadros. Los valores de corte señalados con línea de punto indican el rango donde la determinación de la posición del frente es insensible al valor de corte seleccionado. b) Resultado final del procesamiento de imágenes, posición del frente de líquido en función del tiempo. Se muestran aquí los puntos correspondientes a todos los cuadros.

Capítulo 4

Problema inverso del llenado capilar

El problema inverso del llenado capilar consiste en encontrar la geometría de un tubo capilar de radio variable a partir de la curva experimental de llenado.

En el presente capítulo se define el problema inverso del llenado capilar y se proponen soluciones para el mismo. El capítulo completo se destina al estudio teórico del problema a través del tratamiento analítico y numérico. Los experimentos diseñados para validar las soluciones propuestas se exponen en el Capítulo [5](#).

El interés en este problema debe enmarcarse dentro de lo explicado en el capítulo introductorio. Nótese que la bibliografía comienza a describir el fenómeno del llenado capilar a principios del siglo XX y sin embargo trabajos sobre llenado capilar de tubos de sección variable no emergen sino hasta principios del siglo XXI. En este sentido, el problema inverso cobra importancia en el contexto actual ya que permite plantear la caracterización no destructiva de materiales nanoporosos así como asistir en el diseño racional de dispositivos microfluídicos.

El trabajo desarrollado en este capítulo y el siguiente fue publicado de forma resumida en la revista *Physical Review Letters*.[\[49\]](#)

4.1. Introducción

La imbibición capilar de micro y nano tubos ha sido bien documentada durante el último siglo, sin embargo el tema está experimentando un renacimiento en el presente. Esto se debe a que el fenómeno de la capilaridad es parte de una amplia variedad de sistemas que cubre desde organismos vivos hasta dispositivos *lab-on-a-chip*. Como se comentó en el Capítulo [2](#), diversos aspectos del mismo están siendo estudiados en la literatura. En particular, en este capítulo se estudia el llenado capilar de tubos de sección variable bajo régimen puramente viscoso.

Denominando l a la posición del menisco y t al tiempo, la velocidad del menisco $u = dl/dt$, viene dada por la ecuación propuesta inicialmente por Reyssat:[\[18\]](#)

$$u(l) = \frac{\sigma \cos \theta}{4\mu r(l)^3 \int_0^l r(x)^{-4} dx} \quad (4.1)$$

donde x es la coordenada axial a lo largo del tubo capilar y $r(x)$ es el radio del tubo en la posición x . Las propiedades del líquido conservan la misma nomenclatura que en

capítulos anteriores: σ es la tensión superficial del líquido, θ es ángulo de contacto y μ es la viscosidad. Nótese que u es función de t a través de $l(t)$. Este modelo supone que las propiedades son uniformes, la superficie es ideal y que las variaciones en el radio son lo suficientemente suaves para poder considerar que el flujo es unidimensional.^{*} Esta ecuación puede deducirse fácilmente si se reemplaza r por $r(l)$ en la ecuación de Young-Laplace (Ec. 2.8), se considera radio variable en la ley de Poiseuille (Ec. 2.9) y se procede de la misma forma que con la deducción de la ecuación de Lucas-Washburn (Ver Cap. 2).

La Ec. 4.1 ha sido utilizada por varios autores para predecir la posición instantánea del menisco $l(t)$ para una función $r(x)$ dada de antemano.^{34 50 35 15} Ese procedimiento se puede designar con el nombre de cálculo directo o problema directo. En el contexto de la Ec. 4.1, el problema inverso consiste en determinar la función completamente desconocida $r(x)$ a partir de la curva de los datos $u(x)$. Esta posibilidad no ha sido discutida en la bibliografía, y constituye el objetivo del presente capítulo.

Es necesario adelantar aquí, que extraer $r(x)$ desde la Ec. 4.1 constituye lo que se denomina en matemática un *problema mal planteado*.[†] Un problema de este tipo es el que no satisface algunas de las tres condiciones que determinan que un problema sea considerado un *problema bien planteado*:

- Existencia de la solución.
- Unicidad de la solución.
- Dependencia continua de la solución con las condiciones iniciales.

Al igual que otros problemas inversos, el problema inverso del llenado capilar presenta múltiples soluciones. Esto puede resultar trivial desde el punto de vista matemático, sin embargo constituye una novedad desde el punto de vista de la mecánica de fluidos: capilares con diferentes geometrías pueden presentar la misma curva de llenado. Lo anterior incluye al bien conocido régimen de Lucas-Washburn, es decir a la relación $l(t) \propto \sqrt{t}$, que siempre fue invariante asociada a capilares de radio uniforme.

Más allá de los aspectos fundamentales, la resolución del problema inverso de la Ec. 4.1 involucra varias aplicaciones potenciales, por ejemplo en el diseño de bombas capilares para sistemas microfluídicos, donde el comportamiento del líquido se encuentra preprogramado en el diseño geométrico de los microcanales.⁵¹ Por otro lado, determinar $r(x)$ a partir de la cinemática del llenado capilar ofrece la posibilidad de desarrollar una técnica experimental que permite caracterizar la geometría interna de nanoporos de manera no destructiva. En este sentido vale la pena destacar que el detalle de la estructura interna de nanocanales continúa siendo inaccesible para técnicas ordinarias utilizadas en laboratorios de nanotecnología. Aún utilizando microscopía SEM, es necesario destruir la muestra para acceder al interior de las estructuras. Una técnica que actualmente permite realizar el estudio de la estructura interna de los nanoporos es el FIBT (Focus ion beam tomography). Esta técnica es bastante costosa, requiere de un equipamiento sofisticado, requiere de un tiempo considerable para realizar las medidas y es destructiva. Por lo tanto, la solución del problema inverso a partir de datos optofluídicos resulta de gran interés

^{*}Un modelo más completo puede encontrarse en el trabajo de Liou y colaboradores.³⁵

[†]Este tipo de problemas en inglés se denominan *ill-posed problem*.

para la caracterización de membranas nanoporosas, las cuales son utilizadas en un gran número de aplicaciones.

Resolver el problema inverso presenta varias dificultades. En lo que sigue se proponen diferentes enfoques para atacar el problema. En primer instancia se realiza un planteo como problema discreto, el mismo no permite arribar a una solución concreta pero resulta muy ilustrativo de la naturaleza del problema. En la subsiguiente sección se realiza un tratamiento como problema continuo. Mediante este enfoque se logra una solución formal al problema inverso.

4.2. Problema discreto

El objetivo final del problema es obtener $r(x)$ a partir de datos experimentales de llenado $l(t)$. Dado que estos datos suelen presentarse como un conjunto finito de puntos, cabe plantear como primera aproximación un modelo discreto del problema.

Sea un tubo de sección variable formado por una sucesión de tubos más pequeños de radios uniformes r_j y largo constante Δx , los experimentos arrojarán una sucesión de tiempos de llenado Δt_j cuando se alcanza el final de cada sección. El problema inverso, en este caso, consiste en encontrar la sucesión de radios r_j que justifica al conjunto de datos experimentales Δt_j . Para analizar este problema primero planteamos el problema directo, es decir discretizamos la Ec. 4.1. Para ello supongamos que el menisco se encuentra en el tubo de radio r_i el cual tarda un tiempo Δt_i en llenarse, luego:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t_i} = \frac{\sigma \cos \theta}{4\mu r_i^3 \left[\sum_{j=1}^i r_j^{-4} \Delta x \right]} \quad (4.2)$$

reordenando, tenemos:

$$r_i^3 \sum_{j=1}^i r_j^{-4} = \frac{4\mu}{\sigma \cos \theta} \frac{\Delta x^2}{\Delta t_i} \quad (4.3)$$

para simplificar la notación conviene agrupar los factores del miembro de la derecha y definir el siguiente conjunto de variables

$$\alpha_i = \frac{4\mu \Delta x^2}{\sigma \cos \theta \Delta t_i} \quad (4.4)$$

las cuales condensarán la información experimental.

Haciendo uso de esta definición reescribimos la ecuación anterior y tenemos:

$$r_i^3 \sum_{j=1}^{i-1} r_j^{-4} + \frac{1}{r_i} = \alpha_i \quad (4.5)$$

en este punto el problema inverso puede simplificarse y plantearse como encontrar r_i a partir de conocer α_i y r_1, r_2, \dots, r_{i-1} , para luego repetir lo mismo para $i + 1$. De igual forma el problema directo consiste en calcular α_i a partir de los radios r_1, r_2, \dots, r_i . La Ec. 4.5 expresa al problema discreto y servirá para ilustrar la dificultad central que aloja la resolución del problema inverso: la multiplicidad de soluciones.

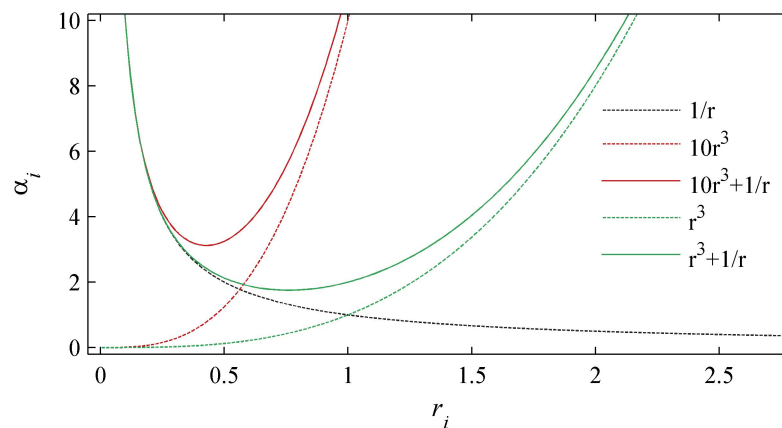


Figura 4.1: α_i vs. r_i calculada a partir de la Ec. 4.5 para dos valores de la sumatoria R_i .

Para la discusión que sigue a continuación, conviene definir antes la siguiente variable:

$$R_i = \sum_{j=1}^{i-1} r_j^{-4} \quad (4.6)$$

la cual representa una cantidad proporcional a la resistencia hidráulica de todos los tubos anteriores al i -ésimo tubo.

La Fig. 4.1 presenta la gráfica en unidades arbitrarias de α_i vs. r_i calculada a partir de la Ec. 4.5. A modo de ejemplo se muestran las curvas (línea continua) para dos valores de R_i . Adicionalmente se grafica cada término de la Ec. 4.5 (líneas discontinuas). Puede observarse claramente que, si uno conoce α_i , existen dos valores de r_i que satisfacen la Ec. 4.5.

La existencia de dos soluciones constituye un hecho interesante desde el punto de vista físico; significa que hay dos posibles radios que satisfacen el mismo tiempo de llenado. Físicamente puede explicarse teniendo en cuenta que el tiempo de llenado será un balance entre la fuerza impulsora y el volumen total de líquido que se necesita para llenar el tubito. La solución de menor radio tiene menos fuerza impulsora, pero la de mayor radio necesita más líquido. Analizando las ecuaciones, uno puede notar que esto solo ocurre cuando $R_i \neq 0$. Ello implica que existen dos tubos de diferente radio que presentan el mismo tiempo de llenado siempre que la resistencia hidráulica previa no sea nula.

Para ser más precisos matemáticamente podemos escribir la Ec. 4.5 en forma polinómica:

$$R_i r_i^4 - \alpha_i r_i + 1 = 0 \quad (4.7)$$

donde queda en evidencia que se trata de un polinomio de orden 4 con coeficientes $[R_i \ 0 \ 0 \ -\alpha_i \ 1]$. El mismo presenta 4 raíces y para valores positivos de R_i y α_i , dos de ellas siempre son imaginarias, mientras que las otras dos pueden ser positivas reales o imaginarias dependiendo de la relación entre estas dos variables. Observando la gráfica de la Fig. 4.1 puede verse que para $R_i > 0$ existen valores de α_i que no cruzan a las líneas continuas. En términos prácticos esto implica que podrían existir valores de α_i inconsistentes con una solución real, lo cual puede complicar la solución en el caso de que exista ruido experimental que modifique aleatoriamente los valores de α_i .

Suponiendo que los valores de α_i son consistentes, una vez determinadas las dos soluciones para el paso i , existirán dos ecuaciones a resolver para el paso $i + 1$ que a priori tendrán dos soluciones cada una. Aplicando esta lógica recursivamente, para un conjunto de datos α_i se puede construir un árbol binario de soluciones que, en principio, son todas válidas; es decir existen 2^i soluciones. A continuación graficaremos esto con un ejemplo sencillo.

4.2.1. Ejemplo numérico

Un tubo de radio constante está integrado por tres tubitos de radio $[r_1 \ r_2 \ r_3] = [1 \ 1 \ 1]$ y largo Δx . Mediante la Ec. 4.5 se obtienen los coeficientes $[\alpha_1 \ \alpha_2 \ \alpha_3] = [1 \ 2 \ 3]$. Si consideramos a los radios \hat{r}_i como incógnitas, podemos resolver la Ec. 4.7 para los distintos valores de $i = 1, 2, 3$. Para $i=1$, es trivial y $\hat{r}_1 = 1/\alpha_1 = 1$. Para $i=2$, la Ec. 4.7 permite construir el siguiente polinomio:

$$p_2(r_2) = \hat{r}_2^4 - 2\hat{r}_2 + 1 \quad (4.8)$$

el cual se encuentra graficado en la Fig. 4.2 (línea azul). Puede observarse que existen dos raíces reales, $\hat{r}_{2,1} = 0,5437$ y $\hat{r}_{2,2} = 1$. A priori, ambas son soluciones correctas al problema inverso.

A continuación construimos los polinomios para $i = 3$. Si tomamos la solución $\hat{r}_{2,1}$, obtenemos el polinomio:

$$p_{3,1}(r_3) = 12,4445\hat{r}_3^4 - 3\hat{r}_3 + 1 \quad (4.9)$$

el cual se encuentra graficado en la Fig. 4.2 (línea roja). En este caso no hay raíces reales y por lo tanto se puede asumir que $\hat{r}_{2,1}$ no era una solución válida. Por el contrario, si tomamos $\hat{r}_{2,2}$ como solución válida para $i=2$, podemos construir el polinomio.

$$p_{3,2}(r_3) = 2\hat{r}_3^4 - 3\hat{r}_3 + 1 \quad (4.10)$$

el cual se encuentra graficado en la Fig. 4.2 (línea verde). En este caso sí existen raíces reales las cuales ofrecen dos soluciones posibles: $\hat{r}_{3,1} = 0,3425$ y $\hat{r}_{3,2} = 1$.

Concluyendo, se encuentra que el conjunto de datos $\alpha = [1 \ 2 \ 3]$ genera dos soluciones posibles:

$$[\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3] = [1 \ 1 \ 1] \quad (4.11)$$

$$[\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3] = [1 \ 1 \ 0,3425] \quad (4.12)$$

4.2.2. Árbol binario de soluciones

Se desarrolló un código que explora las posibles soluciones \hat{r}_i que satisfacen al conjunto de datos α_i . El programa construye un árbol binario de soluciones de forma análoga al ejemplo anterior. Cuando encuentra que una solución lleva a soluciones imaginarias en el siguiente paso anula esa rama del árbol y deja de explorar por ese lado. El código se presenta en el Apéndice A con comentarios. En la Fig. 4.3 se presenta un ejemplo de las múltiples soluciones que se pueden llegar a obtener. En este caso, el conjunto de datos α_i se obtuvo simulando un tubo con el siguiente conjunto de radios:

$$[\hat{r}_1, \dots, \hat{r}_8] = [1 \ 1 \ 1 \ 1 \ 1,2 \ 1,4 \ 1,6 \ 1,8] \quad (4.13)$$

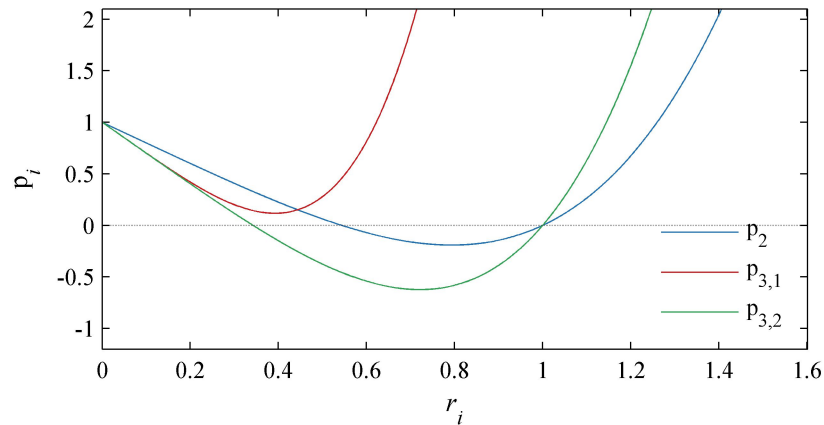


Figura 4.2: Polinomios obtenidos en la inversión del problema discreto para un tubo de radio uniforme. La línea discontinua indica el cero y en el cruce con las líneas continuas aparecen las raíces de los polinomios.

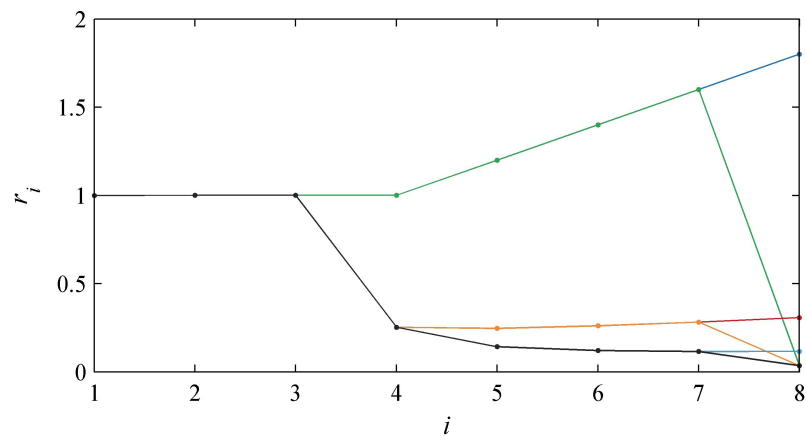


Figura 4.3: Árbol de soluciones al problema inverso discreto para un conjunto r_i de 8 elementos que muestra la existencia de múltiples soluciones.

puede observarse que se obtuvieron 6 soluciones. Las mismas se agrupan en tres pares, donde cada par sólo se diferencia en el último punto. Vale la pena insistir en que estos 6 diferentes perfiles se llenaran capilarmente exactamente de la misma manera, es decir, que mostrarán los mismos valores de tiempo de llenado para cada sección del tubo.

El ejemplo de la Fig. 4.3 muestra las limitaciones del enfoque discreto para resolver el problema inverso, al mismo tiempo que presenta el problema de las múltiples soluciones. En la sección siguiente se propone un enfoque más formal basado en la versión continua del problema el cual pone en evidencia el origen de las múltiples soluciones y se sugieren formas para resolver el problema.

4.3. Problema continuo

En esta sección se desarrolla el problema inverso de forma continua. A continuación se presenta el desarrollo analítico que demuestra la existencia de múltiples soluciones, luego se ejemplifican los resultados utilizando el tubo uniforme y finalmente se discute de qué manera sería posible identificar la solución correcta.

4.3.1. Inversión

A continuación se desarrolla la inversión de la Ec. 4.1 a fin de obtener una expresión explícita de $r(x)$ en función de $u(x)$. En primer lugar despejamos el integral:

$$\int_0^l r(x)^{-4} dx = \frac{\sigma \cos \theta}{4\mu r(l)^3 u(l)} \quad (4.14)$$

para simplificar la notación, definimos $c = \sigma \cos \theta / \mu$. A continuación derivamos ambos lados de la igualdad con respecto a l :

$$\frac{d}{dl} \left[\int_0^l r(x)^{-4} dx \right] = \frac{c}{4} \frac{d}{dl} \left[r(l)^{-3} u(l)^{-1} \right] \quad (4.15)$$

aplicamos la regla de Leibnitz en el término izquierdo y la regla de la cadena en el término derecho y obtenemos:

$$\frac{1}{r(l)^4} = \frac{c}{4} \left[-3r(l)^{-4} u(l)^{-1} \frac{dr}{dl} - r(l)^{-3} u(l)^{-2} \frac{du}{dl} \right] \quad (4.16)$$

reordenando tenemos:

$$3u^{-1} \frac{dr}{dl} + r(l)u(l)^{-2} \frac{du}{dl} = -\frac{4}{c} \quad (4.17)$$

multiplicamos ambos miembros por $u(l)^{4/3}/3$ a fin de poder reagrupar las derivadas:

$$u^{1/3} \frac{dr}{dl} + r(l) \frac{1}{3} u(l)^{-2/3} \frac{du}{dl} = -\frac{4u(l)^{4/3}}{3c} \quad (4.18)$$

finalmente, podemos aplicar la regla de la cadena para agrupar los términos de la izquierda:

$$\frac{d}{dl} \left[r(l)u(l)^{1/3} \right] = -\frac{4u(l)^{4/3}}{3c} \quad (4.19)$$

La integración de la Ec. 4.19 nos lleva a la expresión explícita de $r(l)$ que estábamos buscando:

$$r(l) = \left[r(l_0)u(l_0)^{1/3} + \frac{4}{3c} \int_{l_0}^l u(l)^{4/3} dl \right] u(l)^{-1/3} \quad (4.20)$$

donde l_0 es un límite arbitrario de integración. La Ec. 4.20 permite analizar el origen de la multiplicidad de soluciones. Para encontrar $r(l)$ se necesita conocer la función $u(l)$ y al menos un dato más: en esta expresión es el radio en la posición arbitraria l_0 .

Para una determinada función $r(x)$ puede calcularse la posición adimensional l/L en función del tiempo adimensional t/T para el llenado de un tubo de largo L que tarda un tiempo T en llenarse a través de la integración de la Ec. 4.1. La velocidad del menisco $u(l)$ obtenida puede utilizarse para alimentar la Ec. 4.20 dejando $r_0 = r(l_0)$ como un parámetro libre. Así se obtiene una familia de soluciones $\hat{r}_{r_0}(x)$ entre las cuales se encuentra $r(x)$. A continuación se ilustra este procedimiento con un ejemplo.

4.3.2. Inversión del tubo uniforme

En esta sección se desarrolla a modo de ejemplo la inversión del problema para el caso simple de un tubo capilar de radio constante R . El tiempo total de llenado T viene dado por $2L^2/cR$, luego la posición adimensional viene dada por:

$$\frac{l}{L} = \sqrt{\frac{t}{T}} \quad (4.21)$$

que, por supuesto, coincide con el resultado de Lucas-Washburn. La velocidad viene dada por:

$$u(l) = \frac{1}{2} \frac{L}{T} \frac{L}{l} \quad (4.22)$$

Si establecemos que el límite de integración sea el final del tubo, tenemos que $l_0 = L$ y $r_0 = r(L)$ y la Ec. 4.20 se convierte en:

$$\hat{r}_{r_0}(l) = \left[r_0 u(L)^{1/3} + \frac{4}{3c} \int_l^L u(l)^{4/3} dl \right] u(l)^{-1/3} \quad (4.23)$$

Ahora, a fin de obtener la familia de soluciones que satisfacen la Ec. 4.22 reemplazamos $u(l)$ y obtenemos

$$\hat{r}_{r_0}(l) = \left[r_0 \left(\frac{1}{2} \frac{L}{T} \right)^{1/3} + \frac{4}{3c} \left(\frac{1}{2} \frac{L}{T} \right)^{4/3} \int_l^L (L/l)^{4/3} dl \right] \left(\frac{1}{2} \frac{L}{T} \right)^{-1/3} (l/L)^{1/3} \quad (4.24)$$

simplificando tenemos:

$$\hat{r}_{r_0}(l) = \left[r_0 + \frac{4}{3c} \frac{1}{2} \frac{L^2}{T} \int_{l/L}^1 (l/L)^{-4/3} d(l/L) \right] (l/L)^{1/3} \quad (4.25)$$

resolviendo el integral llegamos a:

$$\int_{l/L}^1 (l/L)^{-4/3} d(l/L) = \left[-3(l/L)^{-1/3} \right]_{l/L}^1 = 3(l/L)^{-1/3} - 3 \quad (4.26)$$

teniendo en cuenta que $L^2/2T = cR/2$ reemplazando tenemos:

$$\hat{r}_{r_0}(l) = \left[r_0 + \frac{R}{3} \left(3(l/L)^{-1/3} - 3 \right) \right] (l/L)^{1/3} \quad (4.27)$$

simplificando, obtenemos el conjunto de funciones $r(x)$ que satisfacen el mismo llenado que un tubo de radio uniforme R :

$$r(x) = R + (r_0 - R) \left(\frac{l}{L} \right)^{1/3} \quad (4.28)$$

donde podemos observar que para $r_0 = R$, $r(x) = R$. La Ec. 4.28 representa a una familia infinita de soluciones del problema inverso de obtener $r(x)$ a partir de la Ec. 4.22. Como se explicó anteriormente, cada miembro de la familia queda parametrizado por la constante r_0 que representa al radio en el extremo final del tubo. La Fig. 4.4 muestra el resultado de la Ec. 4.28 para algunos valores de r_0 .

Desde el punto de vista físico, es necesario remarcar que la dinámica de la raíz del tiempo fue siempre invariablemente asociada a un tubo de radio uniforme. Aquí se demostró que existen otras geometrías, infinitas de hecho, capaces de presentar el mismo comportamiento.

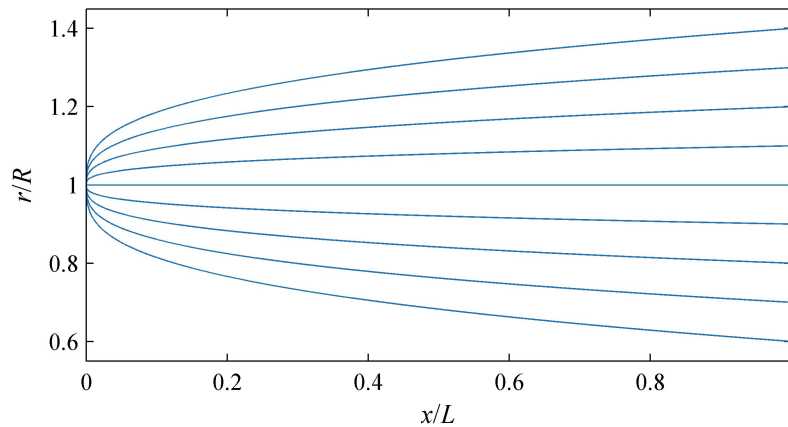


Figura 4.4: Familia de tubos que presentan la misma curva de llenado $l(t)$ que un tubo de radio R y largo L . Las curvas fueron obtenidas como solución del problema inverso mediante la Ec. 4.28 para distintos valores del parámetro r_0 , correspondiente con el radio al final del tubo.

4.3.3. Identificación de la solución correcta

Teniendo en cuenta el ejemplo de la Fig. 4.4, se pone en evidencia que para identificar cuál es la solución correcta dentro de la familia de soluciones es necesario contar con información adicional. En el caso del ejemplo anterior bastaba con conocer el valor del radio al final del tubo. Más precisamente uno necesita conocer r_0 o cualquier otro dato único más allá de la curva $u(l)$; por ejemplo, el volumen total del tubo. Información sobre la simetría del tubo también podría ser útil. Sin embargo, vale la pena notar que no cualquier dato sirve: por ejemplo, todas las soluciones comparten el mismo radio inicial y por lo tanto conocer este valor de radio no permite discernir cual de las soluciones es la correcta. En términos prácticos, si se piensa en las aplicaciones, la solución correcta podría ser la que satisface la porosidad de una membrana o el radio final medido con microscopia.

Anteriormente se dijo que l_0 es un límite de integración arbitrario. Ahora se puede notar la conveniencia de haber elegido $l_0 = L$ en el desarrollo de la sección anterior. En los hechos, la Ec. 4.20 determina que r_0 es la condición de borde requerida para conferir unicidad a la solución. En este sentido, $l_0 = L$ es la elección más apropiada* a la hora de calcular el integral de la Ec. 4.20 proveyendo el radio final $r(L)$.

En términos del problema inverso, identificar la solución correcta proveyendo el radio final $r(L)$ conlleva dos problemas: propaga la incertidumbre de $r(L)$ a toda la solución $r(x)$ y además requiere alguna otra técnica experimental diferente al seguimiento del llenado capilar para aportar información extra. En la sección siguiente se ensayan algunas soluciones que superan estos problemas.

*También lo es desde el punto de vista numérico, ya que implica sumar números de orden similar.

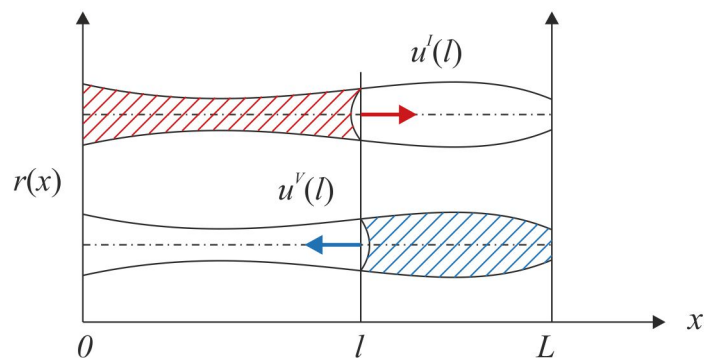


Figura 4.5: Esquema del llenado en ambas direcciones de un tubo de sección variable. El contorno de las figuras del tubo representa a la función $r(x)$. Las zonas sombreadas representan la porción del tubo llena de líquido cuando el menisco se encuentra en la posición l en rojo para la dirección de ida y en azul para la dirección de vuelta.

4.4. Llenado en ambas direcciones

En esta sección se discute la posibilidad de identificar la solución correcta dentro de la familia de soluciones utilizando los datos del llenado capilar en la dirección contraria. En muchos sistemas experimentales, es posible medir el llenado capilar en ambas direcciones del tubo. Es decir, en la dirección de ida el menisco viaja con velocidad u^I desde $x = 0$ a L y en la dirección de vuelta viaja con velocidad u^V desde $x = L$ hasta 0 , tal como se esquematiza en la Fig. 4.5.

Para ello el tubo tiene que estar abierto en ambos extremos, o en el caso de una membrana la misma tiene que estar autosostenida. Vale la pena aclarar que los datos se obtendrían a partir de experimentos diferentes sobre la misma muestra. En términos prácticos, esto implicaría llenar el tubo desde un extremo y, luego del secado, llenarlo desde el otro extremo. Si bien esto parece ser un poco restrictivo, en una gran cantidad de casos se cuenta con esta posibilidad ya que en general las membranas nanoporosas son de utilidad cuando permiten el paso de fluido a través de ellas.

En un primer enfoque, las dos direcciones de llenado pueden utilizarse de la siguiente manera: u^I y u^V se ingresan en la Ec. 4.20 para generar dos familias de soluciones $r_I(x)$ y $r_V(x)$, luego se busca cuál es la solución que pertenece a ambas familias. Este procedimiento, aunque intuitivo es poco práctico de implementar ya que implicaría comparar todos los pares de soluciones.

Considerando las dos direcciones de llenado, la solución propuesta consiste en obtener una familia de soluciones $r(x)$ a partir de la curva u^I y luego verificar cual de ellas satisface la curva de llenado en la dirección contraria u^V . Se debe notar que este procedimiento es simétrico y por lo tanto invertir los roles de u^I y u^V debería producir la misma $r(x)$. Sin embargo esto sólo es cierto en términos analíticos. La presencia de errores experimentales llevará indefectiblemente a encontrar soluciones diferentes.

Teniendo en cuenta los errores experimentales, se reformula el procedimiento. A partir de la curva experimental $u^I(x)$, se obtiene mediante la Ec. 4.20 la familia de soluciones $r_{r_L}^I(x)$ parametrizada con el radio final r_L . Para cada valor del parámetro r_L se construye

una curva $u_{r_L}^V(x)$ mediante la Ec. 4.1 y se compara con la curva experimental $u^V(x)$. En esta comparación se calcula el error cuadrático medio:

$$\varepsilon^V(r_L) = \frac{1}{L} \int_0^L (u_{r_L}^V(x) - u^V(x))^2 dx \quad (4.29)$$

y se busca cuál es el valor de r_L que produce el menor error ε^V . De esta forma se obtiene la solución $r^I(x)$, que es la solución que mejor satisface $u^V(x)$ entre las que satisfacen perfectamente a $u^I(x)$.

El procedimiento se repite invirtiendo los roles. Con la curva $u^V(x)$ y la Ec. 4.20 se obtienen las soluciones $r_{r_0}^V(x)$, parametrizadas con el radio inicial r_0 . Con la Ec. 4.1 se obtienen las curvas $u_{r_0}^I(x)$, que se comparan con $u^I(x)$ mediante la siguiente función:

$$\varepsilon^I(r_0) = \frac{1}{L} \int_0^L (u_{r_0}^I(x) - u^I(x))^2 dx \quad (4.30)$$

la cual permite identificar la segunda solución $r^V(x)$. En palabras, $r^V(x)$ es la solución que mejor satisface $u^I(x)$ entre las que satisfacen perfectamente a $u^V(x)$.

Se mencionó anteriormente que pretender encontrar $r(x)$ a partir de $u(x)$ es un problema indeterminado, debido a que es necesario al menos un dato más. Al utilizar las dos direcciones de llenado esta situación cambia. El problema se convierte en sobredeterminado, ya que no se incorpora un solo dato sino toda una curva $u(x)$. Esto que puede parecer una desventaja en realidad se puede aprovechar de forma muy útil: la compatibilidad entre las dos soluciones $r^I(x)$ y $r^V(x)$ funciona como un test de consistencia del modelo. Si las soluciones no coinciden dentro de los errores experimentales indica que alguna de las hipótesis del modelo no se satisface adecuadamente. En esto la solución propuesta es superior a tener un solo dato adicional, ya que en ese caso siempre se obtiene una solución sin importar que el modelo sea incorrecto.

4.4.1. Ejemplo: soluciones al tubo de radio uniforme

Retomando el ejemplo de la sección 4.3.2 se pueden construir las curvas de llenado de la dirección contraria invirtiendo las soluciones presentadas en la Ec. 4.28. El resultado se muestra en la Fig. 4.6-a como posición adimensional en función del tiempo adimensional. Cada una de estas curvas representa al llenado en la dirección contraria de cada una de las funciones radio presentadas en la Fig. 4.4. Las curvas más lentas se corresponden con valores mayores de r_0 . En color rojo se destaca la que se correspondería con la solución correcta para el tubo recto, es decir $l/L = \sqrt{t/T}$.

Calculando la diferencia cuadrática media de cada una de estas curvas azules con respecto a la curva roja se puede obtener la curva de error ϵ en función del parámetro r_0 . Dicha curva se encuentra representada en un gráfico semi-logarítmico en la Fig. 4.6. Puede observarse que el error decae en torno a la solución correcta. Estrictamente, el error es nulo en $r_0 = 1$ y en la representación logarítmica diverge hacia $-\infty$, por ello la flecha azul. Matemáticamente puede demostrarse que calcular el error a partir de las curvas de llenado $l(t)$ presenta el mismo mínimo que si se calculan a partir de las curvas de velocidad $u(l)$ (Ec. 4.29 y 4.30).

En este caso, dada la simetría del problema, resulta evidente que al invertir el rol de $u^I(l)$ y $u^V(l)$ se obtienen las mismas gráficas y por lo tanto no vale la pena realizarlas.

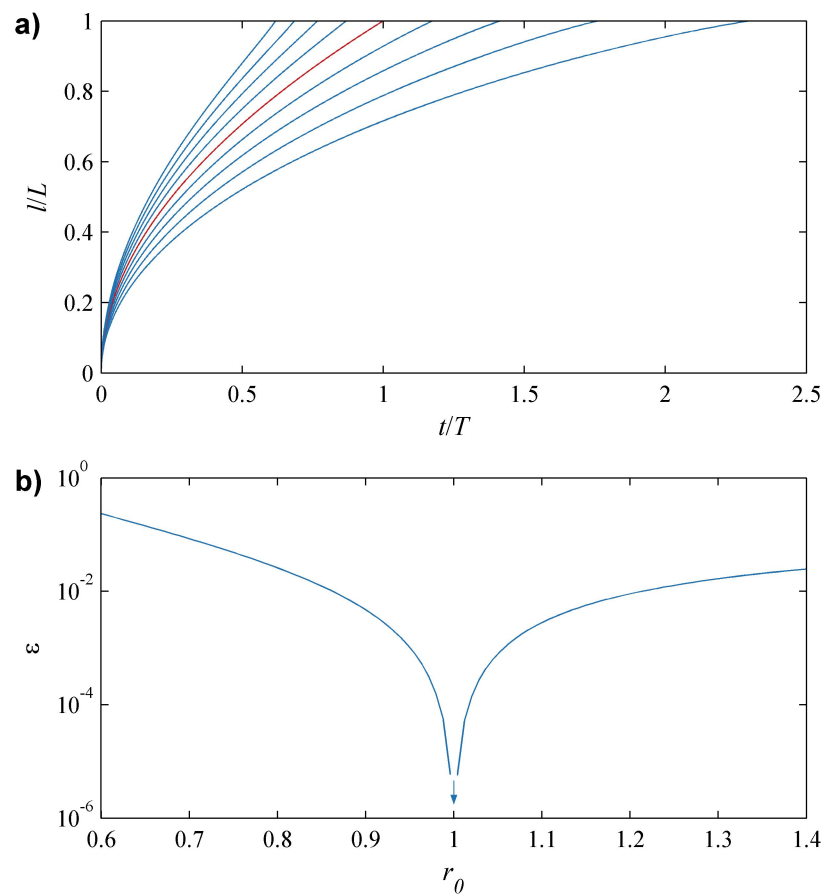


Figura 4.6: a) Curvas de llenado en la dirección contraria de la familia de soluciones presentadas en la Fig. 4.4. En rojo se indica la curva de llenado en la dirección contraria del tubo correcto. b) Error cuadrático medio en ejes semilogarítmicos entre las curvas azules y la curva roja de la figura superior. Por tratarse de un modelo analítico, el error es nulo en $r_0 = 1$ y su representación diverge.

4.4.2. Tratamiento numérico

La resolución numérica de la Ec. 4.20 no es trivial. El principal problema tiene que ver con la divergencia de la función $u(x)$ cuando $x \rightarrow 0$. Las integrales numéricas se estiman mediante la suma de diferenciales finitos. Para ello la función $u(x)$ se representa como un vector y hay que tener cuidado con dos cosas: En primer lugar, al realizar la sumatoria de los elementos y según el método de regularización adoptado para derivar $l(t)$, los primeros elementos del vector tendrán valores divergentes ($\rightarrow +\infty$). En segundo lugar, la función $u(x)$ tiene valores grandes para x chicos y valores muy chicos para x grandes. Si se realiza una sumatoria en el orden de x creciente, se añadirán números chicos a una sumatoria grande, con lo cual se pierde precisión y eventualmente se produce una falla total en el cálculo.

Para realizar una buena estimación numérica de los integrales involucrados en la Ec. 4.20 es necesario calcular las sumatorias en orden inverso, es decir desde $L \rightarrow 0$. En los software de cálculo esto se logra invirtiendo el orden de los componentes del vector de

velocidades, es decir invirtiendo el orden de sus elementos.

4.5. Cambio de variables

El proceso de imbibición capilar puede ser seguido experimentalmente de otras formas diferentes al registro de la posición del menisco en función del tiempo; un método clásico por ejemplo consiste en registrar el peso de líquido absorbido en función del tiempo. En particular, dentro de este trabajo de tesis, se realiza el seguimiento del llenado capilar de membranas nanoporosas utilizando la técnica interferométrica expuesta en capítulos previos. En esta técnica es posible determinar la fracción en volumen de líquido que ingresó a la membrana. En la bibliografía se encuentran otras técnicas con aplicación en matrices nanoporosas, por ejemplo gravimetría,^[52] absorción de neutrones,^[53] o simplemente determinando en forma geométrica el volumen de líquido que ingresa.^[54] Todos estos métodos tienen en común que permiten conocer el volumen de líquido $v(t)$ dentro de los poros en función del tiempo. Igualmente se podría determinar una variable que sea proporcional al área de pared mojada, aunque no se ha encontrado ninguna implementación en la bibliografía.

A fin de poder contemplar estas posibilidades, en esta sección se procede a extender el modelo para el caso donde la variable experimental es proporcional al volumen $v(t)$ o al área de pared mojada $s(t)$. Para ello se ejecuta un cambio de variables teniendo en cuenta que v o s pueden ser entendidas como una función de la posición del menisco l , aunque a priori no se tenga acceso a esta variable. A continuación se implementan estos cambios de variable.

4.5.1. Volumen

El cambio de variable de posición del menisco l a volumen de líquido dentro del tubo v se realiza teniendo en cuenta la siguiente relación:

$$d\hat{v} = \pi r(x)^2 dx \quad (4.31)$$

donde \hat{v} es el volumen del tubo entre el inicio y la posición x . Si multiplicamos ambos miembros de la Ec. [4.1] por $\pi r(l)^2$ y dentro del integral multiplicamos y dividimos por $\pi r(x)^2$ obtenemos:

$$\pi r(l)^2 \frac{dl}{dt} = \frac{\sigma \cos \theta \pi r(l)^2}{4\mu r(l)^3 \frac{1}{\pi} \int_0^l r(x)^{-6} \pi r(x)^2 dx} \quad (4.32)$$

teniendo en cuenta que $dv(l) = \pi r(l)^2 dl$ y la Ec. [4.31] podemos realizar el cambio de variables dentro y fuera del integral:

$$\frac{dv(l)}{dt} = \frac{\sigma \cos \theta \pi^2}{4\mu r(l) \int_0^{v(l)} r(x)^{-6} d\hat{v}} \quad (4.33)$$

Aquí debe notarse que dado que hay una correlación entre l y v , o entre x y \hat{v} , es posible definir al radio $r(v)$ como función del volumen de líquido dentro del tubo. Esta definición no es intuitiva, pero matemáticamente es válida y resulta útil para los próximos pasos.

En el mismo sentido, otra definición útil es la del caudal en función del volumen, la cual viene dada por $Q(v) = dv/dt$. Utilizando estas definiciones y la constante $c = \sigma \cos \theta / \mu$ podemos reescribir la ecuación anterior:

$$Q(v) = \frac{c\pi^2}{4r(v) \int_0^v r(\hat{v})^{-6} d\hat{v}} \quad (4.34)$$

La Ec. 4.34 tiene la misma forma que la Ec. 4.1 y por lo tanto es susceptible de ser invertida siguiendo pasos análogos a los de la sección 4.3.1. El resultado de este proceso es la siguiente ecuación:

$$r(v) = \left[r(v_0)^5 Q(v_0)^5 + \frac{20}{c\pi^2} \int_v^{v_0} Q(v)^6 dv \right]^{1/5} Q(v)^{-1} \quad (4.35)$$

donde v_0 nuevamente es un límite arbitrario de integración análogo a l_0 . Aunque v_0 sea arbitrario la mejor alternativa, al igual que antes, es tomar el volumen total del poro, es decir $v_0 = v(L) = V$.

La Ec. 4.35 expresa la solución del problema inverso consistente en encontrar la función $r(v)$ a partir de los datos experimentales de caudal $Q(v)$. Como se dijo anteriormente, no es intuitivo pensar a v como variable independiente, pero el lector podrá corroborar que es completamente válido dado que $v(t)$ crece monótonamente. Resulta la Ec. 4.35 y encontrada la solución $r(v)$, el cambio de variables puede ser implementado de forma inversa para recuperar $r(x)$.

Es necesario destacar que el cambio de variables implementado no altera la naturaleza del problema inverso como problema *mal planteado*. Para una dada curva experimental $Q(v)$ se requiere $Q(v_0)$ como condición de contorno. Si no se conoce dicha condición, la Ec. 4.35 devuelve una familia de soluciones posibles. Por lo tanto, el método propuesto para evaluar la solución correcta basado en los datos de ambas direcciones de llenado sigue siendo válido para el caso de trabajar con volumen.

Tubo de radio uniforme

Para ilustrar las múltiples soluciones del problema inverso cuando se trabaja con volumen, en esta sección se analiza el caso del tubo uniforme en analogía con la sección 4.3.2.

El tiempo total de llenado para un tubo de radio R y largo L sigue siendo $T = 2L^2/cR$. El volumen total es $V = \pi R^2 L$ y el volumen de líquido dentro es $v = \pi R^2 l$ y viene dado por:

$$\frac{v}{V} = \sqrt{\frac{t}{T}} \quad (4.36)$$

El caudal $Q(v)$ viene dado por:

$$Q(v) = \frac{1}{2} \frac{V}{T} \frac{V}{v} \quad (4.37)$$

Estableciendo que el límite de integración es $v_0 = V$ y que $r(v_0) = r(V) = r_0$, entonces r_0 es el parámetro dentro de la familia de soluciones de la Ec. 4.35

$$\hat{r}_{r_0}(v) = \left[r_0^5 Q(V)^5 + \frac{20}{c\pi^2} \int_v^V Q(v)^6 dv \right]^{1/5} Q(v)^{-1} \quad (4.38)$$

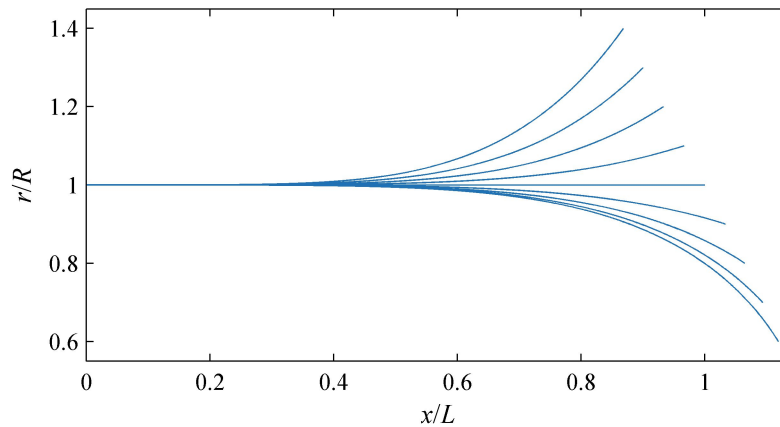


Figura 4.7: Familia de tubos que presentan la misma dinámica de llenado $v(t)$ que un tubo de radio R y largo L . Las curvas fueron obtenidas como solución del problema inverso mediante la Ec. 4.43 para distintos valores del parámetro r_0 , correspondiente con el radio al final del tubo.

reemplazando $Q(v)$ obtenemos:

$$\hat{r}_{r_0}(v) = \left[r_0^5 \left(\frac{1}{2} \frac{V}{T} \right)^5 + \frac{20}{c\pi^2} \left(\frac{1}{2} \frac{V}{T} \right)^6 \int_v^V \left(\frac{V}{v} \right)^6 dv \right]^{1/5} \left(\frac{1}{2} \frac{V}{T} \frac{v} \right)^{-1} \quad (4.39)$$

simplificando y realizando un cambio de variables en el integral, tenemos:

$$\hat{r}_{r_0}(v) = \left[r_0^5 + \frac{20}{c\pi^2} \frac{1}{2} \frac{V}{T} V \int_{v/V}^1 \left(\frac{v}{V} \right)^{-6} d(v/V) \right]^{1/5} \frac{v}{V} \quad (4.40)$$

resolviendo el integral obtenemos

$$\int_{v/V}^1 \left(\frac{v}{V} \right)^{-6} d(v/V) = \left[-\frac{1}{5} \left(\frac{v}{V} \right)^{-5} \right]_{v/V}^1 = \frac{1}{5} \left(\frac{v}{V} \right)^{-5} - \frac{1}{5} \quad (4.41)$$

teniendo en cuenta que $V^2/2T = c\pi^2 R^5/4$ y reemplazando el integral tenemos:

$$\hat{r}_{r_0}(v) = \left[r_0^5 + 5R^5 \left(\frac{1}{5} \left(\frac{v}{V} \right)^{-5} - \frac{1}{5} \right) \right]^{1/5} \frac{v}{V} \quad (4.42)$$

simplificando:

$$\hat{r}_{r_0}(v) = \left[R^5 + (r_0^5 - R^5) \left(\frac{v}{V} \right)^5 \right]^{1/5} \quad (4.43)$$

La Fig. 4.7, en analogía a la Fig. 4.4, muestra el resultado de la Ec. 4.43 para algunos valores de r_0 en torno a R . Para convertir la coordenada v en la coordenada l se despeja dx en la Ec. 4.31 y se integra de forma de obtener $\hat{v}(x)$.

Al igual que en el caso de la familia de soluciones que se muestran en la Fig. 4.4, la dinámica $v(t) \propto \sqrt{t}$ de Lucas-Washburn fue históricamente asociada a un tubo de radio

constante. Este trabajo de tesis, a través del planteo del problema inverso, es el primero en demostrar que existen otras geometrías que cumplen con esa dinámica. Observando las curvas de la Fig. 4.7 es posible realizar una aproximación cualitativa para entender este fenómeno desde el punto de vista físico. Todos los tubos presentan el mismo tiempo de llenado y el mismo volumen total, por lo tanto para cumplir con esto los tubos divergentes son más cortos y los convergentes más largos. A un dado tiempo, el menisco en un tubo convergente produce más fuerza impulsora que en un tubo divergente, en contrapartida tiene que recorrer una distancia más larga para completar el mismo volumen y además tiene que vencer una resistencia hidráulica mayor.

4.5.2. Área de pared

Para realizar el cambio de variables desde posición del menisco l a superficie de pared mojada s , utilizamos la siguiente relación:

$$d\hat{s} = 2\pi r(x)dx \quad (4.44)$$

donde \hat{s} es la superficie de pared entre el inicio del tubo y la posición x . La ecuación del problema directo se reescribe según:

$$\Psi(s) = \frac{c\pi^2}{r(s)^2 \int_0^s r(\hat{s})^{-5} d\hat{s}} \quad (4.45)$$

donde $\Psi(s)$ es la velocidad de mojado de la pared, es decir es la tasa de cambio temporal del área de pared mojada s . La velocidad de mojado puede entonces derivarse a partir de la curva experimental $s(t)$. Realizando el proceso de inversión se llega a:

$$r(s) = \left[r(s_0)^3 \Psi(s_0)^{3/2} + \frac{1}{4c\pi^2} \frac{3}{2} \int_s^{s_0} \Psi(s)^{5/2} ds \right]^{1/3} \Psi(s)^{-1/2} \quad (4.46)$$

lo cual permite resolver el problema inverso cuando se cuenta con datos experimentales proporcionales al área de pared mojada en función del tiempo.

Si bien no se encontró en la bibliografía ninguna implementación de esta idea, es totalmente factible encontrar fenómenos superficiales que cambien con el mojado. Por ejemplo, el área de pared mojada $s(x)$ se podría correlacionar con la intensidad de fluorescencia de una molécula adherida a la pared, cuya fluorescencia se active o inactive al pasar de aire a agua.

4.6. Solución alternativa

Esta sección trata sobre una solución alternativa que hace uso de los datos de ida y vuelta. Resulta menos útil que la presentada en la sección 4.4 ya que carece de la posibilidad de evaluar la consistencia de la solución. Sin embargo, la sencillez y simetría que presenta respecto del uso de los datos experimentales puede ser útil para una implementación rápida del problema inverso cuando ya se han validado los modelos utilizados.

Basados en el esquema de la Fig. 4.5 definimos a partir de la Ec. 4.1 las dos funciones de velocidad del menisco:

$$u^I(l) = \frac{c}{4} \frac{1}{r^3(l) \int_0^l r^{-4}(x) dx} \quad (4.47)$$

$$u^V(l) = -\frac{c}{4} \frac{1}{r^3(l) \int_l^L r^{-4}(x) dx} \quad (4.48)$$

donde $c = \sigma \cos \theta / \mu$. Debe observarse que, como el integral se corresponde con la resistencia hidráulica, para la ida se calcula entre $x = 0$ y l mientras que para la vuelta se calcula entre $x = l$ y L . Con esta definición, el integral en ambos casos es positivo, sin embargo la velocidad u_V debe ser negativa y este es el origen del signo menos en la segunda ecuación.

Calculando la diferencia entre las inversas de las velocidades, obtenemos:

$$\frac{1}{u^I(l)} - \frac{1}{u^V(l)} = \frac{4}{c} r^3(l) \left[\int_0^l r^{-4}(x) dx + \int_l^L r^{-4}(x) dx \right] \quad (4.49)$$

Aquí puede notarse que la expresión entre corchetes puede agruparse en una sola integral lo que nos lleva a definir una constante que es proporcional a la resistencia hidráulica total:

$$R_T = \int_0^L r^{-4}(x) dx \quad (4.50)$$

combinando ambas ecuaciones podemos despejar la función radio:

$$r(l) = \left[\frac{c}{4R_T} \left(\frac{1}{u^I(l)} - \frac{1}{u^V(l)} \right) \right]^{1/3} \quad (4.51)$$

debe notarse, que aunque R_T depende de $r(x)$ funciona sólo como una constante de proporcionalidad y como tal es susceptible de ser eliminada en una adimensionalización.

4.7. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se presentó el problema inverso del llenado capilar. Se demostró que, al igual que otros problemas inversos, puede clasificarse como *problema mal planteado*, debido a que presenta múltiples soluciones.

Para buscar la solución se ensayaron dos enfoques, uno como problema discreto y otro como problema continuo. El primero resultó muy útil para comprender la naturaleza del problema inverso y el origen de las múltiples soluciones.

Mediante el enfoque como problema continuo, se logró obtener una solución analítica y formal del problema inverso. Esta solución también revela el origen de las múltiples soluciones y permite encontrar familias infinitas de funciones $r(x)$ que satisfacen una determinada curva experimental $l(t)$.

El siguiente paso consistió en idear una estrategia que permitiera identificar cual de las infinitas soluciones es la correcta. Se demostró que es necesario conocer al menos un dato más sobre el sistema experimental, pero esto requiere realizar otro tipo de experimento o medida.

Alternativamente se elaboró una propuesta superadora que, en lugar de requerir datos obtenidos mediante otro tipo de sistema experimental, utiliza los datos del llenado capilar

en ambas direcciones para identificar la solución correcta. De hecho, el método propuesto devuelve dos soluciones igual de válidas. El grado de similitud entre estas soluciones se utiliza como indicador de la autoconsistencia de los datos o del modelo.

Finalmente se propone un cambio de variables que amplía la base experimental sobre la cual se puede aplicar el problema inverso. Además de curvas experimentales de posición en función del tiempo, se puede encontrar la función $r(x)$ que produce una determinada curva experimental de volumen en función del tiempo o de área de pared mojada en función del tiempo.

En el siguiente capítulo se presentan los experimentos realizados para validar la propuesta de resolución del problema inverso. El cambio de variable de posición a volumen y el método de autoconsistencia serán de especial interés para la solución del problema inverso del llenado capilar de membranas nanoporosas.

Capítulo 5

Validación experimental del problema inverso

En este capítulo se exponen los experimentos realizados a fin de validar la solución propuesta para el problema inverso planteada en el capítulo anterior.

En la primer parte se realizan experimentos de llenado sobre un capilar de vidrio con sección variable de radio en el orden de $150\ \mu m$, mientras que en la segunda se utiliza la técnica optofluídica para caracterizar el perfil de radio interno de los poros de una membrana de alúmina porosa con radios del orden de $30\ nm$. En el primer caso, la función $r(x)$ puede ser determinada directamente mediante métodos ópticos, con lo cual se puede contrastar con los resultados del problema inverso. En el segundo caso, la función $r(x)$ es completamente desconocida y los experimentos funcionan como prueba de concepto para demostrar la utilidad del método de solución del problema inverso.

5.1. Microescala: tubo capilar de vidrio

Esta sección trata sobre la solución del problema inverso en un capilar de vidrio de sección variable. A continuación se describen los métodos experimentales para obtener las curvas de llenado capilar y para realizar la medición directa del radio del tubo. Luego se describen los resultados, el tratamiento de datos y la resolución del problema inverso. El perfil de radio obtenido resolviendo el problema inverso se compara con la medición directa realizada por microscopia, encontrando un excelente acuerdo entre ambos, lo que permite validar la metodología y verificar que las hipótesis del modelo son adecuadas.

5.1.1. Materiales y Métodos

Acondicionamiento del tubo capilar

El tubo capilar de sección variable fue fabricado en el taller de vidrio de la Facultad de Ingeniería Química a partir de un tubo capilar estándar de $200\ \mu m$ de diámetro interno y $4\ mm$ de diámetro externo. La muestra se sometió extensión y compresión a fin de modificar localmente su sección. Previo a cada experimento, el tubo fue sistemáticamente lavado con agua, acetona y alcohol isopropílico. Para ello se utilizó una manguera resistente

a los solventes, con un diámetro apropiado para que el tubo pueda ser incrustado en uno de sus extremos. El otro extremo de la manguera se conecta a un tubo de nitrógeno de pureza 99.998% (N_2) a presión de modo de hacer fluir a través del tubo capilar el líquido contenido en la manguera ($\sim 20\text{ ml}$). Luego de los tres lavados el tubo se seca con la misma corriente de N_2 y se deposita en una estufa a 120°C . Luego de 20 minutos se retira, se deja enfriar y queda listo para los experimentos.

Debido a que el llenado capilar es un fenómeno superficial, una mínima alteración del grado de limpieza de la superficie puede influir en la curva de llenado $l(t)$ al cambiar localmente el ángulo de contacto. El uso de los tres solventes constituye una práctica común en el laboratorio ya que esta sucesión barre prácticamente cualquier tipo de molécula adherida a las paredes del tubo.

Líquido

El líquido utilizado para los experimentos fue una solución de alcohol isopropílico y glicerina. La proporción entre ambos ($\sim 2:1$) fue ajustada para obtener un tiempo de llenado de a lo sumo 10 min . Con poca glicerina, el llenado es muy rápido y se obtienen pocos puntos en la curva de llenado. Con mucha glicerina, la duración del experimento es larga lo que dificulta que las condiciones ambientales se mantengan constantes.

Alternativamente se experimentó con agua pura, sin embargo no se obtuvieron resultados repetitivos. Este hecho es frecuentemente reportado en la literatura y se debe a la alta tensión superficial del agua y al relativamente alto ángulo de contacto que vuelve al sistema muy sensible a irregularidades en la pared interna del tubo. Por su parte, el alcohol isopropílico presenta un ángulo de contacto casi nulo con el vidrio y, por lo tanto, una excelente mojabilidad.

Configuración Experimental

El sistema experimental diseñado para el seguimiento de la posición del menisco en función del tiempo se esquematiza en la Fig. 5.1. En esencia es igual a la configuración experimental diseñada para el seguimiento del mojado de papel (Cap. 3).

Como se muestra en la Fig. 5.1-a, para iniciar el llenado, una manguera plástica de 4 mm de diámetro interno conteniendo una gota de la solución se pone en contacto con uno de los extremos del tubo. La manguera se pone en contacto con el extremo izquierdo si se quiere producir el llenado en la dirección de *ida* (hacia la derecha, de $x = 0 \rightarrow L$) o con el derecho si se desea realizar el llenado en la dirección de *vuelta* (hacia la izquierda, de $x = L \rightarrow 0$).

El tubo se sostiene horizontalmente a unos 10 cm del plano del banco óptico (Fig. 5.1-b) entre dos soportes horizontales que permiten la visualización del tubo en toda su extensión. Unas almohadillas se colocan en los extremos para lograr un mejor agarre. La cámara se sostiene mediante un poste de una pulgada unos 20 cm por encima, apuntando hacia abajo como indica la figura. Los detalles sobre la configuración de la cámara son idénticos a los expuestos en el Cap. 3, con excepción de que se utiliza la máxima resolución de la cámara (12 Mpx).

Otra diferencia radica en la forma de iluminar. Se utilizó retroiluminación pero la misma fue implementada mediante una lámpara halógena y un papel blanco que en su

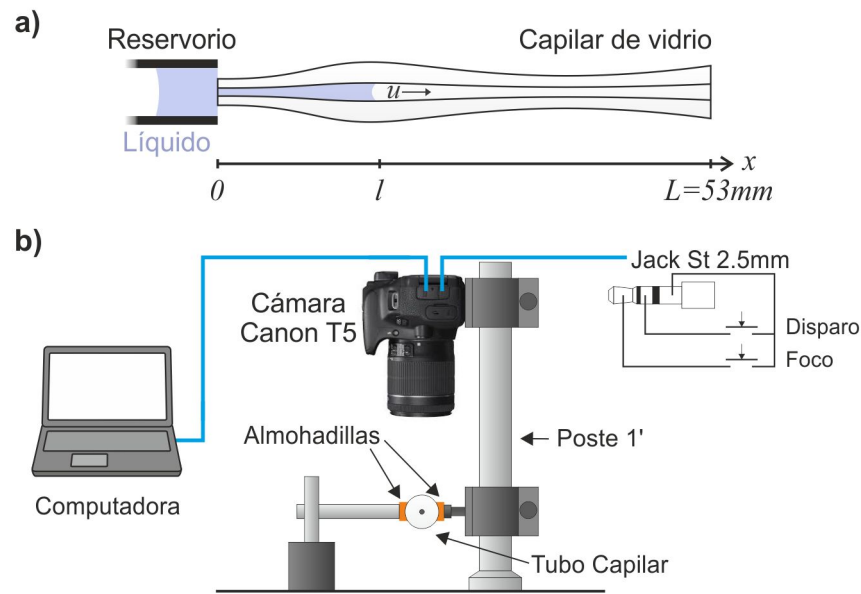


Figura 5.1: a) Esquema del tubo capilar de vidrio de sección variable. b) Esquema de la configuración experimental utilizado para registrar el llenado capilar del tubo.

conjunto producen una luz difusa homogénea.* La hoja se coloca debajo del tubo sobre el banco óptico de modo que sea el fondo de la fotografía. La lámpara se coloca a un costado iluminando el papel y sin enfocar directamente al tubo (no indicada en el dibujo). De esta forma se evita el calentamiento.

Para lograr una resolución temporal adecuada se utiliza el modo ráfaga (ver Cap. 3). Como se explicó, el mismo permite obtener fotografías de forma continua al máximo de la resolución a una tasa de 3 cuadros por segundo mientras se mantiene apretado el botón de disparo. Para no tener que sostener el botón presionado, se construyó un gatillo remoto cuyo circuito se encuentra esquematizado en la Fig. 5.1-b. El mismo consiste en un jack estéreo de 2,5 mm con interruptores que permiten poner en cortocircuito la punta con la base para ejecutar el disparo o el anillo con la base para ejecutar el foco, si el foco automático está activado.

Procesamiento de imágenes

La Fig. 5.2 presenta una típica secuencia de fotografías obtenidas para el llenado del tubo de vidrio. En la misma se observa a la izquierda la manguera que actúa como reservorio. Puede observarse cómo, a medida que avanza el menisco, la imagen de la pared interna del tubo desaparece debido a la disminución del contraste de índices de refracción. El procesamiento de estas imágenes a fin de obtener la posición del menisco l en función del tiempo t es conceptualmente igual al procesamiento de imágenes detallado en el Cap. 3. Sin embargo dado que el tubo desaparece dejando lugar a un fondo homogéneo de mayor intensidad, la identificación resulta más simple ya que no requiere la sustracción

*Los experimentos fueron realizados antes de la adquisición de la lámpara de led.

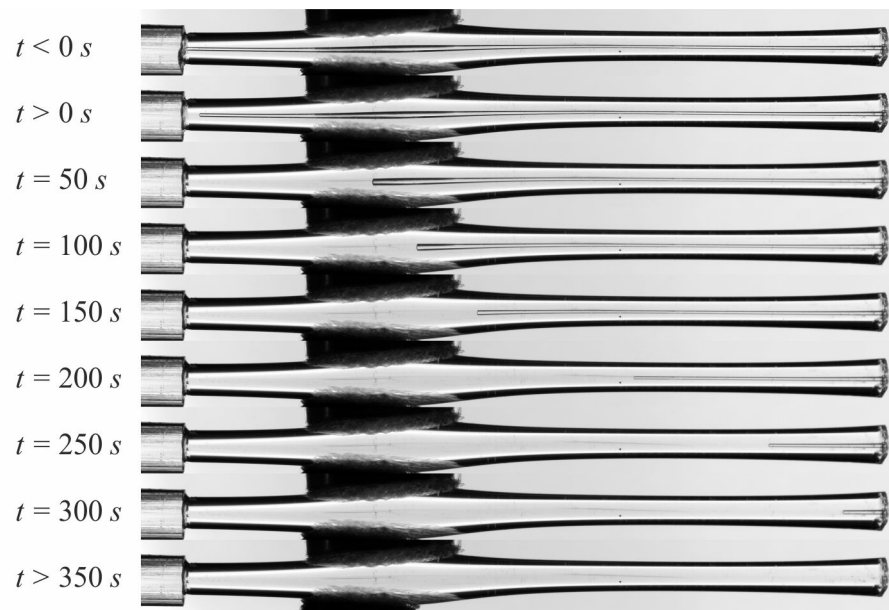


Figura 5.2: Secuencia de fotos tomadas durante el llenado del tubo en la dirección de ida. A la izquierda de la figura se indican los tiempos correspondientes a cada foto. Puede apreciarse que a medida que el líquido avanza la imagen de la pared interna del tubo desaparece, ya que se disminuye el contraste de índice de refracción. En el extremo izquierdo puede observarse la manguera que funciona como reservorio. En $t = 0$ la manguera se pone en contacto con el tubo para dar comienzo al llenado del tubo. Previo al contacto, el líquido se encuentra retenido dentro de la manguera debido a la fuerza capilar del menisco grande que se forma en el extremo de la misma. En la zona central se observa la sombra de los soportes.

del fondo y la normalización de la intensidad. La conversión de pixels a mm se realiza tomando el largo $L = 53,2 mm$ del tubo como referencia.

Determinación directa del radio

Para realizar la medición directa del radio se tomaron 25 fotografías del tubo vacío rotándolo sobre su eje longitudinal. Las imágenes obtenidas son similares al primer cuadro de la Fig. 5.2. Cada imagen se procesa a fin de estimar el diámetro interno aparente del tubo y luego se promedian todos los perfiles obtenidos.

La pared externa ejerce un efecto de lente con lo cual los valores obtenidos son mayores que los reales. Dado el proceso de fabricación, puede suponerse que el aumento óptico producido es uniforme a lo largo del tubo. Esta hipótesis se verificó midiendo el factor entre el radio interno aparente y el radio externo, comprobando que se mantiene constante. Finalmente para obtener la escala correcta y el factor de magnificación, se observó de frente cada punta del tubo bajo microscopio determinando en forma directa los diámetros internos de los extremos con menos de 1% de incertidumbre. El resultado puede verse en la Fig. 5.6 (curva negra).

5.1.2. Resultados y Discusión

Curvas de llenado

La Fig. 5.3 presenta las curvas de llenado posición del menisco en función del tiempo para las dos direcciones del tubo capilar. El código de color que se utiliza es *rojo* para la dirección de *ida* de $x = 0 \rightarrow L$ y *azul* para la dirección de *vuelta* de $x = L \rightarrow 0$, tal como lo señalan los esquemas representados en la figura. Adicionalmente, como referencia visual, se adjunta a la derecha una imagen del tubo capilar representada en la misma escala que el eje vertical.

Sobre las curvas de llenado, es notable el alejamiento de la dinámica de Lucas-Washburn ($l \propto \sqrt{t}$) que presentan debido a la variación de la sección. Lo mismo ocurre con la asimetría en los tiempos de llenado: en la figura puede observarse que el tiempo de llenado en la dirección de ida es menos de la mitad del tiempo requerido para llenar el tubo en la dirección de vuelta. En términos cualitativos puede observarse que un ensanchamiento de la sección produce un descenso en la velocidad de avance del menisco, tal y como lo predice la Ec. 4.1.

Obtención de las derivadas numéricas

Dado que la Ec. 4.20 requiere que los datos de llenado se ingresen como la función velocidad $u(l)$ en función de la posición del menisco es necesario derivar numéricamente la curva $l(t)$. Dado que $u(l)$ diverge para $t \rightarrow 0$, resulta conveniente trabajar con la inversa de la velocidad derivando las reciprocas de las curvas de la Fig. 5.3-a. Es decir, se deriva la curva t vs. l y se obtiene dt/dl . Esta estrategia además ofrece la ventaja de devolver la derivada como función de l . Vale la pena aclarar que este cambio de variables tiene sentido sólo porque se espera que la posición del menisco crezca monótonamente con el tiempo (el menisco nunca retrocede, y por lo tanto la relación entre tiempo y posición es biunívoca).

El método numérico seleccionado consiste en una regresión cuadrática local de la curva $t(l)$. Para cada l se deriva la curva de ajuste a fin de obtener un estimador de $u^{-1}(l)$. La regresión cuadrática funciona bien para este tipo de curvas. Para entender por qué, se debe tener en cuenta que para el caso de un tubo recto $t(l) \propto l^2$. La regresión es local, porque se ajustan los datos que quedan dentro de una ventana alrededor de cada valor de l . Una ventana muy grande suaviza en exceso la derivada obtenida, mientras que una ventana muy chica produce resultados más ruidosos.⁵⁵

El resultado de la derivación numérica para las curvas de llenado de la Fig. 5.3-a, se presentan en la Fig. 5.3-b (línea continua). Por claridad en la presentación, la curva correspondiente con la dirección de vuelta se representa con el signo cambiado. Las áreas sombreadas representan la variabilidad experimental encontrada en 4 repeticiones. Esta variabilidad se obtuvo calculando la media de u^{-1} y su desviación estándar para cada posición l .

Implementación del problema inverso

La curva roja de la Fig. 5.3-b se ingresa en la Ec. 4.20 a fin de obtener una familia de soluciones $r(x)$ que satisface perfectamente el llenado en la dirección de ida (curva roja,

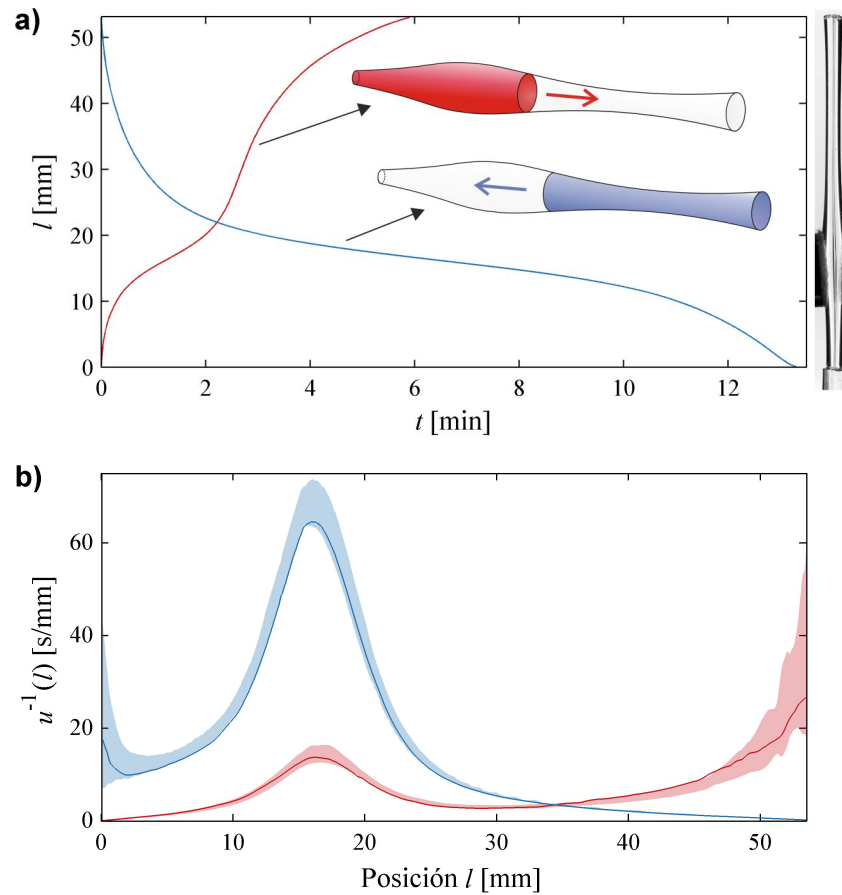


Figura 5.3: a) Curvas de llenado típicas del tubo capilar de vidrio de sección variable. Se representa la posición del menisco en función del tiempo para las dos direcciones de llenado. La fotografía se representa en la misma escala que el eje vertical. b) Inversa de la velocidad obtenidas mediante la derivación numérica de las curvas de arriba. La curva azul se representa con el signo cambiado por claridad visual. La zonas pintadas representan la variabilidad obtenida a partir de 4 experimentos en cada dirección.

Fig. 5.3-a). La solución utilizada se calibró mediante el llenado de un tubo de radio uniforme conocido a fin de hallar un valor para la constante c de la Ec. 4.20, que representa a las propiedades del líquido. El valor utilizado fue $c = 0,18 m$. Las mismas se representan en la Fig. 5.4-a (curvas rojas) parametrizadas con r_L . El siguiente paso es simular el llenado en la dirección contraria para cada una de estas soluciones. El resultado se presenta en la Fig. 5.4-b como curvas rojas, donde a mayor r_L corresponde un menor tiempo de llenado. Estas curvas de llenado simuladas se contrastan con la curva de llenado experimental en la dirección de vuelta representada en azul (idéntica a curva azul Fig. 5.3-a). El procedimiento se repite en la dirección contraria, y los resultados se muestran en las Fig. 5.4-c y 5.4-d. El radio de referencia, medido directamente, se grafica en las Fig. 5.4-a y 5.4-c (curva negra).

Para identificar la solución correcta dentro de la familia de la Fig. 5.4-a se busca la curva simulada que mejor ajuste a la curva experimental en la Fig. 5.4-b. La curva

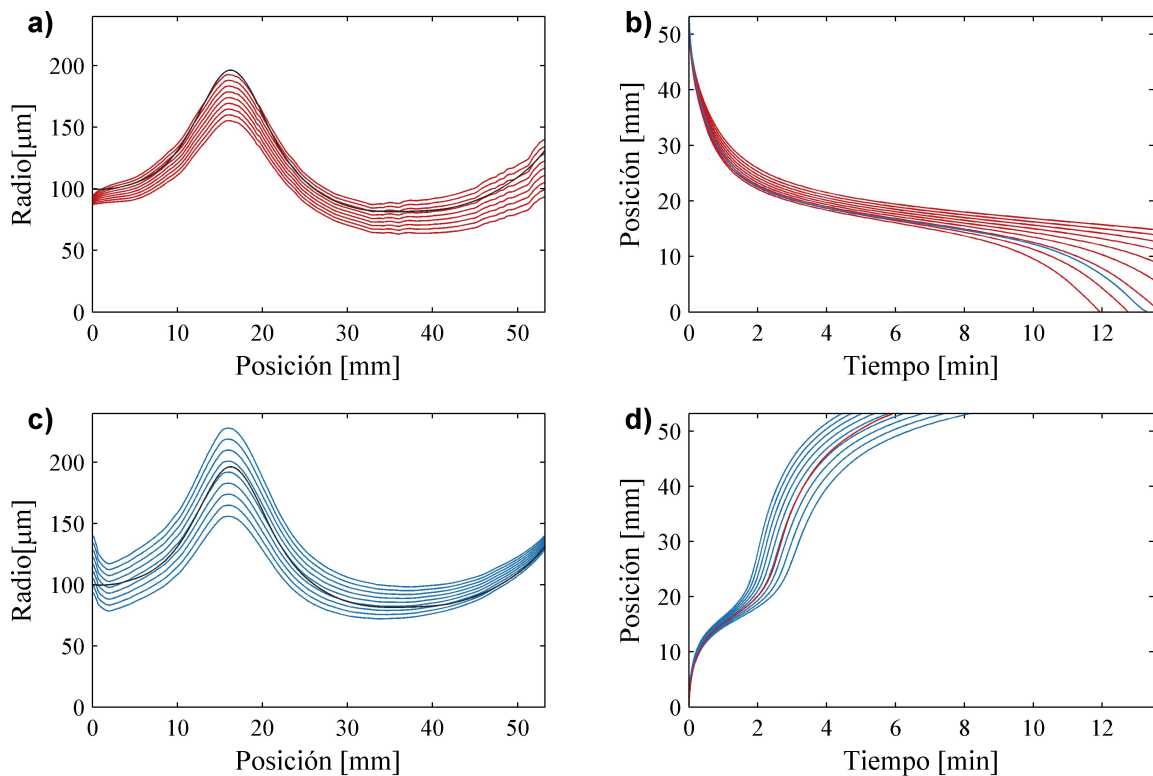


Figura 5.4: a) Familia de soluciones obtenidas a partir de los datos de llenado en la dirección de ida para distintos valores del parámetro r_L y perfil directo del tubo (curva negra). b) Simulación del llenado en la dirección de vuelta para las soluciones de la izquierda (curvas rojas) y datos del llenado en la dirección de vuelta (curva azul) c) Familia de soluciones obtenidas a partir de los datos de llenado en la dirección de vuelta para distintos valores del parámetro r_0 y perfil directo del tubo (curva negra). d) Simulación del llenado en la dirección de ida para las soluciones de la izquierda (curvas azules) y datos del llenado en la dirección de ida (curva roja). Las curvas azul en b) y la roja en d) son las mismas que las de la Fig. 5.3-a. La curva negra en a) y en c) se adjunta sólo con fines comparativos, ya que no está involucrada en los cálculos.

simulada resultante se muestra en la Fig. 5.5 representada en línea discontinua roja. Se puede observar que el acuerdo con la curva experimental (línea azul continua) es excelente. Para encontrar esta curva se calculó el error cuadrático medio entre la curva simulada y la experimental para cada solución presentada en la Fig. 5.4-a. El error en función del parámetro r_L se presenta en gráfico semilogarítmico como curva roja en el recuadro de la Fig. 5.5, donde puede observarse que existe un mínimo muy marcado en $r_L = 131 \mu m$. Nuevamente el procedimiento se repite para la dirección de vuelta y los resultados se presentan en la misma figura con el código de color alternado.

Obtención del radio y propagación del error

La solución correcta dentro de la familia de la Fig. 5.4-a se grafica en rojo en la Fig. 5.6. Igualmente, la solución correcta dentro de la familia de la Fig. 5.4-b se grafica en azul

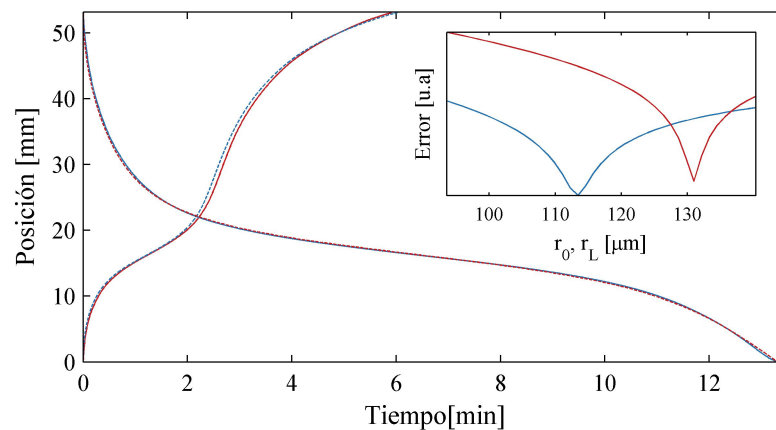


Figura 5.5: Comparación entre curvas experimentales (continuas) y curvas recuperadas de la dirección contraria (discontinuas). Las líneas continuas son idénticas a las curvas de la Fig. 5.3-a. El recuadro muestra el error en función de los radios del capilar en cada extremo del tubo que se usaron como parámetro para construir las soluciones en la Fig. 5.4.

en la Fig. 5.6. Estas dos curvas $r(x)$ constituyen la solución al problema inverso. Ambas son igualmente válidas. La curva roja representa la solución que mejor ajusta a los datos de vuelta dentro de las soluciones que satisfacen perfectamente a los datos en la dirección de ida. Por su parte, la curva azul es la solución que mejor ajusta a los datos de ida dentro de las soluciones que satisfacen perfectamente a los datos de vuelta.

Las zonas sombreadas representan a la variabilidad de las soluciones obtenida mediante la propagación de las incertidumbres de las derivadas de la Fig. 5.3-b. Para obtener estas áreas se utilizó el método de Monte Carlo a fin de obtener conjuntos de datos sintéticos.⁵⁶ Se realizaron 50 sorteos, en cada sorteo se obtienen 2 pares de curvas $u(l)$ dentro de las áreas sombreadas de la Fig. 5.3-b. Sobre ese par de curvas se aplica todo el procedimiento de inversión a fin de obtener un par de soluciones. Finalmente, sobre las 50 soluciones sintéticas en cada dirección se calcula la media y la desviación estándar.

Puede observarse un excelente acuerdo entre ambas soluciones, lo cual indica la consistencia del procedimiento de cálculo propuesto. Además se observa un excelente acuerdo con la curva negra que representa a la determinación directa del radio del capilar mediante métodos ópticos, indicando que el modelo fluido dinámico utilizado es apropiado.

5.2. Nanoescala: membranas de alúmina porosa

Esta sección describe la implementación del problema inverso sobre los datos del llenado capilar de membranas nanoporosas de alúmina. Mediante la técnica optofluídica previamente descrita se obtienen curvas de llenado fracción de volumen en función del tiempo para ambas direcciones de llenado. El proceso de inversión es análogo al de la sección anterior, sin embargo en este caso no se cuenta con una curva de referencia o medición directa del radio. En este sentido se pone a prueba la autoconsistencia de la solución ideada en el capítulo previo. La combinación de la técnica optofluídica y el problema inverso

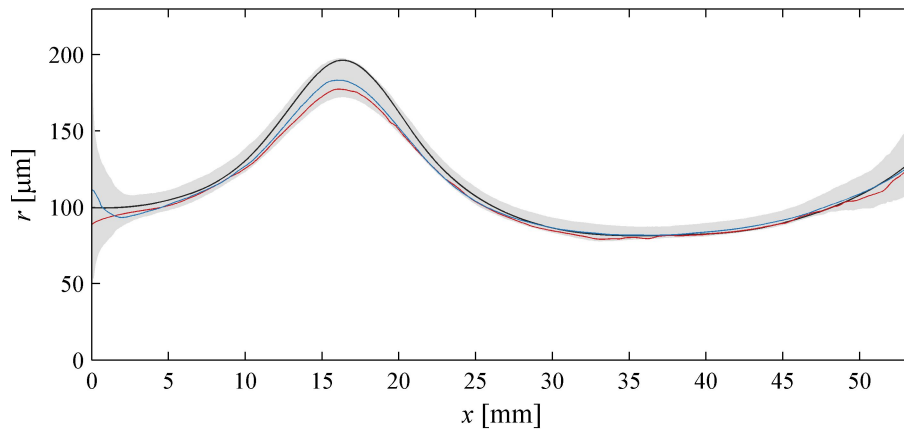


Figura 5.6: Par de soluciones del problema inverso obtenido a partir de las curvas de la Fig. 5.3 (curvas roja y azul). La curva negra es la medición directa del tubo.

permite describir la geometría interna de los poros de la membrana.

5.2.1. Materiales y Métodos

La descripción de los materiales, métodos y técnicas de procesamiento de señal son plenamente coincidentes con las descripciones de las secciones 1, 2 y 3 del Capítulo 3.

Vale la pena, aclarar aquí que los datos de número de extremo N en función del tiempo t pueden ser convertidos a fracción de volumen $v(t)/V$ mediante la teoría de medio efectivo descrita en el Capítulo 2. Para ello la curva $N(t)$ simplemente se divide por el número total de extremos $N_T = N(t_f)$ donde t_f es el tiempo final o tiempo total de llenado de la membrana.

La Fig. 5.7 muestra representación esquemática de la membrana durante el llenado. El sistema de coordenadas se coloca de manera que el líquido viaje en la dirección de ida (roja) cuando se mueve en la dirección del ataque químico. Inversamente, el líquido viaja en la dirección de vuelta (azul) cuando entra por el lado de la capa barrera. El espesor L de la membrana utilizada fue determinado mediante microscopía óptica. La distancia interporo $d_i = 101 \pm 1 \text{ nm}$ y los radios en cada cara de la membrana ($r(0) = 34 \pm 5 \text{ nm}$ y $r(L) = 28 \pm 5 \text{ nm}$) se determinaron mediante fotografías SEM. El líquido utilizado fue 2-propanol.

5.2.2. Resultados y Discusión

Curvas de llenado

La Fig. 5.8-a muestra la curva experimental de llenado como fracción de volumen v/V al cuadrado en función del tiempo t obtenida para ambas direcciones de llenado de la membrana. En puntos rojo se representa el llenado en la dirección de ida y en cruces azules el llenado en la dirección de vuelta. En el recuadro, se muestran las señales de ópticas que dan origen a las curvas de llenado resaltando los extremos de reflectancia con puntos y cruces negras.

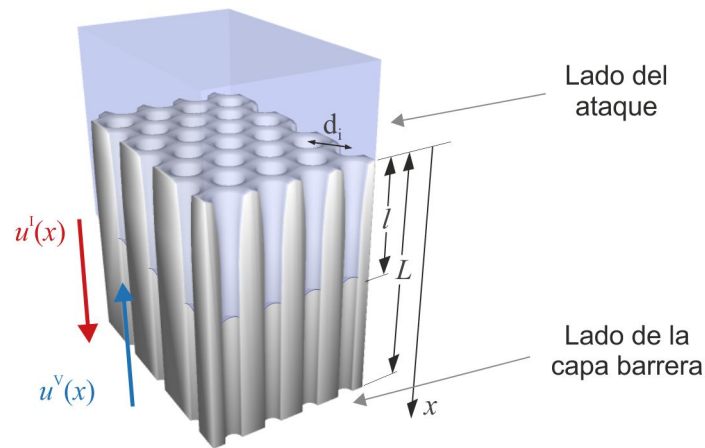


Figura 5.7: Esquema de la imbibición de la membrana de alúmina porosa. Se indican ambas direcciones: la dirección de ida coincide con la dirección de ataque químico y viceversa. También se indica la distancia interporos d_i .

Es destacable que, para esta membrana en particular, la curva de llenado en la dirección de vuelta (cruces azules) es prácticamente una recta y por lo tanto coincide con la predicción del modelo de Lucas-Washburn para un tubo de radio uniforme. Sin embargo la curva en la dirección de ida (puntos rojos) muestra una clara asimetría. A partir de esta simple observación uno puede concluir que la curva $r(x)$ resultante será muy similar a algunas de las curvas de la familia de soluciones que se muestran en la Fig. 4.7.

Obtención de las derivadas numéricas

Para poder hacer uso de los datos experimentales en la Ec. 4.35 es necesario calcular las derivadas de las curvas de la Fig. 5.8-a, es decir que hay que calcular los caudales Q^I y Q^V . En la Fig. 5.8-b se presentan las inversas de los caudales en función de la fracción de volumen. Debe notarse que, a diferencia de la Fig. 5.3-b aquí no fue necesario invertir el signo de la curva correspondiente con la dirección de vuelta. El código de color es idéntico al de la Fig. 5.8-a.

Las zonas sombreadas en la Fig. 5.8-b representan la variabilidad de las derivadas para 5 repeticiones experimentales, calculadas como el valor medio más la desviación estándar.

El método de regularización utilizado en este caso es idéntico al que se utilizó para el caso del tubo capilar, es decir una derivación cuadrática a tramos de la curva recíproca t vs. v/V .

Obtención del radio y propagación del error

Las curvas de la Fig. 5.8-b se ingresaron en la Ec. 4.35 para obtener las soluciones que se muestran en la Fig. 5.9. Nuevamente se respeta el código de colores: la curva roja de la Fig. 5.9 es la solución que ajusta perfectamente los datos de la dirección de ida y al mismo tiempo es la que mejor ajusta a los datos de la dirección de vuelta, y viceversa.

La curva de radio que se obtiene con la Ec. 4.35 es función del volumen, convertirla a fracción de volumen es trivial. A su vez, para convertir $r(v/V)$ a $r(x)$ tal como se

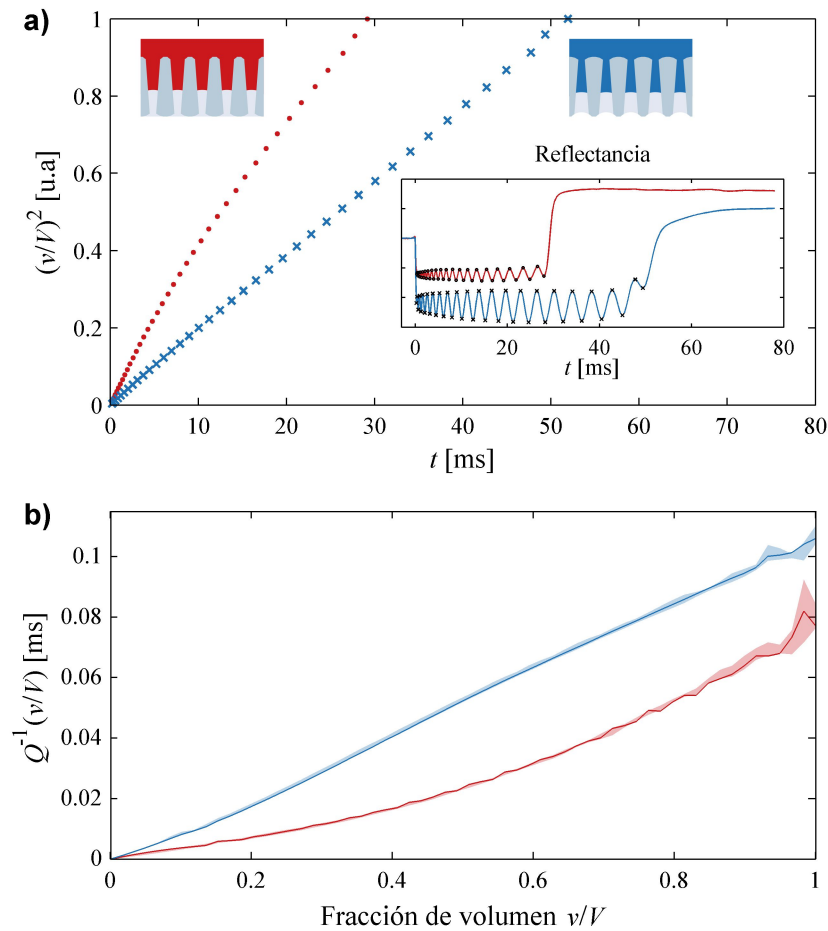


Figura 5.8: a) Fracción de volumen de líquido dentro de la membrana de alúmina en función del tiempo para ambas direcciones de llenado. Las curvas experimentales fueron obtenidas a partir de la señal optofluídica mostrada en el recuadro. b) Inversa del caudal en función de la fracción de volumen. Las curvas son obtenidas mediante la derivación numérica de las curvas de la figura de arriba. Las zonas pintadas representan la variabilidad para 5 repeticiones.

presentan en la Fig. 5.9 se utiliza la relación $dv(x) = \pi r(x)^2 dx$. Para calcular los valores absolutos de radio la constante c se calculó a partir de las propiedades tabuladas para el 2-propanol a 20°C y el valor de $L = 75 \mu m$ medido ópticamente.

El área sombreada de la Fig. 5.9 representa la incertidumbre de las soluciones del problema inverso, calculada a partir de la incertidumbre de las derivadas mediante la técnica de datos sintéticos (ver sección anterior).⁵⁶ Se puede observar que las soluciones $r(x)$ presentadas en la Fig. 5.9 coinciden dentro del área sombreada que representa al error. Este acuerdo muestra la autoconsistencia del método propuesto.

Puede notarse además que los valores de radios en los extremos están en concordancia con los obtenidos mediante imágenes SEM. Por otro lado, el valor de L y el número total de extremos $N = 41 \pm 1$ se utilizó para estimar la porosidad de la membrana, obteniendo un valor de $P \approx 34\%$. A partir de las curvas de la Fig. 5.9 y de la distancia interporo

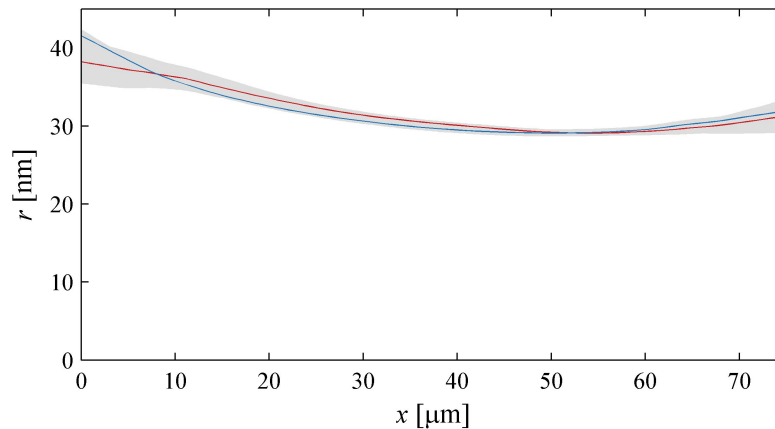


Figura 5.9: Perfiles de radio de poro de la membrana de alúmina porosa obtenido mediante el problema inverso. La zona gris representa la incertidumbre de la solución calculada a partir de las zonas sombreadas de la Fig. 5.8-b

se puede calcular geoméricamente un valor de porosidad de $P = 36\%$, el cual está en acuerdo con el valor calculado a partir del número de extremos N .

Estos resultados demuestran que la resolución del problema inverso es apropiada para determinar el perfil de radio de poro de membranas nanoporosas ordenadas.

5.3. Conclusiones

En este capítulo se validó experimentalmente la solución del problema inverso planteada en el capítulo anterior cubriendo un amplio rango de escalas. En la micro escala las soluciones obtenidas se pudieron contrastar con mediciones directas del radio del capilar, encontrando un excelente acuerdo entre ambas. En la nanoescala, se puso de manifiesto la ventaja de contar con un test de autoconsistencia basado en la sobredeterminación del problema inverso. De esta forma, aunque se carece de mediciones directas para poder realizar una comparación, el par de soluciones obtenidas concuerdan dentro del margen de error experimental.

El método propuesto para resolver el problema inverso se basa en el análisis simultáneo de los datos de llenado en las dos direcciones. Este enfoque resulta especialmente atractivo a la hora de evaluar el radio interno de nanoporos, lo que otorga robustez a la caracterización matrices nanoporosas mediante esta técnica no destructiva.

Capítulo 6

Caracterización optofluídica de membranas de alúmina porosa

En el capítulo anterior se estudió la posibilidad de resolver el problema inverso del llenado capilar para encontrar la morfología interna de membranas de alumina nanoporosa. Allí se utilizó la técnica optofluídica para determinar la dinámica de llenado capilar.

En este capítulo se exponen los resultados de aplicar la técnica optofluídica en la caracterización de membranas nanoporosas de alúmina durante dos pasos clave de la fabricación de las mismas. En la primer sección, la técnica se utiliza para caracterizar a la membrana durante el proceso de ensanchamiento de poro. En la segunda sección se propone un método para controlar y monitorear el proceso de apertura de la capa barrera.

6.1. Caracterización del ensanchamiento de poro

En esta sección se utiliza la técnica optofluídica para estudiar el proceso de ensanchamiento químico de los poros de membranas de alúmina nanoporosa.

El proceso de ensanchamiento de poros consiste en la disolución química de la alúmina. Para lograrlo, la membrana se sumerge en una solución de ácido fosfórico durante un tiempo suficiente para obtener el ensanchamiento deseado. En esta sección se utiliza la técnica optofluídica para caracterizar la membrana a medida que transcurre el tratamiento.

6.1.1. Introducción

La integración de técnicas ópticas y fluídicas es un campo de investigación en crecimiento.^[13] A su vez, el avance en las técnicas de fabricación ha permitido obtener nanoestructuras de formas cada vez más complejas y con mayores funcionalidades,^[47] dando lugar al desarrollo de dispositivos con aplicaciones que cubren distintos campos. En este contexto, un paso crucial para la manipulación de las membranas es el ensanchamiento de poro (*pore widening*). El mismo consiste en el ataque químico de la estructura con el fin de ensanchar el radio de los poros. Así es posible controlar el radio de poro de forma independiente a la distancia entre los mismos. El tiempo de ataque determina el incremento del radio y con ello el de la porosidad.

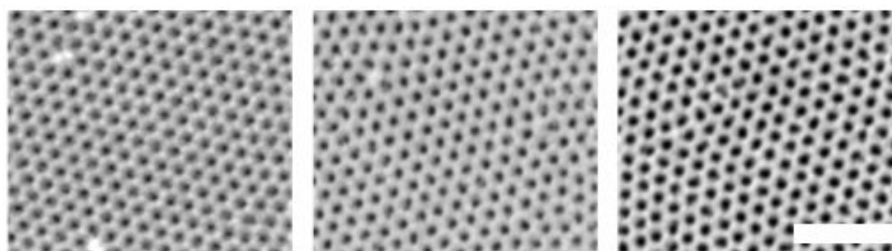


Figura 6.1: Imágenes SEM tomadas a diferentes tiempos del proceso de ensanchamiento con ácido fosfórico a 35°C: (Izquierda) sin tratamiento, (Centro) 8 minutos de tratamiento y (Derecha) 16 minutos de tratamiento. El tamaño de la escala en la imagen es de 500 nm.

Rahman et al.^[58] estudiaron la influencia del voltaje de fabricación en la porosidad obtenida antes y después del ensanchamiento concluyendo que las membranas producidas a menor voltaje sufren un mayor incremento de la porosidad y con ello una mayor reducción del índice de refracción, lo cual resulta de mucho interés para el desarrollo de reflectores de bragg y otros elementos ópticos basados en alúmina porosa.^[57] Estos autores estudiaron las membranas mediante una técnica elipsométrica,^[58] en este capítulo proponemos el estudio del proceso de ensanchamiento utilizando la técnica optofluídica presentada en capítulos anteriores. La principal ventaja de esta propuesta radica en que es posible obtener mayor información, debido a que la técnica permite medir no sólo la porosidad sino que también permite el monitoreo de la geometría de los poros. Recientemente, Eckstein y colaboradores^[59] ha utilizado la técnica interferométrica para caracterizar el cambio de tamaño de poro de forma similar a como se realiza en este capítulo pero con el foco de atención puesto en medir el cubrimiento de la pared con proteínas a fin de utilizar el sistema como sensor biológico.

A modo de ilustración, en la Fig. [6.1](#) se muestran fotografías de microscopía electrónica (SEM) de diferentes etapas del proceso de ensanchamiento de poro.^{*} Puede observarse el incremento en el radio del poro al mismo tiempo que, como se indicó anteriormente, la densidad de poros no cambia.

6.1.2. Materiales y Métodos

El proceso de ensanchamiento de poros consiste en la disolución química de la alúmina. Experimentalmente, el método consiste en sumergir la membrana en una solución de H_3PO_4 al 5% a una temperatura de 35 °C durante un tiempo determinado que depende del grado de ensanchamiento deseado. En este trabajo el tratamiento fue dispensado en intervalos de aproximadamente 1 minuto, midiendo el tiempo exacto. Transcurrido cada intervalo, la muestra se retira del baño ácido, se enjuaga en agua desionizada y se deja secar. A continuación se procede a colocar la muestra en el equipo de medición optofluídica y se registra el llenado con alcohol isopropílico. Luego del llenado, se deja secar la muestra se da vuelta y se mide el llenado por el lado contrario. Una vez secada la

^{*}Las fotografías y las muestras utilizadas fueron realizadas en el laboratorio de Dr. Lluís Marsals de la Universidad Rovira i'Virgili de Tarragona, España con quien en colaboración se produjo el presente trabajo.

muestra, la misma se encuentra lista para otro intervalo de disolución. El procedimiento se repitió hasta observar el colapso de la muestra, condición en la cuál la porosidad es tan alta que la débil estructura remanente es incapaz de autoportarse.

Al igual que en capítulos precedentes, llamamos lado superior al lado del ataque y lado inferior al lado de la capa barrera (ver Caps. 3 y 5). El espesor físico de la membrana fue determinado mediante microscopía óptica. La fabricación de muestras, la medición optofluídica y el tratamiento de datos son idénticos a los descritos en el Capítulo 3.

6.1.3. Modelado

Modelo Óptico

La técnica optofluídica utilizada en este trabajo consiste en medir la reflectancia de la membrana en función del tiempo a medida que penetra un líquido en la estructura nanoporosa por simple acción capilar.

Como la longitud de onda del láser utilizado (980 nm) es mucho mayor que el diámetro de los poros, puede considerarse a la membrana como una capa uniforme cuyas propiedades pueden calcularse a través de la teoría de medio efectivo y la aproximación lineal presentada en el Capítulo 2. Bajo este modelo, un cambio diferencial en el espesor óptico de_0 de la capa porosa debido a un avance diferencial dx del frente de líquido puede calcularse a partir de los índices de refracción de la alúmina $n_{Al_2O_3}$, el líquido n_{liq} y el aire n_{aire} :

$$de_0 = (n_{liq} - n_{aire})p(x)dx \quad (6.1)$$

donde $p(x)$ es la porosidad de la capa de la membrana donde se encuentra el frente de líquido.

A medida que la membrana se llena, se producen oscilaciones en la intensidad del haz reflejado producto de la interferencia constructiva o destructiva del haz reflejado en la interface aire-membrana con el haz reflejado en la interface membrana-líquido y la señal alcanza un extremo cada vez que se produce un cambio en el espesor óptico igual a $\Delta e = \lambda/4$ (Ver Capítulo 2).

Integrando la Ec. 6.1 y considerando que el cambio total de espesor óptico es $\Delta e_{Total} = N\lambda/4$, donde N es el número total de extremos, podemos obtener la porosidad P de la membrana conociendo el espesor L de la misma según:

$$P_{opt} = \frac{1}{L} \int_0^L p(x)dx = \frac{\lambda}{4(n_{liq} - n_{aire})} \frac{N}{L} \quad (6.2)$$

donde el subíndice indica que se trata de la porosidad calculada a partir del modelo óptico. A continuación se desarrolla el modelo fluidodinámico que permite estimar la porosidad mediante los tiempos de llenado.

Modelo Fluidodinámico

Cuando el llenado se completa la reflectancia crece debido a que el frente de líquido se ajusta a la superficie de la membrana generando un cambio abrupto del índice de refracción en esa región. Este aumento de intensidad de la luz reflejada permite determinar el tiempo

de llenado de los capilares. La determinación del tiempo de llenado se realiza mediante la técnica de procesamiento de datos explicada en el Cap. 3.

En lugar de tomar la geometría detallada obtenida mediante las técnicas del problema inverso (Capítulos 4 y 5), por simplicidad se asume que los poros son cónicos.¹⁵ Una representación más realista del perfil de radio de poro es la de la Fig. 5.9, sin embargo el cono es la geometría más simple que captura la asimetría en el llenado. Así, el poro está caracterizado por los radios superior R_s e inferior R_i . Se puede obtener una relación entre estos radios y los tiempos de llenado en ambas direcciones t_s y t_i integrando la Ecuación de Reyssat (Ec. 2.18):

$$R_s = \frac{2\mu}{\sigma \cos \theta} L^2 \left[\frac{1}{6}(1 - 1/H)^2 - \frac{2}{3}(1 - 1/H) + 1 \right] \frac{1}{t_s} \quad (6.3)$$

$$R_i = \frac{2\mu}{\sigma \cos \theta} L^2 \left[\frac{1}{6}(H - 1)^2 + \frac{2}{3}(H - 1) + 1 \right] \frac{1}{t_i} \quad (6.4)$$

donde H es el cociente de radios, μ es la viscosidad del líquido, σ es la tensión superficial del líquido y θ es el ángulo de contacto. A partir del cociente de las Ec. 6.3 y 6.4 puede deducirse la siguiente relación:¹⁵

$$H = \frac{R_s}{R_i} \approx \left(\frac{t_i}{t_s} \right)^{\frac{7}{3}} \quad (6.5)$$

que resulta práctica para estimar H a partir de los tiempos de llenado.

De esta manera, los tiempos de llenado pueden ser utilizados para estimar los valores de radio del poro cónico. Realizando algunas consideraciones geométricas, es posible estimar la porosidad de la membrana. Partiendo de la fórmula de volumen de un cono y teniendo en cuenta el arreglo hexagonal de los poros distanciados a una distancia d , se puede calcular la porosidad según:

$$P_{\text{fluid}} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}d^2} (R_s^2 + R_i^2 + R_s R_i) \quad (6.6)$$

donde el subíndice indica que este valor de porosidad se obtiene a partir del modelo fluidodinámico.

6.1.4. Resultados

En la Fig. 6.2 se presentan mediciones típicas del llenado capilar luego de transcurrido 1 minuto (a) y 15 minutos (b) de tratamiento. En la misma con línea continua se representa la respuesta temporal de la reflectancia durante el llenado capilar desde el lado superior de la membrana (curva roja) y desde el lado inferior (curva azul). Los círculos señalan los extremos, donde ocurre la interferencia constructiva o destructiva. Comparando cualitativamente ambas gráficas se observa que la que se corresponde con mayor tiempo de tratamiento presenta un mayor número de extremos y un tiempo de llenado menor. A continuación, a fin de realizar un análisis cuantitativo, se procesan los datos obtenidos para todos los tiempos de tratamiento.

Las curvas de reflectancia se someten al procedimiento de análisis presentado en el Capítulo 3 a fin de obtener el tiempo de llenado y el número de extremos para cada una.

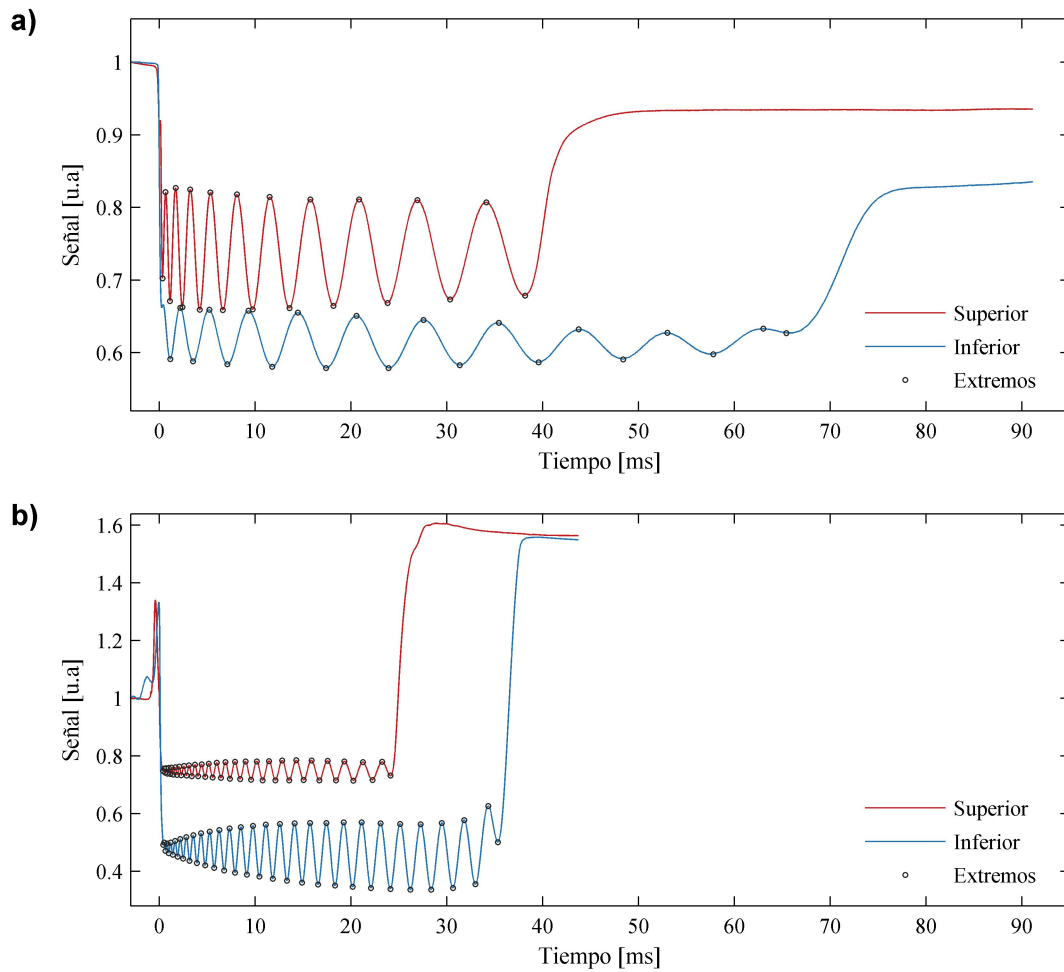


Figura 6.2: Mediciones optoflúidicas para la muestra de alúmina nanoporosa con 1 minuto (a) y 15 minutos (b) de tratamiento de ensanchamiento de poros. En rojo se muestran las mediciones correspondientes al lado superior y en azul las del lado inferior. Los círculos negros indican los extremos de reflectancia.

En la Fig. 6.3 estas variables se presentan en función del tiempo de tratamiento. Al igual que en la figura previa, los datos correspondientes al llenado desde el lado superior se representan en rojo, mientras que los del lado inferior se representan en azul. Para cada tiempo de tratamiento, la medida optoflúidica se repitió tres veces en distintos lugares de la muestra. El punto representa al valor medio y la barra a la desviación estándar correspondiente. La Fig. 6.3-a muestra la evolución del número de extremos a medida que transcurre el tratamiento. Vale notar la coincidencia entre el número de extremos medidos a ambos lados de la membrana, lo cual se corresponde con el hecho de que esta variable es función de la porosidad total de la membrana. Por otro lado la Fig. 6.3-b presenta la evolución de los tiempos de llenado en función del tiempo de tratamiento. En este caso no hay coincidencias entre los dos lados de la membrana, esta asimetría justifica la elección del modelo de poros cónicos.¹³ Nótese que $t_i > t_s$ lo que indica que el radio superior es mayor al radio inferior, ver Ec. 6.5

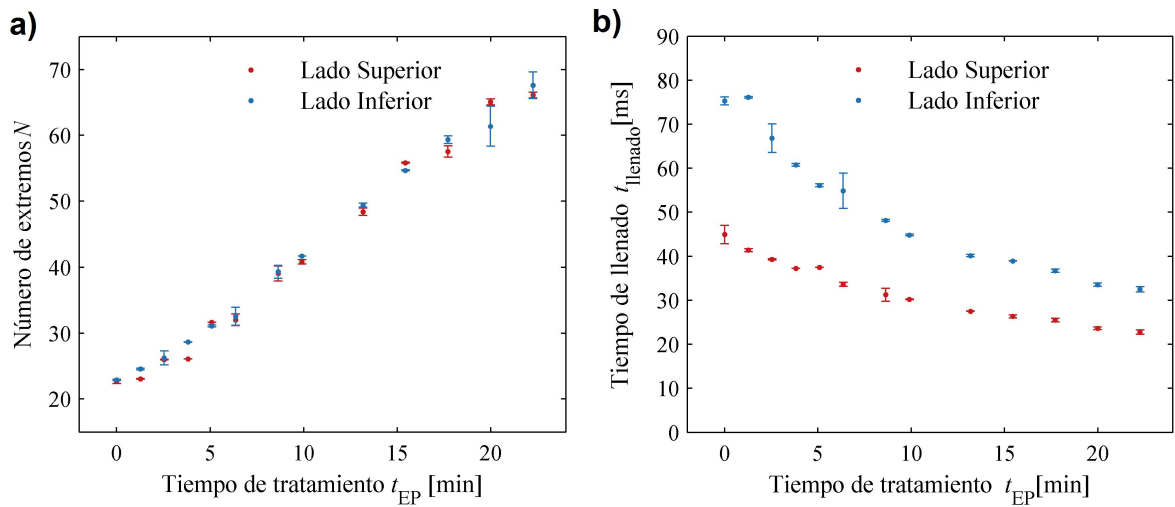


Figura 6.3: (b) Evolución del número total de extremos observados en función del tiempo de tratamiento. (a) Evolución de los tiempos de llenado en función del tiempo de tratamiento. Las barras de error representan la desviación estándar de tres mediciones realizadas en distintos lugares de la muestra.

Mediante las Ec. [6.3](#) y [6.4](#) es posible convertir los datos de tiempo de llenado (Fig. [6.3](#)-b) en los correspondientes radio de poro superior (R_s) e inferior (R_i). El ajuste muestra que los radios crecen de forma lineal con el tratamiento y que ambos radios lo hacen con la misma pendiente (no hay diferencia estadísticamente significativa). Se infiere por lo tanto que la velocidad de ataque químico es constante durante el tratamiento y uniforme a lo largo del poro. La velocidad estimada de disolución de la pared a partir de estos datos es de $1,05 \text{ nm}/\text{min}$. Este valor es consistente con otros valores informados en la literatura.[60](#)[61](#)

A continuación se evalúa la evolución de la porosidad durante el tratamiento. En la Fig. [6.5](#) se representan las porosidades obtenidas con el modelo óptico (P_{opt}) y con el modelo fluidodinámico (P_{fluid}). Se observa que ambos valores de porosidad son coincidentes dentro del error experimental para tiempos pequeños. A medida que el ensanchamiento de poro avanza, se presenta una discrepancia entre los modelos donde el modelo fluidodinámico estima valores mayores que el modelo óptico. En la siguiente sección se discuten las posibles causas de esta discrepancia.

6.1.5. Discusión

La porosidad inicial de la muestra según ambos modelos es del orden del 17-20%. A través del análisis de imágenes SEM, los trabajos de la bibliografía suelen reportar para condiciones similares valores del orden del 8-10%.[62](#) En dichas imágenes el borde del poro se presenta difuso, como un degradado en escala de grises haciendo que la determinación del radio del poro sea imprecisa. Para justificar la discrepancia hallada en la porosidad inicial, el error en la determinación del radio debería ser del orden del 40% lo cual parece ser demasiado grande aún teniendo en cuenta el borde difuso en la imágenes. Por otro lado, Galca et al.[60](#) y Rahman et al.[58](#) encontraron a través de técnicas elipsométricas valores de

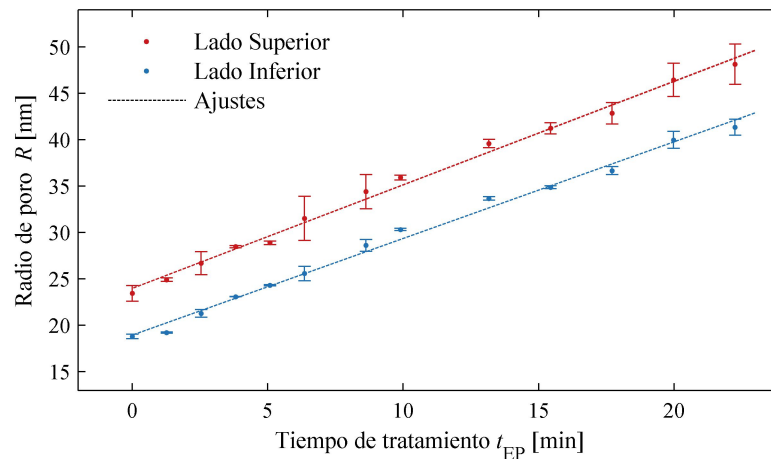


Figura 6.4: Evolución de los radios de poro en función del tiempo de tratamiento. El ajuste lineal arroja una velocidad de disolución de pared 1,05 nm/min en ambas curvas

porosidad mayores al 10 %. Para que los modelos ópticos ajusten a estos datos, los autores encontraron que era necesario considerar un índice de refracción menor para la alumina. La alumina que forma la matriz porosa podría presentar un índice de refracción menor que la alumina pura y ordenada si se considera que esta presenta una sub-nano porosidad. En el trabajo realizado por Galca et al.^[60], se demostró que el agua y las soluciones de ácido fosfórico no penetran en esta sub-nano porosidad entendiéndose que en realidad se trata de dislocaciones, defectos y vacancias. A continuación se discute cómo este hecho puede influir en el análisis de los resultados obtenidos.

El cálculo de las porosidades presenta prefactores que involucran a una serie de constantes (L , d , λ , n_{liq} , μ , σ y θ) cuya determinación puede considerarse robusta y que por lo tanto no afectan al resultado. Dicho esto, la discrepancia encontrada puede deberse a que el número de extremos medidos N es menor que el número de extremos esperados (P_{opt} es menor que la real), o bien a que los radios calculados son mayores que los radios reales (P_{fluid} es mayor que la real). Recordando que capilares de radio mayor se llenan más rápido, la última condición implicaría que los tiempos de llenado medidos son menores que los tiempos esperados.

Con respecto al modelo óptico, se debe destacar que no depende del índice de refracción de la fase sólida. Sin embargo, suponiendo que el líquido penetrara en la sub-nano porosidad el espesor óptico de la membrana se incrementaría más de lo esperado dado que un mayor volumen de aire sería reemplazado por líquido. En consecuencia, el número de extremos medidos debería ser mayor que en el caso de que el líquido no penetre en la sub-nano porosidad. Aún más, si el líquido penetrase en la fase sólida el modelado fluidodinámico predice que los tiempos de llenado serían más largos dado que hay que bombear más líquido. Dicho esto, se concluye que las discrepancias encontradas no pueden justificarse en ninguno de los dos casos por la penetración de líquido en la fase sólida.

Por otro lado, desde el punto de vista fluidodinámico, asumir una geometría de poro cónica es la aproximación más simple que describe correctamente la asimetría en el llenado. Sin embargo en los capítulos precedentes se demostró que la geometría del poro de una

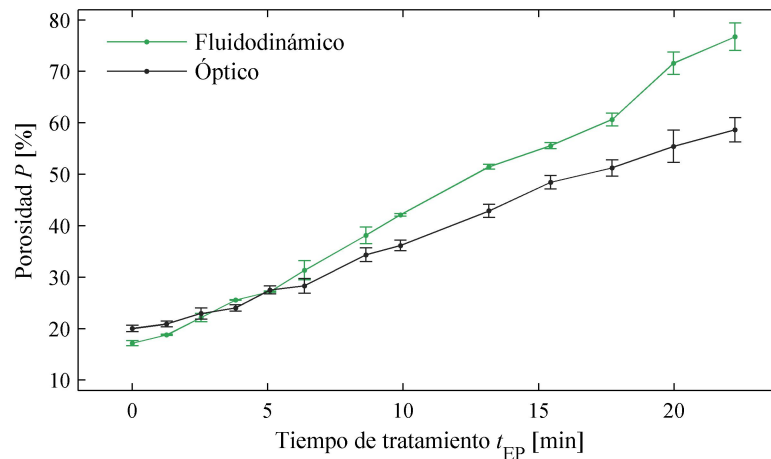


Figura 6.5: Porosidad determinada a partir de las mediciones optofluídicas en función del tiempo de tratamiento. En negro se muestra la porosidad calculada a partir del número de extremos de la Fig. 6.3-a. En verde se muestra la porosidad calculada a partir de los tiempos de llenado de la Fig. 6.3-b.

membrana de alúmina es más compleja. Aún así, asumiendo que la velocidad de ataque es constante, a medida que el ensanchamiento avanza el poro cónico tiende a ser más cilíndrico y por lo tanto el llenado tiende a ser simétrico. Esta tendencia implica que el modelo simple de conos debería funcionar cada vez mejor y por lo tanto que el modelo fluidodinámico propuesto sea más satisfactorio para mayores tiempos de tratamiento. En este sentido, es notable la bondad del ajuste lineal de la Fig. 6.4, lo cual induce a pensar que el modelo fluidodinámico está describiendo correctamente al sistema. Por otro lado, Xu y colaboradores^[63] encuentran que para tiempos grandes el espesor L de la membrana se puede ver afectado de forma considerable; dado el colapso de las paredes de los poros el espesor de la membrana disminuye. Sin embargo, este fenómeno alteraría la porosidad calculada en ambos modelos en el mismo sentido: un acortamiento de L disminuye los tiempos de llenado y disminuye el volumen total de líquido que ingresa con lo cual no se explica la discrepancia encontrada.

Habiendo descartado otras hipótesis, se analiza los límites del modelo óptico. El modelo se basa en la aproximación de medio efectivo presentada en el Capítulo 2. En dicha aproximación el índice de refracción del medio efectivo se calcula como el promedio de los índices de refracción pesados por su fracción de volumen, lo que da origen a la Ec. 6.1. Urteaga y Berli^[45] evaluaron modelos más complejos de medio efectivo que tienen en cuenta las características de la microestructura. En particular calcularon los índices de refracción efectivos para alúmina seca y alúmina mojada con alcohol isopropílico en función de la porosidad utilizando los modelos de Maxwell-Garnet y de Bruggeman. Los cálculos realizados por los autores pueden condensarse en un valor aparente de la diferencia de índices de refracción $\Delta n_{ap}(P)$ y luego ser reemplazado en la fórmula que permite calcular la porosidad según el modelo óptico (Ec. 6.2). Los valores de $\Delta n_{ap}(P)$ pueden resultar en el orden de 5-20 % mayor que la diferencia $(n_{liq} - n_{aire})$ para $P = 50-80\%$. De esta forma, la porosidad calculada con estos modelos de medio efectivos más sofisticados resulta aún

menor que la porosidad graficada en la Fig. 6.5 (puntos negros).

Ninguna de las hipótesis evaluadas hasta aquí permiten explicar la discrepancia entre ambos modelos. Más aún, de tomarse en cuenta alguna de estas correcciones (que se estiman pequeñas), la predicción implicaría encontrar una discrepancia aún mayor. En este sentido especulamos con que las discrepancias podrían estar asociadas al taponamiento parcial de los poros de la membrana. Dado que la membrana es un conjunto de poros independientes, la obstrucción de algunos de ellos no altera la dinámica de llenado de los otros, y por lo tanto la curva de porosidad calculada a partir de los tiempos de llenado (curva verde, Fig. 6.5) no se vería alterada. Sin embargo, dado que ingresaría menos líquido a la membrana, la porosidad calculada a partir del número de extremos (curva negra, Fig. 6.5) se vería disminuida en acuerdo con lo observado en la Fig. 6.5

6.1.6. Conclusiones

En este trabajo demostramos que es posible monitorear el proceso de ensanchamiento de poros mediante la técnica de interferometría optofluídica, extendiendo los desarrollos de capítulos previos y de trabajos desarrollados previamente en el grupo.^{[14][15]} Esta técnica de caracterización tiene el potencial de ser rápida, sencilla y de bajo costo frente a otras técnicas estándar como la microscopía electrónica o la elipsometría.

Hemos obtenido, a partir del modelo de llenado capilar de conos, la evolución de los radios de poros en función del tiempo de tratamiento. La tasa de disolución encontrada es uniforme a lo largo de todo el poro y no depende del tamaño de los mismos. El valor encontrado para la tasa de disolución fue de $1,05 \text{ nm}/\text{min}$, en consistencia con datos reportados en la bibliografía.

El método se muestra útil para caracterizar la membrana a lo largo del tratamiento, sin embargo se encontraron discrepancias entre el modelo óptico y el modelo fluidodinámico en la estimación de la porosidad para valores altos (60-80%). Habiéndose descartado algunas hipótesis básicas inspiradas en la bibliografía, este punto constituye un tema que demandará más investigación en trabajos futuros.

6.2. Control de la apertura de la capa barrera

A continuación se reporta la implementación de la técnica optofluídica en el proceso de apertura de la capa barrera de óxido de membranas de alumina nanoporosa.

6.2.1. Introducción

Como se vio en el Capítulo 3, al finalizar el proceso de anodizado se obtiene un arreglo hexagonal de nanoporos cilindricos. La parte inferior de cada nanoporo está cerrada mediante una delgada barrera de óxido. En muchas de las aplicaciones resulta necesaria la remoción de esta capa barrera. Este proceso se conoce como apertura de poros (en inglés, *pore opening*) y puede ser llevado a cabo mediante el ataque químico con soluciones ácidas desde el lado inferior de la membrana. Otras técnicas involucran la utilización de equipamiento sofisticado, como ataque con haces de iones reactivos. Recientemente se reportó una técnica donde se produce el descenso de la corriente de anodizado en forma

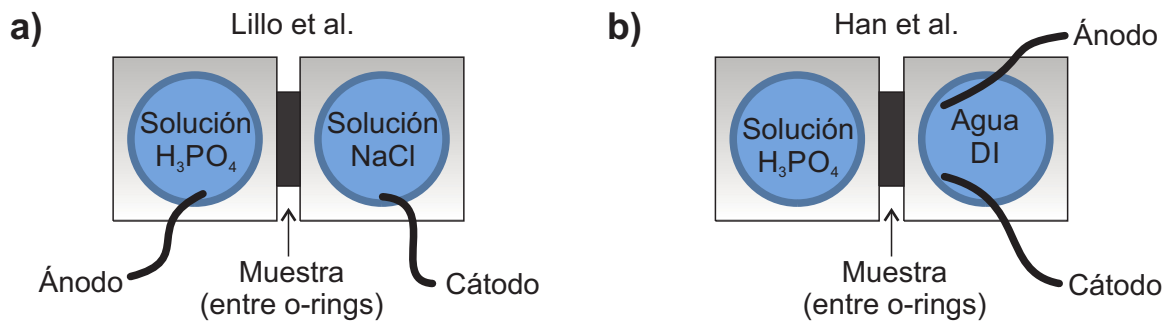


Figura 6.6: Sistemas experimentales presentados en la literatura para el seguimiento de la apertura de la capa barrera. Se esquematiza la vista superior del arreglo experimental de a) Lillo et al. y b) Han et al. Dos recipientes con agujeros a los costados encierran a la muestra la cual esta soportada por o-rings. Cuando la capa barrera se diluye los recipientes quedan conectados a través de la membrana.

gradual de manera de disminuir progresivamente el espesor de la capa barrera antes de finalizar la muestra.⁶⁴

En el proceso tradicional, una vez que se produce la apertura, irremediamente la solución ácida penetra en los poros y comienza la disolución de la pared interna de los mismos. Este proceso se denomina ensanchamiento de poro y fue tratado en la sección anterior. Dado que es de interés separar ambos procesos, resulta crucial determinar con precisión el punto de apertura de poro. Con este fin, el método de Lillo et al. es el más difundido para monitorear el proceso y se basa en registrar la conductividad a través de la membrana.⁶⁵ Un esquema de la configuración experimental se encuentra representado en la Fig. 6.6-a. La membrana se sostiene entre dos celdas, de manera que el lado inferior se ponga en contacto con una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) mientras que el lado superior se pone en contacto con una solución de cloruro de sodio. En cada celda se coloca un electrodo y dado que la capa barrera funciona como un aislante eléctrico entre ambas celdas las curvas de conductividad indicarán el punto de apertura cuando la misma crece abruptamente. El tiempo usual para que se produzca la apertura total es de 40-60 minutos a temperatura ambiente y una concentración de ácido del 5%.

Recientemente la técnica de medición de conductividad fue mejorada por Han et al.⁶⁶ al colocar ambos electrodos en la celda que se encuentra en contacto con el lado superior de la membrana y reemplazar la solución de cloruro de sodio por agua desionizada (Fig. 6.6-b). Los autores sostienen que de esta forma los electrodos pueden colocarse muy cerca de la membrana de manera que mejora la repetibilidad del proceso. Estas mejoras les permitieron estudiar cómo varía el tiempo requerido para la apertura en función de los parámetros de fabricación. Aún así, ambos métodos obtienen una respuesta que es función de la condición de apertura en toda la membrana de forma promediada. Además necesariamente se suma un retardo en la señal debido que se requiere que transcurra un cierto tiempo de difusión de los iones hasta que la conductividad crezca.

Cui et al.⁶⁷ proponen un método rápido para producir la apertura de la capa barrera. La membrana se hace flotar en la solución de ácido con la capa barrera hacia abajo, en contacto con el líquido. Cuando la capa barrera se termina de disolver el líquido penetra

capilarmente en la membrana realizando al determinación de este punto a ojo desnudo.

En este trabajo se demuestra cómo la técnica optofluídica puede ser utilizada para detectar si una membrana tiene los poros abiertos o cerrados de forma no destructiva y con equipamiento de bajo costo. Además se propone modificar la técnica para monitorear en tiempo real el proceso de apertura. La penetración capilar de la solución ácida, determina cambios instantáneos de la respuesta óptica de la membrana en el punto de apertura de poro. La utilización del sistema optofluídico permite otra innovación: focalizando el haz que se utiliza para la medición se puede calentar localmente la membrana y de esa manera aumentar la velocidad de disolución en ese punto específico. De esta forma se puede controlar el proceso de forma de producir selectivamente la apertura de los poros en zonas delimitadas de la membrana.

6.2.2. Experimental

Se obtuvieron membranas autosostenidas de alúmina nanoporosa ordenada mediante el procedimiento detallado en el Capítulo 3, exceptuando el paso de apertura de la capa barrera.

Los experimentos se realizaron con el equipamiento presentado en el Capítulo 3. Para verificar el estado de apertura de la capa barrera se procedió a realizar el llenado capilar de forma idéntica a los capítulos previos. En este caso resulta de interés realizar un registro extendido de la respuesta óptica del sistema, dado que el secado de la membrana también ofrece información de interés como se verá más adelante.

En los experimentos de monitoreo del ataque químico se requirieron dos modificaciones. La primera consiste en cambiar el alcohol isopropílico por la solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 5% utilizada para disolver el óxido. La segunda modificación consiste en colocar un o-ring para que contenga al líquido, de forma de poder depositar un mayor volumen de solución y de esta forma minimizar el efecto de la evaporación. Otro requerimiento de orden práctico implicó la modificación de los programas utilizados: en los experimentos de llenado capilar se requieren altas tasas de muestreo en poco tiempo (segundos) mientras que aquí fue necesario un registro temporal prolongado (1 hora).

Los experimentos de control del proceso de apertura se basan en añadir una sustancia absorbente de la radiación lumínica del láser. Para ello se colocan 10 gotas de tinta negra hidrosoluble (tinta para sellos, marca STA) en 100 ml de la solución de ácido fosfórico.

6.2.3. Resultados

Verificación del estado de apertura

La Fig. 6.7a presenta la respuesta óptica de una muestra de alúmina porosa cerrada; es decir, una membrana con la capa barrera intacta. Se muestran dos respuestas temporales para el mojado desde el lado superior (curvas azul y roja) y una para el mojado desde el lado inferior (curva verde). En contraste con la respuesta típica de una membrana abierta, como por ejemplo las de la Fig. 6.2, pueden destacarse dos hechos. El primero, y más obvio, es la ausencia de oscilaciones en el mojado desde el lado inferior. Esto es una clara evidencia de que el llenado capilar de los poros no se produce dada la presencia de la capa barrera. El segundo es más sutil, pero demuestra ser repetitivo y puede observarse

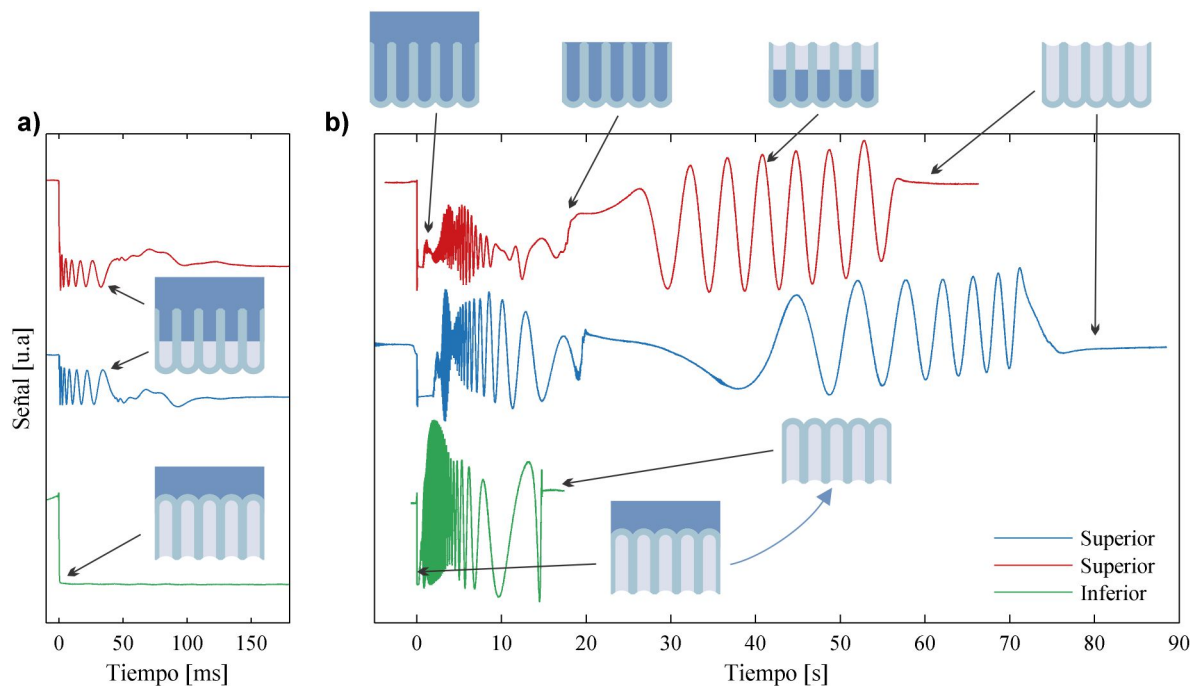


Figura 6.7: Respuesta temporal de la reflectancia para el mojado de una membrana con la capa barrera intacta. Se muestran dos escalas de tiempo: una pequeña para visualizar el llenado (a) y otra larga para visualizar el secado (b)

hacia el final del llenado capilar desde el lado superior. A diferencia de las curvas de la Fig. 6.2 el final del llenado no produce un incremento abrupto de la reflectancia. Este hecho es consistente con la idea de que, en el caso de la membrana abierta, el frente de líquido no forma una interfaz coherente sino hasta el final del llenado, donde los meniscos de cada poro individual se alinean (ver Capítulo 2). Estos fenómenos permiten diferenciar con claridad entre membranas que hayan sido sometidas, o no, al proceso de apertura de poros.

Otro fenómeno que permite inferir el estado de la capa barrera es el secado de la muestra. Se debe recordar que entre distintas corridas experimentales, la muestra se deja secar hasta que se produzca la total evaporación del alcohol isopropílico. La Fig. 6.7-b muestra las mismas respuestas temporales de la Fig. 6.7-a pero en una escala de tiempo extendida, con lo cual es posible ver la respuesta óptica durante el proceso de secado. Las oscilaciones que se producen durante el llenado no pueden distinguirse en esta figura, pero transcurrido cierto tiempo (1-2 segundos) la reflectancia presenta una nueva serie de oscilaciones de alta intensidad y frecuencia, seguidamente se observa que esta frecuencia decrece hasta que las oscilaciones culminan cuando transcurrieron unos 15-20 segundos después del mojado. Este fenómeno es consistente con la idea de que la capa superior de líquido es lo suficientemente plana y paralela a la membrana para aportar un tercer haz al proceso de interferencia. Así, las oscilaciones son producto de la disminución del espesor de esta capa de líquido durante la evaporación.

Una vez que culmina la evaporación del líquido que se encuentra libre sobre la muestra, comienza el secado de la membrana. Se observa que, cuando la membrana fue mojada

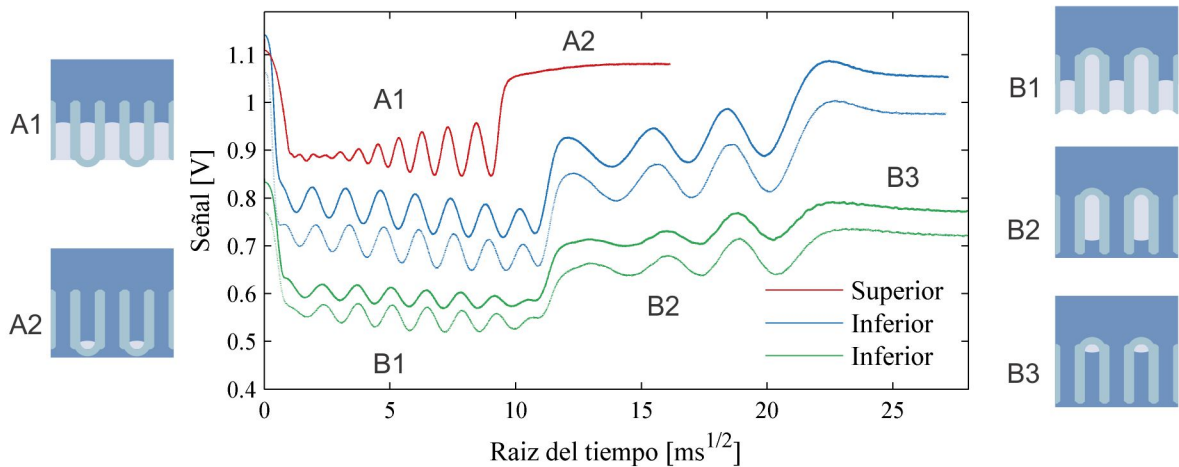


Figura 6.8: Medición optofluídica para una membrana con apertura parcial de la capa barrera. La representación en \sqrt{t} permite visualizar mejor las oscilaciones del comienzo. A los lados se presentan esquemas de la membrana durante las distintas fases del llenado. En la dirección superior (curva roja) se presentan un conjunto de oscilaciones (A1) con un escalón ascendente al final (A2). La curva roja es indistinguible de la de una membrana totalmente abierta. En la dirección inferior (curvas verde y azul), en cambio, se presentan dos conjuntos de oscilaciones (B1 y B2) separadas por un escalón. La suma del número de extremos de las zonas B1 y B2 coincide con el número de extremos de la zona A1, indicando que el volumen de líquido que ingresó a la membrana en ambos casos es igual (esquemas A2 y B3). El modelo propone que al final de la zona B1, los poros abiertos se encuentran llenos y es a través de estos que los poros cerrados comienzan a llenarse (esquema B2). Las curvas discontinuas (azul y verde) son repeticiones de las curvas continuas (azul y verde, respectivamente).

desde el lado superior, aparece una nueva serie de oscilaciones que no está presente en el caso de mojar la membrana desde el lado cerrado. En este caso, al igual que en el llenado, las oscilaciones son producto de la modificación del espesor óptico de la membrana. Este cambio se debe a la disminución del índice de refracción del medio efectivo producto del reemplazo de líquido por aire. Si se observa detenidamente, puede verificarse que el número de oscilaciones durante el llenado coincide con el número de oscilaciones durante el secado que es consistente con que el incremento total del espesor óptico durante el mojado es igual a la disminución observada durante el secado. Este hecho lo que otorga robustez al modelo óptico propuesto. En contraposición, esta tercer serie de oscilaciones no se observa en el caso del mojado producido desde el lado inferior de la membrana cerrada lo que indica nuevamente que el líquido no ingresa a la membrana en esta configuración.

Apertura parcial de la capa barrera

La Fig. 6.8 muestra el llenado capilar de una membrana cuyo proceso de apertura de la capa barrera no fue realizado de forma completa. Para lograr este efecto simplemente se sometió a un menor tiempo de reacción utilizando el procedimiento de Lillo et al. (Figura 6.6a) interrumpiendo el proceso de reacción. Se puede observar que cuando se

moja desde el lado superior (curva roja) se obtiene una curva típica para este tipo de membranas; un descenso brusco de la reflectancia seguido por un conjunto de oscilaciones que en \sqrt{t} se ven con período constante (región A1) y luego un aumento abrupto de la reflectancia hasta alcanzar un valor constante (región A2). Por otra parte, cuando se produce el mojado desde el lado inferior se encuentra una situación novedosa (curvas azul y verde). Ambas curvas se corresponden con lugares distintos de la muestra (las líneas punteadas son repeticiones en el mismo sitio para indicar el grado de repetitividad del experimento). El comportamiento que presenta esta muestra no se corresponde ni con las curvas de la Fig. 6.2 que se encuentra completamente abierta, ni con las curvas de la Fig. 6.7 que se encuentra completamente cerrada.

Dos características puede deducirse de la observación directa. Primero, todas las curvas presentan el mismo número de extremos (21 ± 1). Segundo, las curvas azul y verde presentan dos series de extremos separados por un escalón. La explicación que se propone es coherente con el modelo anteriormente planteado. En la curva roja se produce el llenado normalmente. Aunque algunos poros estén cerrados en la parte inferior el líquido puede avanzar comprimiendo el aire (A1).^{14*} Cuando el llenado se completa la cara inferior se moja completamente lo que produce un incremento de la reflectancia (A2). El número de extremos en este caso es proporcional a la porosidad total.

Cuando el mojado se produce desde el lado de la capa barrera, sólo se llenan los poros que se encuentran abiertos (B1). En este caso, el número de oscilaciones es proporcional al porcentaje de poros abiertos; pueden contarse 15 oscilaciones sobre 21 con lo cual se asume que alrededor del 70 % de los poros están abiertos. Al culminarse el llenado de estos poros, la cara que recibe al haz incidente se moja completamente lo que produce un escalón en la reflectancia (comienzo zona B2). En la zona B2 se observa un nuevo conjunto de oscilaciones las cuales se asocian al llenado de los poros cerrados, pero en este caso la velocidad es notablemente menor. En esta segunda etapa, el líquido que inunda estos poros debe primero atravesar la membrana fluyendo a través de los poros abiertos que ya estaban llenos (ver esquema B2), lo cual implica una mayor resistencia hidráulica y por lo tanto menor velocidad. En este caso cuando se completa el llenado simplemente culminan las oscilaciones y dado que no hay ninguna interfaz que se modifique no se produce un incremento de la reflectancia (B3).

La información aquí obtenida a partir de las mediciones puede utilizarse para cuantificar el estado de apertura de los poros en las membranas de alúmina. La simple relación de la cantidad de extremos de interferencia medidos en cada región permite estimar la fracción de poros abiertos en la membrana.

Monitoreo en tiempo real del proceso de apertura

La Fig. 6.9 presenta la reflectancia de una membrana cerrada sometida al proceso de apertura de poros. La muestra es depositada en el equipo de medición de forma tal que el haz incide sobre el lado superior o lado de ataque de la membrana (ver esquemas en la figura). De esta forma el lado inferior o lado de la capa barrera queda hacia arriba. Sobre esta cara se deposita una gota de la solución de ácido fosfórico mientras se registra en forma continua la reflectancia de la membrana (el proceso demora aproximadamente 1

*Por ejemplo, la presión capilar en un nanoporo de $50 \mu m$ vale 4 atm.

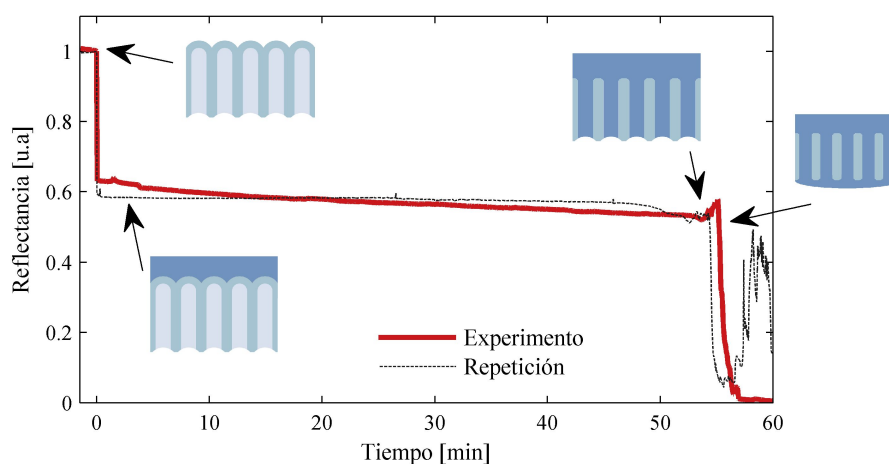


Figura 6.9: Reflectancia de la membrana durante el proceso de ataque químico de la capa barrera. Pevio al inicio del proceso, con la membrana seca, se observa una reflectancia alta. Cuando se inicia el proceso mojando la membrana por arriba con la solución de ataque, la reflectancia cae abruptamente. La señal se mantiene estable durante unos 50 minutos mientras transcurre el proceso de disolución de la capa barrera. Con la capa disuelta el líquido ingresa a la membrana produciendo oscilaciones. Finalmente la señal cae abruptamente debido a la desviación del haz reflejado producto de la acumulación de líquido en la parte inferior del dispositivo.

hora). Puede observarse un descenso abrupto de la reflectancia inmediatamente después de agregar el líquido, esto determina el inicio de la escala temporal. Al igual que en la curva verde de la Fig. 6.7-a, la reflectancia cae porque se reduce el contraste de índice de refracción en la segunda interfaz, que pasa de ser alúmina-aire a ser alúmina-líquido .

Luego del mojado, la respuesta óptica de la membrana permanece estable. Durante unos 55 minutos lo único que ocurre es la lenta disolución de la capa barrera. Llegado el punto en que los poros comienzan a abrirse la membrana se llena de líquido, lo cual se manifiesta como un ruido en la señal. En este punto se esperarí observar oscilaciones producto del llenado. Sin embargo, cabe la posibilidad de que la resolución temporal no sea lo suficientemente buena como para observar el detalle del llenado que, para la escala de tiempo utilizada, se produce de forma instantánea. Esto podría ponerse a prueba reconfigurando el sistema para capturar datos a alta frecuencia (a costa de generar un volumen enorme de datos). Por otro lado, también cabe la posibilidad de que la apertura no se produzca de forma tan ordenada, formándose dominios o micro gotas que escapan del modelo óptico propuesto. Al final de la curva se observa una caída abrupta de la señal que llega a valores prácticamente nulos. Se pudo verificar experimentalmente que esto es producto de una acumulación de líquido en la parte inferior, lo que forma una gota incipiente que desvía prácticamente la totalidad del haz láser, apartándolo del detector.

Control del proceso de apertura

El proceso de disolución por ataque químico ha demostrado tener una fuerte dependencia con la temperatura.^[65] Un incremento de la temperatura incrementa la cinética de

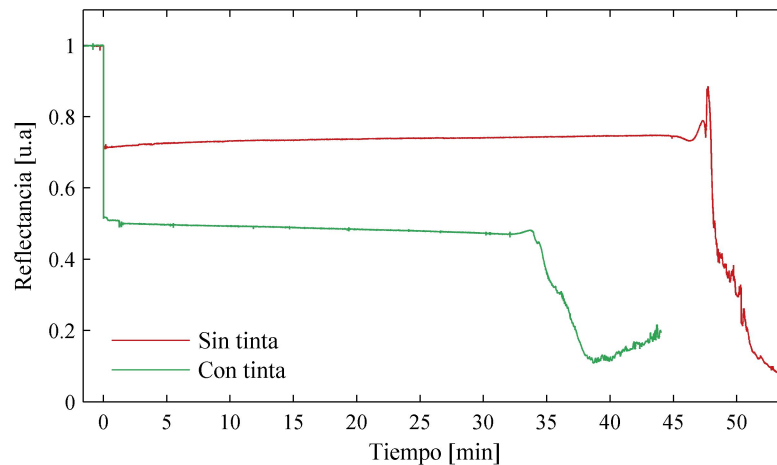


Figura 6.10: Reflectancia medida durante el proceso de apertura de poro incrementando localmente la temperatura mediante un incremento de la potencia del laser incidente (curva roja). Se observa una disminución de aproximadamente 8 minutos en el tiempo de apertura respecto de los experimentos de la Fig. 6.9, compatible con un incremento local de la temperatura de 4°C . La incorporación de una sustancia absorbente a la solución (curva verde) incrementa la velocidad de ataque produciendo una disminución aún mayor del tiempo de apertura, (aproximadamente 22 minutos) compatible con un incremento local de la temperatura de 18°C .

reacción lo que conduce a tiempos de apertura de poro menores. Este hecho puede ser explotado en el sistema experimental para, además de monitorear, controlar el proceso de apertura. Para ello se realiza una modificación del sistema experimental consistente cambiar de posición el filtro neutro y en vez de ubicarlo antes de incidir sobre la muestra se lo coloca justo antes del detector (ver Fig. 3.4). De esta forma, toda la potencia del láser incide sobre la muestra incrementando localmente la temperatura en esa región. La curva roja de la Fig. 6.10 se obtuvo en condiciones similares a las de la Fig. 6.9. Aquí puede constatarse que el tiempo de reacción disminuyó un 15 %, lo cual es compatible con un incremento de la temperatura de 4°C .^[65] Experimentos de llenado como los mostrados en la Fig. 6.7-a demuestran que la membrana así tratada conserva los poros cerrados, a excepción del área donde incidía el haz. Resultaría útil contrastar estas mediciones con fotografías de microscopía SEM o AFM, lo cual se propone como tarea futura.

Para incrementar el contraste térmico entre la zona iluminada y el resto de la membrana se añade a la solución ácida un colorante que incrementa la absorbancia. El resultado de este experimento se presenta en la curva verde de la Fig. 6.10. La presencia del colorante logra disminuir el tiempo de apertura de poro a un 60 % del tiempo original, lo cual es compatible con un incremento de la temperatura de 18°C .^[65] En este caso la penetración de la solución con colorante en la membrana se vuelve observable a simple vista. Verificando que la penetración, y por lo tanto la apertura se produce sólo en el área puntual donde incide la luz láser.

6.2.4. Conclusiones

En esta sección se demostró que la técnica optofluídica puede ser utilizada para estudiar el proceso de apertura de la capa barrera. Como técnica de caracterización, permite determinar el estado de apertura de los poros. Si la medición óptica se realiza en simultáneo con el ataque químico, la técnica permite determinar con mucha exactitud el punto de apertura de la capa barrera. Finalmente, se propuso que la técnica puede ser utilizada además para controlar el proceso incrementando la temperatura localmente con el mismo láser de medición, logrando producir la apertura en una zona específica de la membrana.

Capítulo 7

Problema inverso aplicado al diseño de dispositivos microfluídicos

En el capítulo 4 se resolvió el problema inverso del llenado capilar que puede plantearse como la respuesta a la siguiente pregunta: dada una dinámica de llenado capilar medida experimentalmente, ¿Cuál es la geometría del capilar que la produjo? Por otro lado, el problema inverso puede replantearse como un problema de diseño: ¿Cuál es la geometría que permite obtener una determinada dinámica de llenado?

El diseño de dispositivos basados en papel requiere una programación precisa del transporte de los fluidos. El bombeo pasivo del líquido se encuentra codificado en la forma geométrica del sustrato. A fin de responder la pregunta inicial, en el presente capítulo se investiga en primera instancia y de forma teórica la imbibición capilar de sustratos porosos tipo papel a fin de entender mejor el transporte de líquido en términos de la geometría macroscópica del dispositivo. Esto conlleva la formulación de un modelo fluidodinámico para el llenado capilar de un medio poroso homogéneo de sección transversal variable, de forma análoga al trabajo de Reyssat^[18] para un capilar de sección variable. Esta formulación, equivalente a la resolución del problema directo, no se encontraba disponible en la bibliografía y fue desarrollada en el presente trabajo de tesis.

Sobre este nuevo problema directo, se aplica el mismo procedimiento de inversión utilizado en el Capítulo 4 a fin de obtener la geometría en función del caudal deseado. Se demuestra también que el modelo propuesto es capaz de sintetizar en una única formulación matemática varios sistemas experimentales diferentes que son gobernados por una misma dinámica, englobando de esta forma diversos trabajos encontrados en la bibliografía.

Los cálculos son validados mediante experimentos realizados sobre dispositivos fabricados en papel y canales tipo Hele-Shaw. El modelo propuesto y su inversión constituyen una herramienta para el diseño racional de dispositivos microfluídicos basados en papel.

El trabajo presentado en esta sección fue publicado en la revista especializada en microfluídica *Lab on a Chip*.^[68]

7.1. Introducción

Los dispositivos microfluídicos basados en papel han ganado mucho interés en los últimos años debido a una serie de ventajas asociadas al material en sí mismo, como por ejemplo su bajo costo, la compatibilidad con la mayoría de las reacciones químicas y bioquímicas, y la posibilidad de lograr el transporte de los fluidos mediante la acción capilar. Descripciones detalladas de los atributos del papel, de las técnicas de fabricación y del creciente número de aplicaciones pueden ser encontradas en excelentes *reviews* recientemente publicados.^{[69][10][70][72]}

En lo que concierne al transporte de fluidos, la ventaja del bombeo pasivo sin embargo esconde un problema desafiante: la necesidad de modular de forma precisa el flujo en función de los requerimientos de cada una de las operaciones unitarias que se lleven a cabo en el chip.^{[72][73]} Este aspecto es particularmente relevante dado que el caudal no puede ser ajustado o controlado una vez que el dispositivo ya fue fabricado, a excepción de sistemas más sofisticados que utilizan válvulas y retardadores.^{[74][75]} De hecho y como se mencionó anteriormente en esta tesis, el flujo impulsado por fuerzas capilares queda determinado por dos factores principales, las propiedades fisicoquímicas de la interfase involucrada y las características geométricas del dominio de flujo en ambas escalas: la micro-escala, que define localmente la curvatura de la interfaz aire-líquido, y la macro escala, que influye sobre todo el dominio. En consecuencia, para una dada morfología, por ejemplo cintas rectangulares de papel, diferentes efectos han sido investigados, como el tamaño y la fuente de las fibras,^[76] el tipo de papel,^[77] y la adición de sustancias químicas para inducir retardos en el flujo.^[78] Por otro lado, dado un sustrato poroso, el efecto de la geometría macroscópica en la dinámica del llenado ha sido intensamente estudiado en forma más bien empírica (en el sentido que se ensayaron diferentes formas y analizado su respuesta particular). Hojas de papel con diferentes formas han sido propuestas para bombear fluidos con una dinámica específica: circular,^[79] rectangular,^[80] trapezoidal,^[81] sector circular,^[82] y diferentes combinaciones.^{[80][83]}

En la mayoría de los trabajos citados, los cálculos realizados para predecir la posición del frente de líquido se realizan considerando una determinada forma geométrica diseñada de antemano. El procedimiento es utilizado en el análisis del llenado capilar de otros materiales porosos además de papel,^{[84][85]} y desde el punto de vista matemático se puede considerar un cálculo directo. En contraste, el cálculo inverso consistente en determinar la geometría, *a priori* desconocida, que produce una velocidad de llenado prefijada. Esta posibilidad no ha sido discutida en la literatura aún, y constituye el objetivo del presente capítulo. Estrictamente, los fundamentos de este enfoque son los mismos que el problema inverso desarrollado en el Capítulo 4. En este caso el cálculo inverso para dispositivos microfluídicos basados en papel es descripto y validado experimentalmente. Este conocimiento permite un diseño geométrico preciso para la manipulación de los líquidos. Basado en este enfoque, se proponen algunas reglas que permitan estimar de forma racional los límites del transporte capilar en sustratos tipo papel.

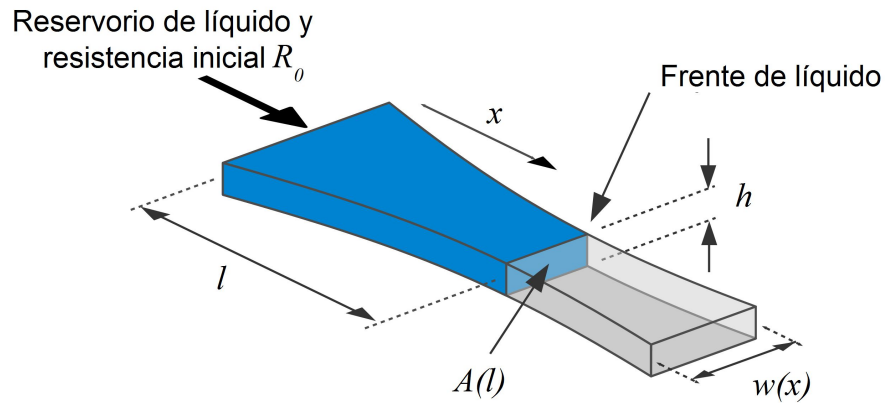


Figura 7.1: Dibujo esquemático del dominio de flujo considerado para una cinta de sección arbitraria con altura constante h y ancho variable $w(x)$. Se representa el sistema de coordenadas usado en los cálculos. El color azul representa al líquido y el gris a las paredes secas.

7.2. Teoría

7.2.1. Modelado macroscópico

Esta sección describe el modelo fluidodinámico propuesto para el llenado capilar de medios porosos tipo papel. En síntesis, la deducción propuesta es una extensión del modelo basado en la Ley de Darcy introducida en el Capítulo 2. Se utiliza un enfoque macroscópico, el cuál es apropiado a los fines del presente trabajo. De hecho, el modelo considera el desplazamiento de líquido sobre una distancia mucho más grande que el tamaño de poro, de manera que el flujo local a través de la intrincada red de espacios entre las fibras puede ser pasado por alto. El flujo macroscópico es considerado pseudo estacionario y libre de inercia, en acuerdo con el bajo número de Reynolds. El sistema será conservado a temperatura constante. La efecto de la gravedad se considera despreciable (la presión capilar es mucho mayor a la hidrostática y además los dispositivos se colocan en forma horizontal). Bajo estas condiciones, los campos de velocidad de flujo y presión satisfacen en el dominio de flujo las siguientes ecuaciones:²⁰

$$\nabla \cdot v = 0 \quad (7.1)$$

$$v = -\frac{k}{\mu} \nabla p \quad (7.2)$$

donde v es la velocidad media, p es la presión, μ es la viscosidad del fluido, y k es la permeabilidad del sustrato poroso. La Ec. 7.1 representa la conservación de masa para un fluido incompresible sin evaporación o condensación. La Ec. 7.2 es la bien conocida relación lineal entre flujo y fuerza impulsora, históricamente conocida como Ley de Darcy. En esta ecuación, la propiedad k del material suele ser en principio representada como un tensor de segundo orden; en este caso se designa como escalar, lo que implica que el medio se considera isotrópico.

En el sistema considerado (Fig. 7.1), la acción capilar conduce al fluido en la dirección x con una velocidad media $v(x)$. Vale la pena notar que en el modelo propuesto el flujo se considera unidimensional, esta aproximación será buena en tanto las variaciones de la sección sean suaves. La hipótesis de flujo 1D se pondrá a prueba más adelante. El dominio de flujo involucra un área de sección transversal $A(x)$ que varía a lo largo del eje de flujo. La Ec. 7.1 impone que el caudal de flujo $Q(x) = v(x)A(x)$ es uniforme en cada instante, luego la Ec. 7.2 puede ser integrada desde $x = 0$ hasta la posición media del frente de líquido en $x = l$ para dar:

$$p_0 - p_c = Q \frac{\mu}{k} \int_0^l \frac{dx}{A(x)} \quad (7.3)$$

En esta expresión, p_0 es la presión a $x = 0$, y $p_c = p_{atm} - 2\gamma \cos \theta / r_{ef}$ es la presión capilar en el frente del líquido (ecuación de Laplace), donde r_{ef} es un radio capilar efectivo, γ y θ como en capítulos anteriores son la tensión superficial y el ángulo de contacto.^[86] Es necesario notar que en la Ec. 7.3, k es tratada como una constante, implicando que el medio además de isotrópico es macroscópicamente uniforme y no sufre cambios con el mojado.* El dominio de flujo mostrado en la Fig. 7.1 también incluye una resistencia hidrodinámica R_0 previa al ingreso del líquido, que satisface

$$p_{atm} - p_0 = QR_0 \quad (7.4)$$

Definiendo $\Delta p = p_{atm} - p_c$, las ecuaciones previas pueden ser sumadas a fin de obtener la siguiente relación:

$$v(l) = \frac{\Delta p}{A(l) \left[R_0 + \frac{\mu}{k} \int_0^l \frac{dx}{A(x)} \right]} \quad (7.5)$$

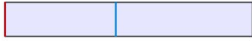
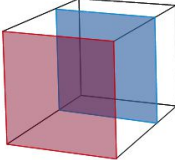
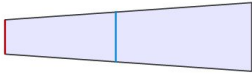
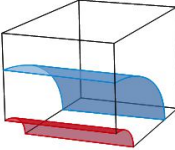
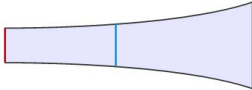
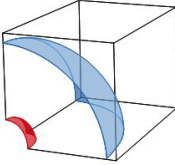
donde $v(l)$ es la velocidad del frente de líquido y $A(l)$ es la correspondiente área de la sección transversal. Teniendo en cuenta que $v(l) = dl/dt$, la integración de la Ec. 7.5 permite obtener una expresión implícita de la posición del frente de líquido l en función del tiempo t

$$\frac{kR_0}{\mu} \int_0^l A(l') dl' + \int_0^l \left[A(l') \int_0^{l'} \frac{dx}{A(x)} \right] dl' = Dt \quad (7.6)$$

donde $D = k\Delta p/\mu$ es una especie de coeficiente de difusión (con unidades de m^2/s) que caracteriza al sistema fluido-sustrato. Alternativamente, la Ec. 7.6 predice el tiempo que demora en llenarse una pieza de papel con una sección arbitraria $A(x)$ y largo l .

Es importante destacar en este punto que Δp se considera deliberadamente una constante, lo cual implica que la presión capilar no varía durante la imbibición y, por lo tanto, r_{ef} , γ y θ se consideran constantes a lo largo del dominio. Pese a esta restricción, un corolario interesante de esta suposición es que la Ec. 7.6 es igualmente válida para el llenado de microcanales donde la curvatura del menisco sea constante durante la imbibición. Los sistemas que cumplen con este requisito son los microcanales planos con altura constante h , ancho $w(x)$ y $h \ll w$ donde un flujo ideal tipo Hele-Shaw es alcanzado. Para estos sistemas, se cumple que $p_c = p_{atm} - 2\gamma \cos \theta / h$ y $k = h^2/12$, resultando $D = h\gamma \cos \theta / (6\mu)$.

*El hinchamiento por mojado ha demostrado no ser tan importante y por lo tanto se desprecia.

Área Transversal $A(x)$	Forma (vista superior)	Ecuación $l(t)$	Flujo equivalente en medio poroso
A_0		Ec. 7.7	1D Recto (fuente plana) Ref. 23 
$A_0(1 + ax)$		Ec. 7.8	2D Radial cilíndrico (fuente lineal) Ref. 87 
$A_0(1 + ax)^2$		Ec. 7.9	3D Radial esférico (fuente puntual) Ref. 84 

Cuadro 7.1: Aplicaciones del cálculo directo

7.2.2. Cálculo directo

La cinemática de la imbibición de papel puede ser predicha mediante la Ec. [7.6](#) si se conoce la $A(x)$. El procedimiento ha sido utilizado en trabajos previos para calcular la dinámica de llenado de sustratos porosos con diferentes formas geométricas. [8285](#) Se debe destacar que a diferencia de dichos trabajos el abordaje propuesto aquí es una formulación general del problema, comprendiendo la imbibición de un sustrato homogéneo cuya sección transversal varíe en una, dos o tres dimensiones, trabajando sobre la aproximación de flujo unidimensional la cual será puesta a prueba más adelante. En lo que sigue se describen los ejemplos típicos de cada caso y su equivalente en cintas de papel con sección variable, tal y como se resumen en el Cuadro [7.1](#).

La situación más simple se corresponde con una cinta de papel de ancho y espesor uniforme. Resolviendo la Ec. [7.6](#) con $A = A_0$ constante (y $R_0 = 0$, sin pérdida de generalidad) se llega a:

$$\frac{l^2}{2} = Dt \tag{7.7}$$

que coincide con la dinámica de Lucas-Washburn ya presentada en capítulos anteriores. La Ec. [7.7](#) sirve como validación del modelo presentado en un caso límite, dado que se encuentra bien documentado que la imbibición capilar de cintas rectas de papel obedecen la relación $l \propto \sqrt{t}$ y resulta independiente del ancho de la cinta. [768083](#)

A continuación se consideran cintas con forma trapezoidal (Cuadro [7.1](#)). Resolviendo la Ec. [7.6](#) con $A(x) = A_0(1 + ax)$ y $R_0 = 0$ se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{(1 + al)^2}{2} \left[\ln(1 + al) - \frac{1}{2} \right] + \frac{1}{4} = a^2Dt \tag{7.8}$$

donde a es un parámetro con unidades de m^{-1} . La constante a representa la tangente

del ángulo del trapecio normalizada por su ancho inicial w_0 . Vale la pena notar, que para cumplir con la aproximación de flujo 1D el ángulo debe ser relativamente bajo. Notablemente, si se reemplaza $a = 1/r_0$ y $l = r - r_0$, la predicción de la Ec. 7.8 coincide perfectamente con la imbibición radial de un papel con forma de sector circular obtenida por otros autores,^{[87][81][82]} donde r_0 es el radio del área mojada a $t = 0$, tal y como es ilustrado en la última columna del Cuadro 7.1. Ciertamente esta solución fue reportada originalmente para el flujo radia penetrando entre dos platos a través de un orificio de radio r_0 con un reservorio infinito de líquido.^[87] El caso corresponde a un dominio de flujo con una variación bidimensional de $A(x)$ pero conservando un flujo unidimensional (dirección radial).

Finalmente, un caso que ilustra la variación no lineal del área de la sección transversal es $A(x) = A_0(1 + ax)^2$. Luego de introducir esta función en la la Ec. 7.6 se obtiene:

$$\frac{1}{6} [(1 + al)^3 - 1] - \frac{1}{2} [(1 + al)^2 - 1] = a^2 Dt \quad (7.9)$$

En analogía al caso anterior, al reemplazar $a = 1/r_0$ y $l = r - r_0$, la Ec. 7.9 coincide con la cinemática de la imbibición radial en un medio poroso esférico a través de una fuente puntual,^[84] donde r_0 es el radio del área semiesférica mojada a tiempo $t = 0$ (Cuadro 7.1). En este caso $A(x)$ presenta una variación tridimensional, sin embargo el flujo continua siendo unidireccional. Para esta geometría, el frente de líquido evoluciona como $l \sim t^{1/3}$ para tiempos largos, donde se llega asintóticamente a un caudal Q constante, en concordancia con los resultados obtenidos para un medio poroso semiesférico.^[84]

7.2.3. Cálculo inverso

Tal y como se estableció en la sección introductoria, obtener la velocidad $v(x)$ o el caudal $Q(x)$ conociendo $A(x)$ es designado cálculo directo, e implica simplemente la resolución de la Ec. 7.6 para una dada función $A(x)$. El objetivo del presente capítulo es discutir el cálculo inverso: determinar la función desconocida $A(x)$ que produce la velocidad especificada $v(x)$ o el caudal $Q(x)$. Para este propósito se despeja el integral de la Ec. 7.5:

$$\frac{\mu}{k} \int_0^l \frac{dx}{A(x)} = \frac{\Delta p}{A(l)v(l)} - R_0 \quad (7.10)$$

mediante el uso de la regla de Leibnitz y teniendo en cuenta que $A(l)v(l) = Q(l)$, se deriva en l esta expresión convirtiéndola en una ecuación diferencial:

$$\frac{\mu}{k} \frac{1}{A(l)} = \frac{d}{dl} \left(\frac{\Delta p}{Q(l)} \right) \quad (7.11)$$

reordenando y realizando el cambio de variable $l \rightarrow x$ se obtiene una expresión explícita del perfil $A(x)$ en términos del caudal deseado $Q(x)$,

$$A(x) = -\frac{Q(x)^2}{D} \left[\frac{dQ(x)}{dx} \right]^{-1} \quad (7.12)$$

así la Ec. 7.12 predice la forma $A(x)$ que se le debe dar a una pieza de papel para obtener el caudal $Q(x)$. Resolver la Ec. 7.12 ciertamente ayuda a racionalizar diversos problemas

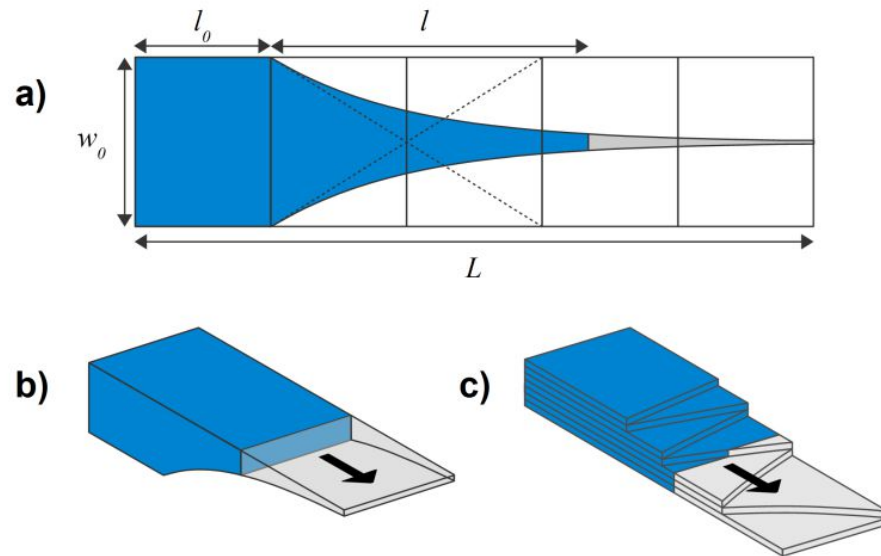


Figura 7.2: Representación esquemática de cintas de papel recortadas para obtener una velocidad del frente constante de acuerdo a la Ec. 7.14. (a) Hoja de papel de espesor uniforme, donde la primera sección representa la resistencia hidrodinámica y la segunda sección presenta un decaimiento exponencial en el ancho. (b) Papel con ancho uniforme y espesor con decaimiento exponencial. (c) Hoja con múltiples pliegues para lograr un diseño compacto.

de ingeniería en la microfluídica basada en papel. Por ejemplo, el diseño de una bomba capilar que provea flujo constante, que ha sido explorado recientemente;^{[84][88]} este problema será discutido más adelante.

A continuación se procede reemplazando $Q(x) = v(x)A(x)$ en la Ec. 7.12. Así, luego de reordenar, es posible obtener la sección transversal $A(x)$ en términos de una deseada velocidad del frente $v(x)$,

$$A(x) = \frac{v_0 A_0}{v(x)} \exp \left[-\frac{1}{D} \int_0^x v(x') dx' \right] \quad (7.13)$$

En esta ecuación, $v_0 A_0 = \Delta p / R_0$ es la condición de borde inicial. Aquí es importante notar que la carga hidrodinámica R_0 no puede ser ignorada en los cálculos, de otra forma, el área $A_0 = A(x=0)$ queda indeterminada, lo que significa que puede tomar múltiples valores, de forma que lo que se obtiene en realidad es una familia de soluciones que satisfacen la función de velocidad $v(x)$. Nótese aquí la similitud con lo hallado para el problema inverso de un tubo de sección circular en el Capítulo 4.

A modo de ejemplo, se resolverá el caso simple de tener una velocidad de avance constante $v(x) = v_0$, que resulta de interés dado que implica un régimen que nunca antes se había reportado en donde: $l \propto t$. Una hoja de papel de espesor uniforme h y ancho variable $w(x)$ es considerado tal y como se muestra en la Fig. 7.2-a. Específicamente, la resistencia inicial es una porción de la misma hoja de papel con un ancho uniforme w_0 y un largo l_0 , de modo que $R_0 = l_0 / (k h w_0)$ y $v_0 = \Delta p / (R_0 h w_0)$. Imponiendo esta velocidad

de avance constante, la Ec. [7.13](#) se resuelve para dar,

$$w(x) = w_0 \exp\left(-\frac{x}{l_0}\right) \quad (7.14)$$

este notable y simple resultado es ilustrado en la Fig. [7.2](#)-a: en ancho decae exponencialmente y su distancia característica l_0 depende de la resistencia inicial, a mayor resistencia más lentamente decae. Con una perspectiva de aplicación, las Fig. [7.2](#)-b y [7.2](#)-c incluyen ejemplos adicionales de formas geométricas que satisfacen el requisito de velocidad de avance del frente constante: un papel grueso con una variación exponencial del espesor, y una hoja plegada multiples veces con un ancho con variación exponencial. Estos formatos pueden resultar más apropiados para ensayos de flujo lateral.

Teniendo en cuenta las aplicaciones, vale la pena notar que la resistencia inicial R_0 representa a una carga hidrodinámica genérica del dispositivo. Naturalmente, en esta región se producen las reacciones u operaciones requeridas por el ensayo y antecede a la zona de bombeo capilar. Podría tener cualquier forma, y se asume que está completamente llena al momento en que comienza el análisis matemático propuesto. En contraste, la sección de bombeo involucra una sección transversal específicamente diseñada que se llenará progresivamente con el líquido que proviene de la zona precedente.

Experimentalmente, se fabricaron dispositivos que reproducen la forma geométrica de la Fig. [7.2](#)-a a fin de validar la predicción de la Ec. [7.14](#). Con este propósito se utilizan cintas de papel de ancho variable y microcanales planos tipo Hele-Shaw, tal y como se describe en las siguientes secciones.

7.3. Materiales y métodos

7.3.1. Materiales

Los dispositivos basados en papel fueron fabricados con papel de filtro Whatman (grado N°1, discos de 120 mm). La forma de las cintas fue obtenida utilizando una trincheta con hoja afilada. Se utilizó cinta adhesiva doble-faz hidrofóbica (Stiko, Silkstone SA, Buenos Aires, Argentina) para fijar las muestras de papel. Un film vinílico de 80 μm de espesor fue utilizado para formar los canales planos (McCal, Cat. 6031, McSign, New Taipei, Taiwan). Para el corte de los films se utilizó un *plotter* de corte digital (Moritzu UC-1350E). Portaobjetos de borosilicato de 1 \times 3 pulgadas (Sail Brand Cat. No 7101) fueron utilizados para conformar los microcanales. Un colorante negro hidrosoluble (tinta para sellos STA, Fapyc SA, Buenos Aires, Argentina) fue empleado para mejorar el contraste en las imágenes. Glicerina anhidra y 2-propanol PA fueron provistos por Laboratorios Cicarelli (Reagent SA, San Lorenzo, Argentina). Un purificador de osmosis inversa (Osmoion, Apema SRL, Villa Domínico, Argentina) fue utilizado para fabricar agua desionizada en el laboratorio.

7.3.2. Dispositivos basados en papel

El sistema experimental utilizado en este capítulo para estudiar el llenado capilar de papel es similar al presentado en el Capítulo [3](#). Sin embargo, en este caso se trata de una

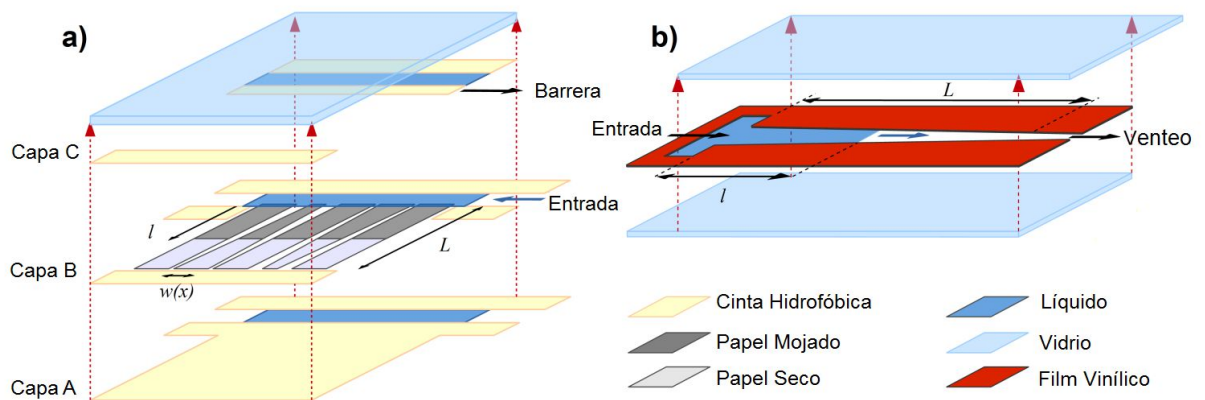


Figura 7.3: Vista 3D de despiece de los dispositivos fabricados (representación esquemática). (a) Dispositivos basados en papel. (b) Celdas Hele-Shaw fabricadas con vidrios y films vinílicos.

versión previa que, al no incorporar aún la retroiluminación, requiere utilizar colorantes para incrementar el contraste en el frente de avance del líquido.

Los dispositivos basados en papel fueron fabricados mediante tres capas como es mostrado en la Fig. 7.3-a. La primera capa (A) está compuesta de cinta doble y es montada sobre un vidrio de soporte (no dibujado) y su función es soportar y fijar las muestras de papel que se encuentran en la segunda capa (B). Esto evita el desplazamiento y curvado del papel durante el mojado. La tercera capa (C) funciona como barrera del líquido y como separador de la cubierta de vidrio superior cuyo objetivo es minimizar la evaporación. Entre ambos vidrios se forma un canal de sección rectangular en la parte posterior del dispositivo, el cual sirve para el ingreso de líquido y posibilita el comienzo del mojado del papel. Esta configuración permite el estudio en simultáneo de varias muestras bajo las mismas condiciones experimentales.

Este dispositivo, al igual que la configuración experimental, se trata de una versión previa a la expuesta en el Capítulo 3, y por lo tanto adolece de ciertas falencias de orden práctico. El microcanal de entrada resulta innecesario y frecuentemente falla debido a que, si bien la cinta doble-faz es hidrofóbica, con suficiente tiempo el líquido es capaz de penetrar entre el vidrio y la cinta doble-faz despegándola y causando un desborde sobre el vidrio soporte. Adicionalmente en los diseños posteriores se decidió independizar el soporte de la cubierta superior, ya que eventualmente el líquido penetraba la barrera hidrofóbica de la Capa C reptando por la parte superior del papel arruinando el experimento.

El corte de las cintas resultó especialmente desafiante dado la resolución requerida. La utilización de un *plotter* de corte digital no pudo implementarse con éxito debido a que las máquinas a las que se tuvo acceso están configuradas específicamente para el corte de vinilos autoadhesivos. En su lugar, los mejores resultados se obtuvieron mediante el corte manual con una trincheta bien afilada (hojas nuevas) usando como base un vidrio bien limpio. El procedimiento comienza con el diseño a escala de las formas geométricas deseadas en un programa tipo CAD o de dibujo vectorial. El dibujo obtenido se imprime en papel común de oficina utilizando una impresora laser estándar. Es importante configurar la impresora para que respete la escala 1:1 al momento de imprimir. La hoja impresa se

adhiera al disco de papel de filtro y el conjunto se corta con cuidado de forma manual sobre una superficie rígida (vidrio). Resulta importante girar la muestra de modo que el ángulo de corte sea siempre el mismo. El diseño adoptado consistió en cintas con ancho inicial $w_0 = 1\text{ cm}$ y largo de $L = 60\text{ mm}$. Las muestras de papel fueron fotografiadas luego del corte y estas fotografías fueron analizadas a fin de corroborar que la geometría obtenida al final del proceso de corte se corresponda con la diseñada, las muestras que no cumplieran este requisito fueron descartadas.

Al momento de montar y fijar las cintas sobre la capa A del dispositivo, resulta de interés práctico respetar la alineación entre las distintas muestras. Este hecho evidentemente no es un requisito para el experimento, ya que no afecta la dinámica de llenado. Sin embargo resulta práctico que las cintas este alineadas ya que esto facilita enormemente el análisis de las imágenes.

7.3.3. Microcanales planos

Se fabricaron microcanales de sección rectangular con un espesor muy pequeño en relación a su ancho (7.3-b). Los dispositivos consisten de un film autoadhesivo vinílico de $80\ \mu\text{m}$ de espesor firmemente fijado entre dos portaobjetos de vidrio. La forma del canal es diseñada en un programa CAD o de dibujo vectorial. Luego, la forma geométrica es calada en el film vinílico mediante un *plotter* de corte digital y las partes sobrantes se retiran. La pieza de vinilo se retira de su soporte mediante una cinta de transferencia (cinta de papel con pegamento suave) y su lado autoadhesivo se pone en contacto con el portaobjeto inferior. Una vez depositado, y sin retirar la cinta de transferencia, se procede a repasar la superficie utilizando una espátula semiblanda a fin de retirar burbujas de aire atrapado entre el autoadhesivo y el vidrio. El portaobjeto superior, que cerrará el canal, se fija en caliente. Para ello el ensamble se deposita en una plancha a 100°C durante aproximadamente un minuto. Cuando se observa que el brillo de la superficie del vinilo cambia, el vidrio superior se deposita, alinea y presiona gentilmente. Esta presión se debe realizar preferencialmente en los bordes del canal para asegurar el correcto sellado del mismo. Las burbujas alrededor del canal no interfieren en el funcionamiento del dispositivo. Los tamaños seleccionados fueron de $w_0 = 5\text{ mm}$ para el ancho inicial y $L = 60\text{ mm}$ para el largo. El ancho más pequeño logrado con la máquina de corte fue de $200\ \mu\text{m}$. Con estas dimensiones se pudieron colocar 4 microcanales en cada dispositivo. La zona rectangular transversal en la izquierda de dispositivo (Fig. 7.3-b), conforma el reservorio de líquido desde donde se alimentan los microcanales.

7.3.4. Diseño experimental

Los experimentos de imbibición fueron registrados mediante una cámara digital tal como se detalla en el Capítulo 3, al igual que el protocolo de análisis de imágenes. Como se mencionó anteriormente, la diferencia sustancial radica en utilizar iluminación directa en lugar de retroiluminación, por lo tanto los dispositivos fueron colocados sobre una hoja blanca e iluminados con una lámpara incandescente. La radiación lumínica fue lo suficientemente baja para evitar un incremento considerable de la temperatura. El modo *Ráfaga* de la cámara fue utilizado para alcanzar un tasa de 3 cuadros por segundos en

alta resolución (ver Capítulo 3).

Cada corrida experimental comienza cuando un pequeño volumen de líquido es depositado en la entrada del dispositivo. En los dispositivos basados en papel se utilizó agua desionizada, con la adición de una gota de colorante negro cada 10 ml de agua a fin de incrementar el contraste. La solución obtenida presentó una coloración azul. La selección del colorante no es trivial ya que se debe asegurar que sea perfectamente hidrosoluble. Otra exigencia para el colorante es que no presene efectos cromatográficos notables cuando la solución se desplaza en el papel. Para el caso de los microcanales planos, el líquido seleccionado fue una solución 4:1 de 2-propanol/glicerina. El alcohol isopropílico presenta un bajo ángulo de contacto con los materiales que componen el microcanal lo que permite un buen mojado. La glicerina por su parte es utilizada para incrementar la viscosidad de la solución de forma de alcanzar una resolución temporal adecuada para la tasa de captura del sistema experimental (la imbibición con alcohol puro se produce en aproximadamente 1 s). El colorante negro fue añadido a esta solución para incrementar el contraste visual.

Vale la pena notar que la imbibición de los microcanales planos con agua resulta defectuosa debido al relativamente alto ángulo de contacto, lo cual produce la formación de burbujas. La limpieza de los vidrios y el estado de la superficie resultan críticos a la hora de evaluar el llenado capilar con soluciones acuosas. Para lograr mediciones repetitivas con agua en vidrio se requieren condiciones de sala limpia y el desarrollo de protocolos de limpieza y tratamiento de la superficie del vidrio previos al experimento. En este punto los dispositivos basados en papel presentan una enorme ventaja sobre los que se basan en vidrio o silicio.

7.4. Resultados

Los dispositivos fabricados fueron puestos a prueba mediante experimentos de llenado capilar a fin de validar la predicción de la Ec. 7.14. Tanto los dispositivos basados en papel como los microcanales planos fueron utilizados con este propósito, tal y como se ilustra en las Figs. 7.4 y 7.5. Se incluyeron como referencia canales de ancho constante, los cuales reproducen la dinámica de Lucas-Washburn. Se realizaron varias pruebas experimentales sobre dispositivos similares a fin de ilustrar la repetibilidad de la dinámica de imbibición. En las Fig. 7.4-b y 7.5-b se presentan los datos de posición relativa del frente de líquido l/L como función del tiempo adimensional $t/(L^2/2D)$, donde el valor del coeficiente difusivo D fue obtenido a partir del mejor ajuste con el modelo (Ec. 7.14) para cada curva experimental. Los resultados para este coeficiente son $D = 2,1 \pm 0,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ para las cintas de papel y $D = 18,6 \pm 0,6 \text{ mm}^2/\text{s}$ para los microcanales planos. A modo de referencia, el tiempo de llenado $L^2/2D$ para las cintas de papel de ancho uniforme fue de aproximadamente 900 s, mientras que para los microcanales planos de ancho uniforme estuvo en torno a los 96 s.

Las cintas de papel con ancho variable exponencialmente que se muestran en la Fig. 7.4-a (para el caso particular $l_0 = L/4$) producen la dinámica de llenado que se muestra en la Fig. 7.4-b. La dependencia lineal con el tiempo de $l(t)$ comienza donde se inicia la caída exponencial del ancho, tal y como predice el modelo. Para estos experimentos, la dispersión de D ($\sim 20\%$) es asociada a la no uniformidad del papel de filtro: específicamente por las heterogeneidades en las fibras de celulosa, su orientación y densidad (las propiedades

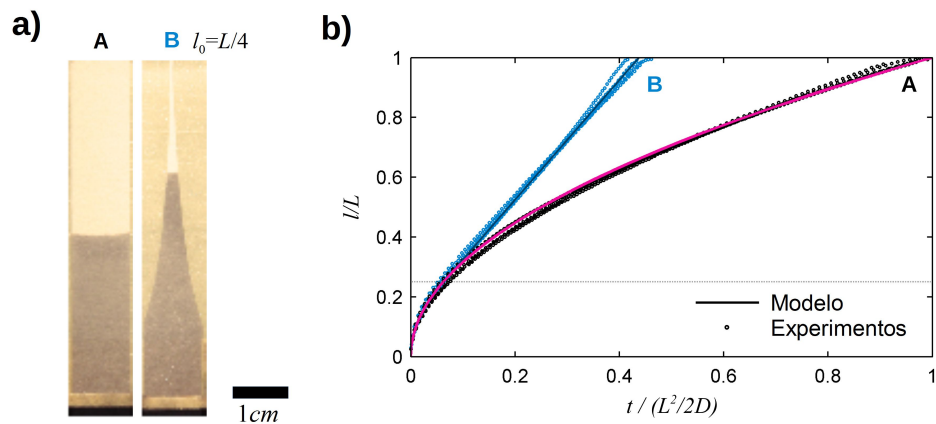


Figura 7.4: Resultados experimentales para el mojado de cintas de papel. a) Fotografía de las cintas de papel durante el llenado capilar. La imagen fue obtenida a $t \approx 225$ s. El área de color gris (azul pálido) es la zona mojada. En la parte inferior se observa la barrera hidrofóbica y parte del canal de ingreso. b) Posición normalizada del frente de líquido en función del tiempo adimensional. Se muestran varias repeticiones para cintas como las de la fotografía. La línea horizontal de puntos indica la posición a la cual comienza la sección exponencial, en este caso $l_0 = L/4$.

del líquido pueden ser consideradas constantes). En el próximo Capítulo se avanza sobre el estudio de la variabilidad del papel y estrategias para disminuirla.

Para los experimentos con microcanales planos (Fig. 7.5), se seleccionaron tres diferentes valores de l_0 , puntualmente $L/2$, $L/3$ y $L/4$. Nuevamente, la relación lineal se puede observar a lo largo de la región con decaimiento exponencial del ancho del canal, tal y como lo predice el diseño propuesto. El tiempo total de llenado es siempre menor que el que se requiere para canales uniformes del mismo largo, y este tiempo puede ser ajustado o configurado seleccionando el valor de l_0 . Vale la pena notar que esta variable, que representa a la resistencia inicial R_0 , influye fuertemente en el diseño geométrico del dispositivo, dado que la velocidad inicial obedece que $v_0 = \Delta p / (R_0 A_0)$. Este aspecto será considerado más adelante en relación al caudal Q , donde su importancia se vuelve crítica para comprender racionalmente las limitaciones en el diseño de un dispositivo.

Continuando con el análisis de los resultados para microcanales, puede observarse que para el caso del menor valor de l_0 , la velocidad del frente decrece hacia el final del llenado (Fig. 7.5-b microcanal D). En esta región, el ancho del microcanal w es comparable a su altura h , por lo tanto es comprensible encontrar un desviación de la condición de flujo Hele-Shaw considerada en el modelo.^[89] Además, durante la fabricación se producen pequeños errores sistemáticos en la definición de los bordes, los cuáles se vuelven más significativos en canales finos. De todas maneras, la dispersión del coeficiente difusivo D ($\sim 3\%$) entre todos los canales fue mucho menor que el obtenido para cintas de papel ($\sim 20\%$). En este sentido vale la pena remarcar que resulta fundamental la elección del fluido utilizado en el experimento, en este caso una solución alcohólica que tiene la capacidad de producir un buen mojado de las superficies del canal.

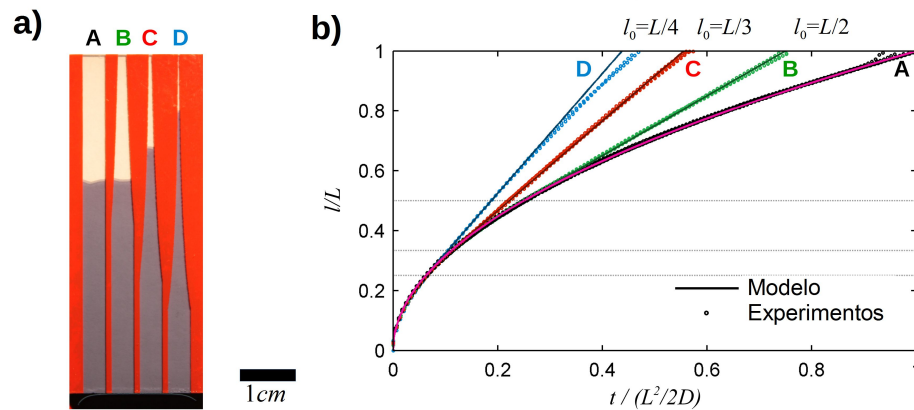


Figura 7.5: Resultados experimentales para el llenado capilar de microcanales planos. a) Fotografía de uno de los dispositivos durante la imbibición. La imagen fue capturada a $t \approx 35$ s. Las zonas azules se corresponden con el área invadida por el líquido, en las zonas rojas se observa el film vinílico a través del vidrio superior. El dispositivo tiene cuatro microcanales independientes con diferentes valores de l_0 . b) Posición normalizada del frente como función del tiempo adimensional. Se muestran varias repeticiones por cada microcanal. Las líneas de punto horizontales indican las posiciones en la cual comienza la sección exponencial.

7.5. Discusión

7.5.1. Diseño basado en caudal, análisis de limitaciones

Hasta aquí se ha analizado el diseño de dispositivos con el objetivo de obtener una determinada velocidad de avance del frente de líquido $v(l)$, utilizando la Ec. 7.13. En esta sección se discutirá el problema asociado a la prescripción de un determinado caudal $Q(l)$, sobre la base de la Ec. 7.12. El primer aspecto a destacar es que, en contraste al caso de $v(l) = Q(l)/A(l)$, los caudales están restringidos a decrecer monótonicamente. Dicha conclusión surge al observar que en la Ec. 7.12 un incremento de Q ($dQ/dx > 0$) implica un área negativa, lo cual no tiene sentido físico. Se puede arribar a la misma conclusión considerando que la resistencia hidrodinámica $\Delta p/Q$ siempre se incrementa cuando crece l . Luego como la fuerza impulsora Δp es constante para un dado medio, Q siempre debe disminuir. Aún más, una tasa de flujo constante puede ser alcanzado sólo de forma asintótica para tiempos largos, como en el caso de microcanales con forma parabólica (Cuadro 7.1, Ec. 7.9) o medios porosos semiesféricos.^[84] Estrictamente, Ec. 7.12 permite un caudal constante cuando se presenta una expansión repentina del área de la sección transversal, sin embargo en este caso se viola la hipótesis de flujo unidimensional.

Precisamente, los límites del modelo derivados de asumir que el flujo es unidimensional se discuten a continuación. Con este propósito, se toma como referencia un caso particular donde se puede obtener una solución analítica del llenado bidimensional para un medio poroso que presenta una expansión con forma hiperbólica.^[89] La geometría se encuentra esquematizada en la Fig. 7.6-a, donde β es el ángulo de apertura de la expansión. Para esta forma específica, el modelo de flujo bidimensional^[89] predice un frente de avance con forma

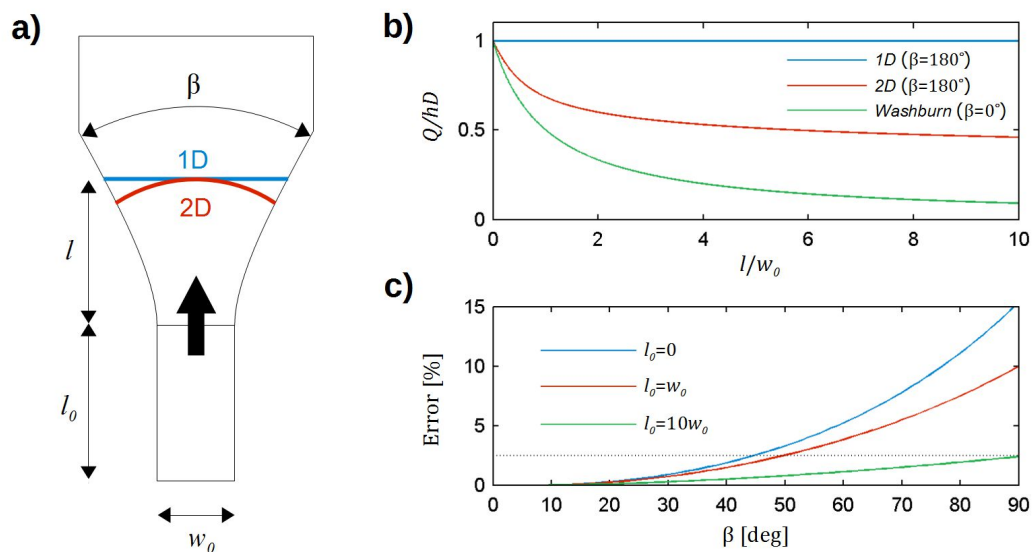


Figura 7.6: a) Esquema de la imbibición en una pieza de papel con forma de expansión hiperbólica, para la cual existe en la literatura un modelo analítico de flujo bidimensional.^[89] La región de ancho uniforme w_0 y largo l_0 representa a una resistencia inicial generalizada. β denota al ángulo de apertura de la expansión. La curva roja representa el frente predicho por el modelo bidimensional, mientras que la línea azul representa el frente plano utilizado en nuestro modelo para una misma distancia de avance sobre el eje central. b) Flujo adimensional Q/hD predicho por cada modelo en función de la distancia adimensional l/w_0 para la máxima apertura ($\beta = 180^\circ$) y para el caso de ancho uniforme ($\beta = 0^\circ$). Los cálculos fueron realizados para una resistencia inicial $l_0 = w_0$. c) Error relativo entre los modelos $(Q_{1D} - Q_{2D})/Q_{2D}$ en función del ángulo de apertura y para distintos valores de la resistencia inicial. Los cálculos están realizados para $l = 10w_0$.

elíptica (curva roja, Fig. 7.6-a), mientras que el modelo unidimensional aquí presentado considera un frente plano (línea azul, Fig. 7.6-a). Los caudales obtenidos con cada modelo son mostrados en la Fig. 7.6-b para $\beta = 180^\circ$ (expansión abrupta) y para $\beta = 0^\circ$ (ancho uniforme), los cuales constituyen los casos extremos. En el último caso, como es esperable, la predicción de ambos modelos coinciden con el régimen de Lucas-Washburn. El error relativo del modelo unidimensional con respecto al modelo bidimensional se calcula según:

$$\frac{(Q_{1D} - Q_{2D})}{Q_{2D}} \quad (7.15)$$

el mismo se encuentra representado en la Fig. 7.6-c como función del ángulo de apertura β y para distintas resistencias iniciales. Los cálculos detallados y las derivaciones se encuentran en el Apéndice B. El modelo unidimensional presenta un error menor al 2,5% para aun un ángulo relativamente grande de $\beta = 45^\circ$, para el caso extremo de $l_0 = 0$ (con resistencia inicial el error disminuye).

El análisis precedente conduce hacia algunos corolarios de interés práctico: Independientemente del modelo, el máximo flujo que puede ser alcanzado es $Q_0 = \Delta P/R_0$, el cual queda definido por la resistencia inicial R_0 . Más allá de este valor, $Q(l)$ siempre será

una función monotónicamente decreciente, permaneciendo por debajo de la curva roja de la Fig. 7.6-b. Establecido este límite, una función arbitraria $Q(l)$ puede ser lograda experimentalmente a través de expansiones y contracciones del perfil $A(l)$ predicho por la Ec. 7.12. En casos donde expansiones grandes sean requeridas, la Fig. 7.6-c permite verificar el error cometido para una dada resistencia inicial, y eventualmente rediseñar el prototipo. Los mejores resultados (mínimo error en el diseño de la forma) serán alcanzados para resistencias iniciales grandes en comparación a la sección de bombeo capilar. Para este caso, además, será más fácil obtener un caudal constante.

7.6. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se ha analizado en forma teórica la imbibición capilar de sustratos tipo papel, prestando especial atención en el control de la cinemática de flujo mediante el ajuste de la forma geométrica del dominio de flujo. Un modelo fluidodinámico fue derivado asumiendo un flujo unidireccional en un medio poroso uniforme con sección transversal variable. La novedad y la utilidad de este trabajo están asociadas a la solución matemática del problema inverso, que permite determinar la forma de una cinta de papel requerida para prescribir una velocidad de flujo o de transporte de líquido. Los cálculos fueron validados experimentalmente utilizando prototipos basados en papel y microcanales construidos con films de vinilo. Por simplicidad, el caso particular de velocidad constante fue utilizado como prueba de concepto, pero las predicciones del modelo son en principio válidos para cualquier función de velocidad. Un análisis de las restricciones del modelo permitió racionalizar los límites que ofrece la técnica de control del bombeo capilar mediante la modificación de la forma macroscópica. El modelo propuesto es válido para flujo unidimensional, sin embargo el análisis de las desviaciones respecto a un modelo bidimensional muestra que aún para ángulos relativamente grandes (45°) los errores son pequeños.

Comprender los fundamentos del transporte en dispositivos microfluídicos basados en papel ciertamente constituye la base para futuros desarrollos en el campo.^[9] Además, en lo que concierne a las aplicaciones, es necesario remarcar que el diseño de dispositivos *lab-on-a-chip* que integren bombeo pasivo requiere una programación precisa de la dinámica del flujo, la cual queda codificada en la geometría del sustrato. Este requerimiento se vuelve crítico en procesos con pasos secuenciales, donde cada operación debe ser cumplida en intervalos precisos de tiempo.^{[78][80]} También será crítico en dispositivos cuyo funcionamiento es dependiente del caudal, como es el caso de una celda de combustible basada en flujo capilar recientemente reportada.^[90] En este sentido, se puede concluir que el modelo propuesto en este capítulo constituye una herramienta valiosa para el diseño racional de dispositivos basados en papel precisos y reproducibles.

Capítulo 8

Precisión en el llenado capilar de cintas de papel

La dinámica de imbibición de soluciones acuosas en papel determina el desempeño de las operaciones integradas en un dispositivo analítico basado en papel. En el Capítulo 7 se insistió en la importancia de controlar el flujo en dichos dispositivos y se propuso un método para el diseño racional de los mismos. Aún así, la racionalización en el diseño no es capaz de disminuir la variabilidad propia del papel, que a fin de cuentas es una matriz desordenada de fibras celulósicas. La prueba de ello fue presentada en el mismo capítulo: se encontró una alta variabilidad ($\sim 10\text{-}20\%$) en el coeficiente difusivo para distintas cintas provenientes de una misma hoja de papel.

En el presente capítulo se investiga experimentalmente el efecto de realizar sucesivos ciclos de mojado-secado sobre una misma cinta de papel, con lo cual mejora la precisión y la predictibilidad del proceso de imbibición. El procedimiento propuesto hace que la cinemática del llenado se vuelva altamente repetitiva y se ajuste mucho mejor al modelo de Lucas-Washburn. Cuantitativamente, se encuentra que el proceso de ciclado permite predecir la dinámica de llenado con una incertidumbre menor al 0,8%. Implementando este protocolo, se propone una técnica de viscosimetría basada en papel. Los experimentos demuestran que la viscosidad de soluciones acuosas puede ser determinada con un 1% de error. El avance técnico que implica este conocimiento, dará paso en el Capítulo 9 al estudio experimental de la imbibición de fluidos no Newtonianos.

El trabajo de este capítulo fue publicado en la revista *Microfluidics & Nanofluidics*.⁹¹

8.1. Introducción

Existen múltiples dispositivos analíticos basados en papel (μ PADs) de carácter cualitativo en forma de ensayos de flujo lateral o varillas de inmersión; sin embargo, los ensayos cuantitativos sufren de ciertas limitaciones como la falta de precisión y de sensibilidad.

El llenado capilar de papel con soluciones acuosas (muestras, reactivos, diluyentes, etc.) es el fenómeno fundamental detrás del transporte de analitos y especies químicas en los dispositivos basados en papel. Un control preciso de la velocidad de flujo podría conducir a una mejor manipulación de las operaciones unitarias dependientes del tiempo, como el mezclado secuencial, las reacciones químicas, o la amplificación de ADN. Estas

operaciones vienen siendo integradas en los μ PADs con un nivel creciente de sofisticación (ver por ejemplo Connely et al.^[92]). Es notable que la variabilidad de la velocidad de flujo afecta particularmente la precisión de dispositivos que utilizan lecturas basadas en distancia o tiempo.^[93-98] En particular, dada la ya presentada relación lineal entre viscosidad y tiempo de llenado capilar, se puede realizar una viscosimetría basada en papel simplemente midiendo el tiempo de imbibición.^[99] La precisión de la medida, queda entonces sujeta a la dispersión del tiempo de imbibición. Es más, se ha demostrado recientemente que los fluidos no-Newtonianos producen cambios específicos en la cinemática de llenado capilar.^[100-101] Sin embargo, se necesitan configuraciones experimentales de alta precisión para desarrollar reómetros basados en papel capaces de medir las sutiles desviaciones respecto del comportamiento Newtoniano. Por lo tanto, el estudio detallado de la imbibición capilar en papel es necesario para mejorar los μ PADs, así como para encontrar nuevos diseños y capacidades.^[9]

En trabajos recientes, la imbibición capilar de medios porosos ha sido descrita satisfactoriamente utilizando un enfoque de medio continuo.^[84-82-83-85] El Capítulo [7](#) es una prueba más de ello. En particular para cintas uniformes, la predicción teórica coincide con la del modelo clásico de Lucas-Washburn, como fue establecido en el Capítulo [2](#). Vale la pena indicar aquí que la relación entre la distancia l penetrada por el líquido como función del tiempo t satisface

$$l = \sqrt{dt} \quad (8.1)$$

donde d es un coeficiente de tipo difusivo que caracteriza al sistema líquido-sustrato. En particular, d es inversamente proporcional a la viscosidad del líquido.^[68] La mayoría de la investigación en este tema hace uso de la Ec.[8.1](#) para caracterizar el sustrato de papel y medir el caudal de flujo.^[10] Sin embargo, la variabilidad encontrada experimentalmente en estos coeficientes es demasiado grande para ser asociada con imprecisiones geométricas o de la forma macroscópica.^[76-102-68] De hecho, desviaciones de la Ec. [8.1](#) son usualmente reportadas, e inclusive se han propuesto correcciones considerando el hinchamiento del papel,^[103] la evaporación,^[104] el carácter fractal del medio poroso,^[105] o ciertos efectos de borde.^[106]

El problema central de este capítulo es que la dinámica de la imbibición capilar de papel tiene una variación estadística inherente, dado que la velocidad del flujo depende de la forma particular en la que las fibras celulósicas constituyentes se encuentran arregladas.^[107] Esta variabilidad es característica del medio y por lo tanto resulta incontrolable una vez que el papel a sido fabricado. En lo que concierne a papeles industriales frecuentemente utilizados en microfluídica, es bien conocido en la ciencia de pulpa y papel que debido al proceso de fabricación las fibras se encuentran preferencialmente orientadas en la denominada dirección de máquina (DM). La dirección transversal se conoce como dirección cruzada (DC). Dado que la orientación de las fibras influencia la penetración del líquido en la estructura,^[108] esto produce una permeabilidad anisotrópica durante el proceso de fabricación: en la DM el flujo capilar es mayor, mientras que en la DC el flujo es menor. Se puede inferir que al tener en cuenta esta direccionalidad se puede mejorar notablemente la predictibilidad de la dinámica de imbibición. Desafortunadamente este punto es frecuentemente pasado por alto en la literatura de μ PADs, lo que resulta en una considerable fuente de dispersión en los datos reportados.

A continuación se introducen algunos aspectos relacionados a la incertidumbre del

llenado capilar en cintas de papel. Considerando la distancia alcanzada por el frente del fluido en función del tiempo, la dispersión total reportada en la literatura es de alrededor del 10%.^{[102][68][76][93]} Entonces bajo estas condiciones, un viscosímetro basado en papel queda limitado a una precisión del 10%, razón por la cual no se ha propuesto hasta ahora una viscosimetría basada en papel. Además, de acuerdo a la Ec. [8.1](#), al graficar la posición al cuadrado en función del tiempo se deberían encontrar líneas rectas. Sin embargo, las curvas experimentales muestran suaves curvaturas que normalmente son pasadas por alto. Aunque estas desviaciones de la predicción teórica pueden parecer sutiles, resultan cruciales para mediciones cuantitativas como las que se necesitarían en una reología basada en papel. De hecho, como se mostrará en el Cap. [9](#), un fluido ley de potencias produciría una inhibición con $l \propto t^{n/(n+1)}$ donde n es el índice de comportamiento de flujo del fluido.^{[100][101]} Es así que la determinación correcta de este exponente, que caracteriza el carácter no Newtoniano del fluido, es limitado por este tipo de incertidumbres.

En este contexto, la intención del presente capítulo es investigar experimentalmente el mojado capilar de papel a fin de encontrar una estrategia que mejore la precisión y la predictibilidad del proceso de imbibición. Vale la pena aclarar qué se entiende por estos términos: la precisión viene dada por la capacidad del modelo de describir la curva de llenado, mientras que la predictibilidad es la capacidad concreta de predecir la posición que alcanzará el frente de líquido a un determinado tiempo. Debe notarse que estas capacidades podrían presentarse de forma disociada.

En particular, se explora el efecto de ejecutar sucesivos ciclos de mojado y secado sobre una misma cinta de papel. Al registrar la dinámica de cada imbibición se observa que este procedimiento conduce simultáneamente a los siguientes comportamientos: la dinámica de imbibición se vuelve altamente repetitiva, y al mismo tiempo los datos se ajustan de forma precisa al modelo de Lucas-Washburn (Ec. [8.1](#)). Sobre la base de estos resultados, se desarrolla un viscosímetro basado en papel con una precisión del 1%. Vale la pena destacar que medir la viscosidad de un fluido en un dispositivo basado en papel involucra todas las ventajas de la microfluídica: tamaño pequeño, portabilidad, bajo costo, independencia, integrabilidad, y bajo consumo de muestra.

8.2. Materiales y Métodos

8.2.1. Materiales

Papel de cromatografía Whatman (grado 3mm-Chr, hojas de $46 \times 57 \text{ cm}^2$) y papel de filtro Whatman (grado 1, discos de 120 mm) fueron utilizados en los experimentos. Cinta adhesiva doble-faz hidrofóbica (Stiko, Silkstone SA, Buenos Aires, Argentina) fue utilizada para fijar las cintas de papel. El agua des-ionizada fue producida en el laboratorio utilizando un purificador de ósmosis inversa (Osmoion, Apema SRL, Villa Domínico Argentina). Sucrosa (Refinería San Martín del Tabacal, Salta Argentina) y glicerina anhidra (Cicarelli - Reagents SA, San Lorenzo, Argentina) fueron utilizadas para las mediciones de viscosidad.

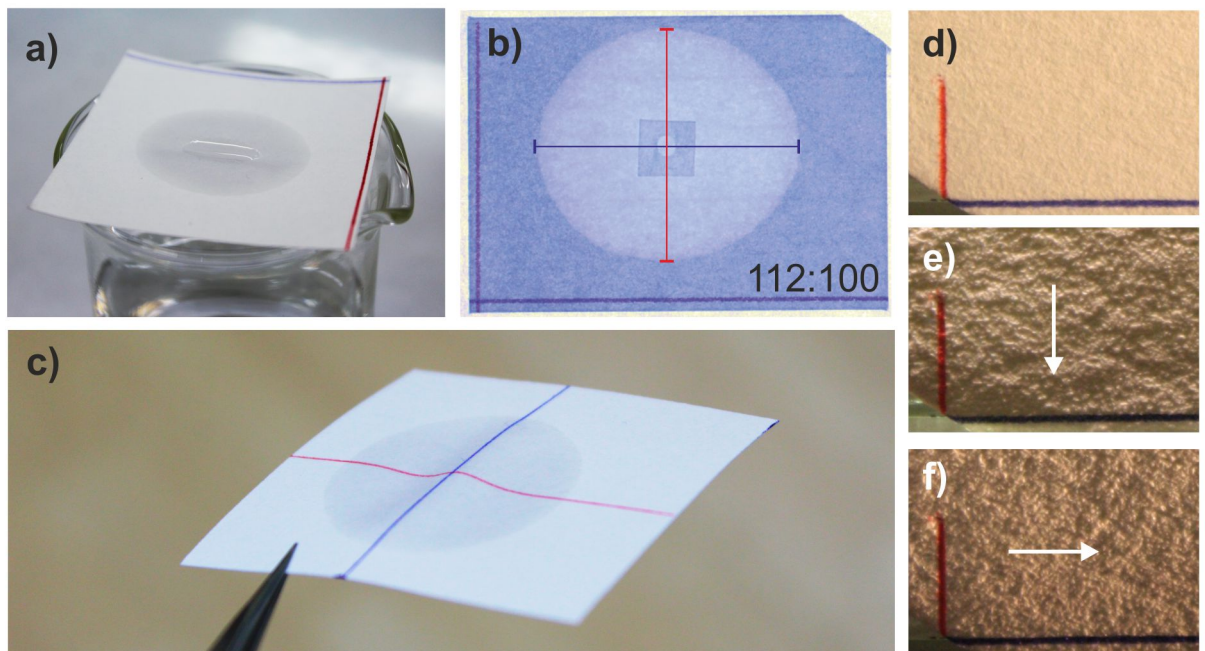


Figura 8.1: Experimentos realizados para identificar la direccionalidad del papel. (a) Una muestra de papel de cromatografía cuelga libre sobre un vaso de precipitado. El frente de líquido producido por la infiltración de una gota de agua forma una elipse. (b) La imbibición radial en una muestra de papel fija sobre cinta doble-faz hidrofóbica también forma una elipse. (c) De forma similar al primer experimento, dos líneas fueron marcadas sobre la muestra previo al mojado a fin de mejorar la visualización del curvado del papel. En todas las fotografías, las líneas azules indican la dirección rápida (DM) y las líneas rojas indican la dirección lenta (DC). A la derecha se presenta una muestra de papel iluminada de frente (d), de forma rasante perpendicular a la dirección de rápida (e) y de forma rasante paralela a la dirección rápida (f). Al iluminar de forma rasante también pone de manifiesto la direccionalidad del papel.

8.2.2. Identificación de la direccionalidad del papel

Una serie de experimentos simples fueron diseñados para detectar las direcciones (DM y DC) sobre las muestras de papel. En la Fig. 8.1a se observa una muestra de papel sostenida sobre los bordes de un vaso de precipitado. Una pequeña gota de agua fue puesta en el centro de la muestra. El líquido se infiltra radialmente en el papel formando una elipse. El eje largo de la elipse indica la dirección rápida (DM, línea azul) mientras que el eje corto señala la dirección lenta (DC, línea roja). Al encontrarse libre, el papel de la Fig. 8.1a se puede curvar debido al hinchamiento de la fibra. La consecuente expansión del papel forma una depresión visible en la fotografía, la cual funciona como una cuenco que retiene durante cierto tiempo a la gota. La Fig. 8.1b presenta la imbibición radial de una muestra de papel fija sobre cinta doble-faz a fin de evitar la expansión del papel. Dado que también se forma una elipse con las mismas características, la Fig. 8.1b demuestra que la existencia de una anisotropía en la velocidad de llenado capilar no es consecuencia del curvado del papel sino que se trata de un efecto asociado a la forma en que se encuentran

arregladas las fibras. Finalmente, la Fig. 8.1-c presenta otro experimento de llenado radial donde previamente fueron marcadas las direcciones DM y DC a fin de poner en evidencia el curvado del papel. Esta fotografía muestra que la expansión del papel durante el mojado es mayor en la dirección lenta (DC), tal y como se evidencia en el curvado de la línea roja.

8.2.3. Dispositivos basados en papel

El diseño y el procedimiento experimental para fabricar los dispositivos basados en papel es idéntico al presentado en el Capítulo 3. Dado que las muestras se someterán a ciclos de mojado y secado, vale la pena destacar algunos detalles del diseño y la fabricación de los dispositivos que conciernen a este punto en particular. La cubierta superior, constituida por un portaobjeto de vidrio, es soportada por bloques de cinta que permiten que quede un espacio muy chico entre la muestra y la cubierta. De esta forma se cumple con el objetivo de minimizar la evaporación durante el transcurso de los experimentos de llenado. Sin embargo durante el ciclo de secado es necesario retirar la cubierta a fin de favorecer la transferencia de masa. Así, resulta conveniente que la cubierta no tenga ningún contacto ni con la muestra, ni con la cinta doble que la mantiene fija y menos aún con la barrera hidrofóbica. Un contacto de este tipo, especialmente cuando la muestra de papel está mojada, puede resultar en un daño irreversible del papel.

8.2.4. Ciclos de mojado y secado

Gracias al sistema de retroiluminación, que permite prescindir del uso de colorantes, la configuración experimental posibilita repetir múltiples veces el llenado capilar sobre una misma muestra de papel. Luego del mojado, se retira la cubierta superior y el dispositivo se deposita en un horno durante 20 minutos a 90 °C, luego se deja enfriar a temperatura ambiente durante otros 20 minutos.

Acercas de los valores de tiempo y temperatura, vale la pena aclarar que el horno eléctrico utilizado no tiene un control estricto de temperatura y que los 90 °C son nominales. Las mediciones con termocupla demostraron que la temperatura oscila entre 80 y 90 °C en ciclos de aproximadamente 5 minutos, por esta razón se seleccionó un tiempo de 20 minutos de manera que contemple varias veces este ciclo propio del horno. Por otro lado, también se registró la temperatura de enfriamiento con una termocupla encontrando una constante de tiempo de aproximadamente 2 minutos, con lo cual un nuevo experimento de llenado no se realiza hasta que hayan transcurrido unas 10 constantes de tiempo. Pese a aclarar estos detalles, también se destaca que el procedimiento propuesto ha mostrado ser robusto.

El diseño de los dispositivos permite que un mismo vidrio de base se incluyan cómodamente 6 cintas de papel. Sacrificando resolución en la fotografía, o modificando el ancho de las muestras, se pueden incluir aún más cintas en cada dispositivo. En lo que respecta a este capítulo, lo importante es que en cada ciclo de mojado las 6 cintas de papel utilizadas son sujetas a exactamente las mismas condiciones experimentales. Por último, se señala que el procedimiento de mojado-secado fue repetidos 8 veces.

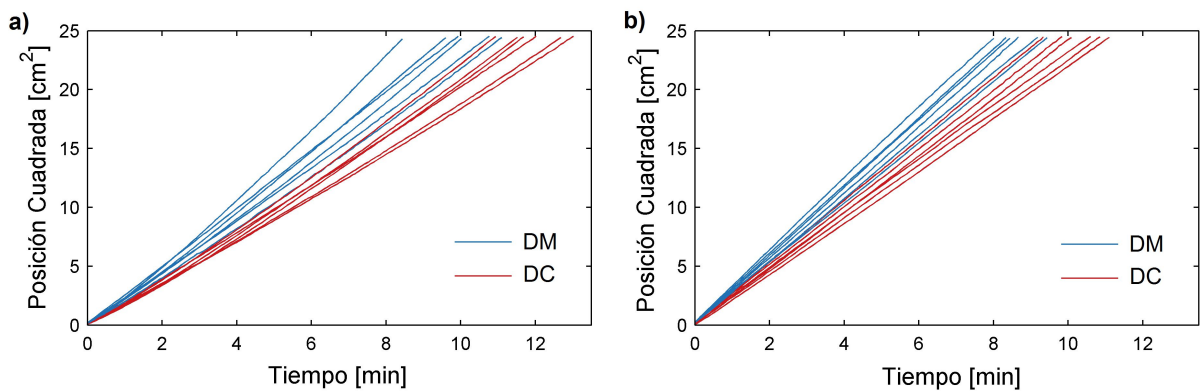


Figura 8.2: (a) Posición como función del tiempo para el primer llenado capilar de 12 cintas de papel de cromatografía. (b) Curvas de llenado para las mismas 12 cintas luego del 5^{to} ciclo secado. La mitad de las cintas fueron cortadas siguiendo la dirección de máquina (azul) y la otra mitad siguiendo la dirección cruzada (roja). En ambas figuras se observa una clara distinción entre las dos direcciones del papel. En el caso inicial (a) las curvas de llenado no son rectas y presentan una alta variabilidad. Luego del tratamiento (b) las curvas se vuelven rectas ajustándose mejor al modelo de Lucas-Washburn.

8.3. Resultados y discusión

Los resultados mostrados en esta sección se corresponden con lo obtenido con papel de cromatografía. Experimentos análogos realizados con papel de filtro se reportan en la sección de experimentos complementarios. En lo que sigue, se revisan y exponen los aspectos básicos que tienen que ver con la variabilidad del llenado capilar de cintas de papel utilizando para ello un ejemplo práctico. La Fig. 8.2-a presenta las curvas de posición al cuadrado en función del tiempo (donde se espera que sean líneas rectas de acuerdo al modelo de Lucas-Washburn) para la imbibición de 12 cintas de papel de cromatografía de ancho uniforme (5 mm). Las cintas fueron cortadas teniendo en consideración la dos direcciones de la hoja de papel, es decir la DM (curvas azules) y la DC (curvas rojas). Los datos experimentales mostrados en esta figura revelan tres características:

- Las curvas azules y rojas forman claramente dos grupos con una pendiente diferente, implicando que hay dos velocidades de imbibición bien diferenciadas.
- Considerando la distancia alcanzada por el frente a un dado tiempo, la dispersión total entre diferentes cintas es de alrededor del 7 % (calculada a partir de la diferencia cuadrática media). Si se considera de forma independiente las direcciones lenta y rápida, la dispersión es sólo del 3 % y del 5 % respectivamente.
- Las curvas experimentales se desvían levemente de la Eq. 8.1 (no son rectas) tal y como fue mencionado en la sección introductoria. El efecto se vuelve evidente en los casos donde las curvas se cruzan unas a otras.

Estos aspectos se discuten a continuación.

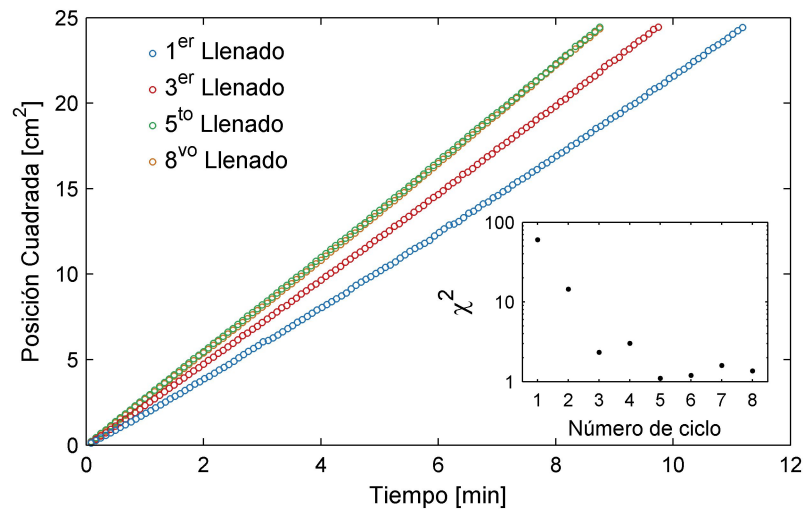


Figura 8.3: Posición cuadrada como función del tiempo para la imbibición de una cinta típica a lo largo de los ciclos de mojado-secado. Los diferentes colores indican el número de ciclo: 1^{ro} (azul), 3^{ro} (rojo), 5^{to} (verde), y 8^{vo} (naranja). El recuadro presenta el χ^2 reducido para los ajustes con el modelo de Lucas-Washburn.

8.3.1. Ciclos de mojado-secado

El efecto de los ciclos de mojado y secado se estudió mediante los dispositivos fabricados en el laboratorio. La Fig. [8.3] presenta los datos de posición al cuadrado como función del tiempo para una cinta de papel típica. Con el fin de tener mayor claridad, se decidió mostrar los datos correspondientes a los ciclos 1, 3, 5 y 8 solamente. La figura muestra la evolución de la dinámica de llenado a lo largo de los ciclos de mojado-secado, de lo cual se deduce que ocurren dos fenómenos principales. En primer lugar, a medida que se incrementa el número de ciclos, los datos se vuelven más consistentes con el modelo de Lucas-Washburn; es decir, las curvas de llenado se vuelven más rectas. En segundo lugar, la dinámica de llenado se vuelve más repetitiva al punto tal que puede observarse una superposición casi perfecta de los datos correspondientes a los ciclos 5 y 8 (círculos verde y naranjas, respectivamente). Es relevante notar que ninguno de estos fenómenos ocurre en el caso en que las cintas no se encuentran fijadas a un sustrato sólido. Para determinar la influencia del proceso de secado en la estabilización se realizaron experimentos complementarios (ver Apéndice C) en los que el papel fue sometido a un ciclo de calentamiento (equivalente al secado) previo a realizar el primer mojado; en este caso no se encontraron diferencias estadísticamente significativas lo que indica que la estabilización está asociada a un acomodamiento de las fibras producido durante el proceso de mojado.

Las curvas experimentales de cada ciclo fueron ajustadas mediante la Ec. [8.1] considerada como referencia teórica. Para evaluar la bondad del ajuste,^[109] el chi-cuadrado reducido (χ^2) fue calculado para cada ciclo y el resultado se muestra en el recuadro de la Fig. [8.3]. Puede observarse que este valor, que mide la bondad del ajuste, decrece dramáticamente desde un valor de 60 para el primer ciclo hasta aproximadamente 1 para el quinto ciclo y los posteriores. Por lo tanto, más allá de que las discrepancias con el modelo de Lucas-Washburn luzcan pequeñas en una inspección visual, el elevado valor de χ^2 in-

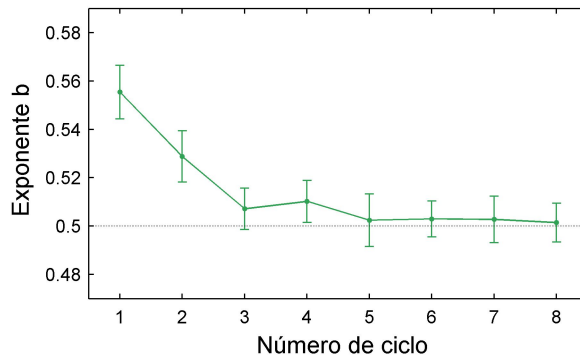


Figura 8.4: Exponente del modelo de ley de potencias para diferentes ciclos sucesivos. Los puntos representan el valor medio para seis cintas y las barras a la correspondiente desviación estándar. La línea discontinua indica el valor predicho por el modelo de Lucas-Washburn. No se encontró diferencia en los valores de b entre las dos direcciones.

dica que tienen significación estadística. Vale la pena remarcar aquí que la configuración experimental, junto con el procedimiento de análisis de imágenes, permiten alcanzar una alta precisión en la determinación de la posición instantánea del frente de líquido ($100\mu\text{m}$, ver Cap. 3).

A fin de racionalizar mejor las desviaciones de los datos respecto a la dinámica de \sqrt{t} (Ec. 8.1), las curvas experimentales fueron ajustadas con una función de ley de potencias de la forma

$$l = at^b \quad (8.2)$$

donde a y b son los parámetros de ajuste. La ecuación 8.2 coincide con el modelo de Lucas-Washburn cuando $b = 0,5$ y $a = \sqrt{d}$.

La Fig. 8.4 presenta el exponente b obtenido en cada ciclo. Los puntos representan el valor medio de seis cintas (3 en DM y 3 en DC) y las barras representan la correspondiente desviación estándar. No se encontró diferencia estadística en los valores de b entre las dos direcciones del papel. Se observa cómo el exponente evoluciona a través de los ciclos hacia la predicción de Lucas-Washburn, es decir hacia $b = 0,5$ (línea discontinua). Una convergencia a este valor se observa luego de 5 ciclos, en concordancia con los resultados mostrados en el recuadro de la Fig. 8.3 independientemente de la dirección de flujo. El valor de χ^2 reducido para los ajustes con la Ec. 8.2 también fue calculado resultando en valores alrededor de 1, lo cual indica un excelente ajuste del modelo de ley de potencias para todas las curvas experimentales.

La Figura 8.5 presenta la posición del frente de líquido a un determinado tiempo (5 minutos) como función del número de ciclo, para todos los dispositivos utilizados. Los datos correspondientes a una misma cinta de papel se encuentran conectados por líneas rectas. Se puede observar que todas las cintas siguen el comportamiento descrito en la Fig. 8.3. La velocidad del fluido se incrementa durante los primeros ciclos y se estabiliza en los últimos. También queda claro que hay diferencias en las velocidades alcanzadas por las cintas cortadas en la DM (azul) y la DC (roja). La velocidad es $10 \pm 1\%$ más alta en la dirección rápida, lo cual es consistente con la razón entre los ejes de la elipse mostrada en 8.1-b. En la Fig. 8.5, la dispersión vertical para cada ciclo representa las variaciones entre

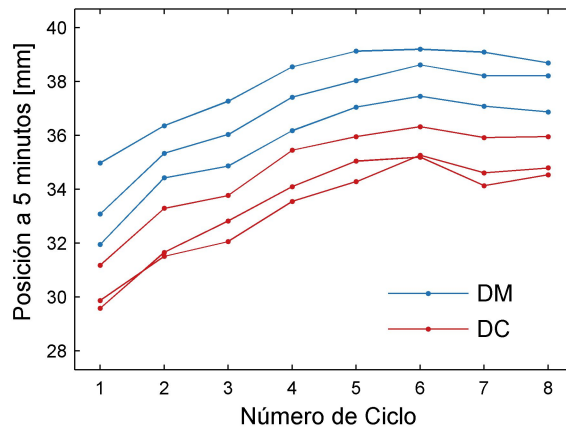


Figura 8.5: Posición del líquido l a los 5 *min*, para los sucesivos ciclos de mojado secado ejecutados sobre seis cintas. Los colores identifican la dirección rápida (azul) y la lenta (roja). Se puede observar una estabilización del comportamiento de las cintas.

los dispositivos, la cual resulta aproximadamente constante. La variación entre cintas es del orden del 5% para la dirección rápida, 3% para la dirección lenta y la variabilidad total es 7%, tal como fue anticipada anteriormente

8.3.2. Flujo capilar preciso

A este punto se ha descrito como la dinámica de llenado cambia cuando una cinta de papel se somete a proceso sistemático de mojado-secado. En lo que sigue, se discute la posibilidad de alcanzar una alta predictibilidad de la dinámica de llenado capilar. El hecho radica en que la posición del frente de líquido para una cinta a un dado tiempo puede ser predicha utilizando los datos del mojado anterior. Tal como se infiere de los resultados expuestos en la Fig. 8.5, esta meta puede ser alcanzada utilizando solamente datos de la misma cinta o, aún mejor, utilizando datos de todas las cintas. En el caso más sencillo, la posición en el ciclo $k + 1$ puede ser estimada directamente como la posición en el ciclo k para la misma cinta. El error relativo e para este predictor es:

$$e = \frac{l_{k+1} - l_k}{l_{k+1}} \quad (8.3)$$

donde l_i es la posición extraída de la Fig. 8.5 para una cinta en el ciclo i . Los resultados para las seis cintas son presentados en la Fig. 8.6, incluyendo la desviación estándar correspondiente (barra). Se puede observar que el proceso cíclico estabiliza el llenado capilar. La diferencia en la posición entre ciclos consecutivos decrece con el número de ciclo, y sólo cuatro ciclos de mojado-secado son requeridos para alcanzar una repetibilidad menor al 2%.

Tal y como se mencionó, la predictibilidad puede ser mejorada si se emplean los datos de las otras cintas como calibración. El comportamiento observado en la Fig. 8.5 y en la Fig. 8.6 sugiere que la dinámica de llenado es el resultado de la combinación de una propiedad intrínseca de cada cinta y de un efecto producido por el proceso de mojado-secado. Esta idea emerge del hecho que las curvas en la Fig. 8.5 son conformales, es decir

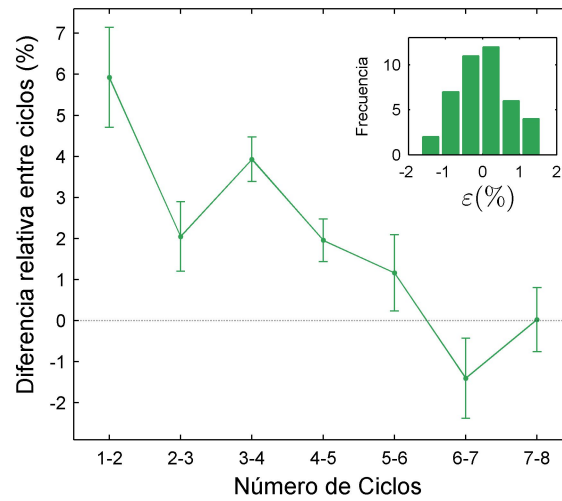


Figura 8.6: Diferencia relativa entre la posición a 5 minutos para ciclos consecutivos (Ec. 8.3). Los puntos representan el valor medio para seis cintas y las barras representan la desviación estándar. El recuadro presenta un histograma de los errores relativos ε (Ec. 8.4) para todos los ciclos.

que las cintas más rápidas del primer ciclo son las cintas más rápidas de todos los ciclos. En otras palabras las líneas rectas que unen a los puntos de un ciclo al otro tienden a ser paralelas. Teniendo esto en cuenta, el efecto del k -ésimo proceso de secado puede ser considerado como un término de corrección $\Delta l(k)$ que, añadido a l_k , permite predecir l_{k+1} . El término $\Delta l(k)$ puede ser estimado mediante el valor medio de $l_{k+1} - l_k$ para todas las cintas. El error relativo ε para este nuevo predictor es:

$$\varepsilon = \frac{l_{k+1} - (l_k + \Delta l(k))}{l_{k+1}} \quad (8.4)$$

Este error es aproximadamente igual a las barras de error que aparecen en la Fig. 8.6. Por ejemplo, el término de corrección entre el ciclo 1 y 2 es estimado en $\Delta l(1) = 2,0 \text{ mm}$ (5,9%). El error calculado con la Ec. 8.4 es aproximadamente 1,2%, en acuerdo con la primera barra de error de la Fig. 8.6. Un histograma de los errores ε para todos los ciclos y para todas las cintas se presenta en el recuadro dentro de la Fig. 8.6. Se observa una distribución normal, lo cual soporta la propuesta realizada.

El método completo involucra al menos 5 ciclos, lo que permite alcanzar un error menor al 0,8% (ancho de la distribución normal obtenida). Este error equivale en distancia a $\sim 350 \mu\text{m}$, que es cercano al límite de detección del sistema experimental. Sin embargo, vale la pena remarcar que realizando solamente un ciclo de mojado-secado, la posición del frente puede predecirse con un error que sigue siendo pequeño (1,2%).

Experimentos complementarios

Con el fin de corroborar los resultados y evaluar la estabilidad del procedimiento durante el almacenamiento de las muestras se realizaron una serie de experimentos adicionales, los cuales son reportados en el Apéndice C. Se encontró que la predictibilidad de

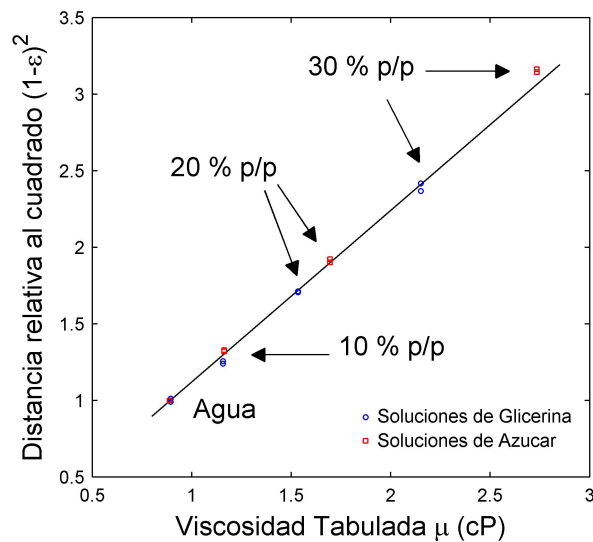


Figura 8.7: Posición relativa al cuadrado obtenida desde la Ec. 8.4 como función de la viscosidad tabulada para las soluciones de glicerina (círculos azules) y azúcar (círculos rojos) a 25 °C. Los símbolos son los valores experimentales (dos pruebas por cada concentración) y la línea continua es el ajuste lineal.

la posición se conserva por tiempos relativamente largos. Un conjunto de cintas fueron evaluadas luego de dos meses de almacenamiento. Esto sugiere que el protocolo propuesto puede tener aplicación práctica en un proceso de manufactura.

Así mismo los experimentos realizados en papel de cromatografía fueron repetidos sobre papel de filtro. Los resultados (ver Apéndice C) y resultan esencialmente los mismos para ambos papeles. Esto constituye un indicio de que el fenómeno encontrado es propio de este tipo de papel, constituidos únicamente por fibra de celulosa.

En el apéndice C también se incluye una sección destinada a estudiar el efecto de las impurezas presentes en el papel, las cuales por evaporación se acumulan en el final de la cinta. Para ello se procedió a lavar el papel dejando que fluya un volumen grande de líquido a través de la cinta. Se encontró que en el segundo ciclo se alcanza la velocidad que, sin lavado, se alcanzaría en torno al quinto ciclo. Al mismo tiempo no se observa una modificación en el comportamiento de b . Esto induce a pensar que la estabilización de las cintas se produce por el efecto combinado del reacomodamiento de las fibras y del lavado de sustancias contaminantes.

8.4. Viscosimetría basada en papel

En esta sección se utilizan cintas de papel ya estabilizadas para ejecutar en forma precisa una viscosimetría basada en papel, como una aplicación potencial de los flujos capilares bien predecibles. Se llevaron a cabo experimentos de imbibición con soluciones de glicerina y azúcar sobre cintas de papel, las cuales fueron previamente sometidas a 5 ciclos de mojado-secado tal y como se describe en las secciones previas. Los resultados son mostrados en la Fig. 8.7, donde $((l_5 + \Delta l(5))/l_6)^2 = (1-\varepsilon)^2$, derivado de la Ec. 8.4 para un

tiempo de imbibición de 5 min, es graficado versus la viscosidad tabulada para diferentes concentraciones.^[110] Notar que $l_5 + \Delta l(5)$ es el predictor de la posición que alcanzaría el agua en el ciclo 6, mientras que l_6 es el valor medido para la posición alcanzada por la solución de glicerina o azúcar en el ciclo 6.

Teniendo en cuenta que d en la Ec. [8.1](#) es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido μ y, considerando que para este caso la tensión superficial no es significativamente afectada por los solutos^[111] es esperable encontrar que se cumple la siguiente relación:

$$\left(\frac{l_{agua}}{l_{solucion}} \right)^2 = \frac{\mu_{agua}}{\mu_{solucion}} \quad (8.5)$$

En la Fig. [8.7](#) se observa una correlación notablemente buena. Los valores ajustan con una ecuación lineal $y = m \cdot x$ de pendiente $m = 1,142 \pm 0,004 \text{ cP}^{-1}$ y coeficiente de correlación $R^2 = 0,9998$. Los puntos se superponen en la Fig. [8.7](#), indicando la alta repetibilidad de los valores medidos. La pequeña incerteza obtenida en la pendiente m (0,3 %) es una medida de la precisión máxima que puede ser alcanzada con el procedimiento propuesto. Como se mencionó anteriormente, los ciclos de mojado-secado permiten una precisión de 0,8 %. La incertidumbre en la determinación de la viscosidad resulta de ambas contribuciones, que da como resultado un error total de aproximadamente 1 %. De esta forma se puede concluir que una viscosimetría de alta precisión basada en papel es factible de ser alcanzada.

8.5. Conclusiones

En este capítulo se describe el meticuloso análisis experimental llevado a cabo para mejorar la precisión y la predictibilidad de la imbibición capilar de papeles de celulosa pura y, como una derivación importante, se propone una viscosimetría precisa basada en papel. En el siguiente capítulo se extiende esta idea a fluidos no Newtonianos aprovechando el hecho de que la velocidad de corte varía durante el llenado capilar. Finalmente, se pretenden remarcar dos cosas en esta sección.

Primeramente se debe señalar que el fijado del papel sobre un sustrato rígido es esencial para mantener la integridad del material durante los sistemáticos ciclos de mojado-secado. Además, factores perjudiciales como la evaporación y la variación de temperatura fueron debidamente minimizados en los experimentos. Cumpliendo con estos requisitos, se concluye que la tendencia observada en la dinámica de la imbibición es producto de cambios y reordenamientos de la estructura interna del medio poroso y del lavado de productos químicos residuales que afectan a la fuerza capilar.^[107] Este aspecto fisicoquímico queda fuera del alcance de este trabajo y definitivamente demanda una futura investigación.

En segundo lugar, vale la pena destacar que el procedimiento propuesto aquí permite una predicción de la dinámica de flujo capilar con una incertidumbre menor al 0,8 % si se realizan al menos 5 ciclos, o del 1,2 % si sólo se realiza un ciclo. Esta posibilidad puede contribuir a desarrollar dispositivos microfluídicos basados en papel con nuevos niveles de precisión, además de mejorar la sensibilidad y repetibilidad de μ PADs ya desarrollados. Como una implementación práctica, se demostró que la viscosidad de soluciones acuosas de azúcar y glicerina medidas con cintas de papel estabilizadas presentan una alta correlación con la viscosidad tabulada para dichas soluciones ($R^2 = 0,9998$). En el Capítulo

siguiente, se utiliza este procedimiento en la determinación de viscosidad de soluciones no Newtonianas.

Capítulo 9

Reometría basada en papel

En el capítulo previo se exploró el efecto de realizar sucesivos ciclos de mojado y secado sobre cintas de papel a fin de incrementar la precisión del llenado capilar de las mismas, demostrando que es posible determinar la viscosidad de soluciones newtonianas con gran precisión. Dado que la velocidad de flujo disminuye con el avance del frente de líquido, la determinación de la viscosidad puede realizarse a distintas velocidades de corte en un mismo experimento.

En este capítulo se estudia el flujo capilar de fluidos no Newtonianos en papel, con el objetivo principal de obtener información reológica a partir de dicho fenómeno. En particular, se deriva un modelo de flujo capilar en medios porosos para el caso de fluidos ley de potencia. Además se propone un procedimiento para evaluar la dependencia de la viscosidad en función de la velocidad de corte para fluidos no Newtonianos inelásticos independientemente del modelo de fluido seleccionado (ecuación constitutiva).

A fin de validar los cálculos, se estudió experimentalmente la imbibición de soluciones de carboximetil celulosa (CMC) en papel de cromatografía Whatman 3mm-CHR, encontrando que la dinámica de llenado fue correctamente descrita con el modelo de ley de potencias. A partir de estas mediciones se pudo determinar el valor del coeficiente de comportamiento de flujo con una incertidumbre del 3%.

El procedimiento independiente del modelo permite convertir los datos del llenado (posición vs. tiempo) en datos reométricos (viscosidad vs. velocidad de corte). Esto dio lugar a la posibilidad de determinar la velocidad de corte efectiva en el flujo en papel mediante la comparación con datos reométricos de la misma solución obtenidos mediante reometría convencional.

El trabajo presentado en esta sección fue enviado para su publicación en la revista *Langmuir*.

9.1. Introducción

A lo largo del presente trabajo de tesis se citaron trabajos dedicados al estudio del flujo capilar en dispositivos microfluídicos basados en papel. En todos los casos, incluyendo los aportes propios, los experimentos y los cálculos del transporte de fluidos en microfluídica basada en papel consideran fluidos simples con viscosidad constante μ . Al mismo tiempo, fluidos no Newtonianos como sangre, saliva, proteínas, ADN y otras soluciones de biopolí-

meros son típicos en los dispositivos *lab-on-a-chip*. Por lo tanto modelar el llenado capilar de líquidos no Newtonianos en sustratos tipo papel es de sumo interés a fin de alcanzar un mejor entendimiento de la base física del fenómeno, así como para mejorar el diseño y la manipulación de los dispositivos microfluídicos. Este asunto no ha sido discutido en la bibliografía aun, y es por lo tanto el objetivo general del presente capítulo.

La dinámica de llenado de fluidos ley de potencia en microcanales ha sido estudiada por diferentes grupos en los últimos años, considerando secciones transversales rectangulares^[112-114] y cilíndricas.^[115-116-100] Se ha encontrado en todos los casos que la posición del menisco l en función del tiempo t sigue la relación $l = at^b$, donde a es una constante, y el exponente b depende sólo del índice de comportamiento de flujo n ; más específicamente los cálculos predicen $b = n/(1+n)$. Por supuesto, para el caso de un fluido Newtoniano, $n = 1$ y $b = 0,5$, en acuerdo con el modelo de Lucas-Washburn.^[23]

La ley de escala $l \propto t^{n/(1+n)}$ ha sido recientemente extrapolada a medios porosos,^[101] sin embargo no se ha ofrecido ninguna validación experimental. Precisamente, la medición del llenado capilar en papel resulta un aspecto crítico, dado que se debe cuantificar sutiles desviaciones del comportamiento Newtoniano. Como se demostró en el capítulo anterior, aún trabajando con fluidos Newtonianos, la precisión experimental está limitada por la dispersión de los tiempos de imbibición. Adicionalmente, las curvas de llenado normalmente exhiben una inesperada variación de su pendiente, la cual puede resultar irrelevante para la mayoría de las aplicaciones, pero resulta crucial para alcanzar determinaciones fiables del exponente b . En este sentido y tomando ventaja del proceso de ciclado (Cap. 8), el presente capítulo investiga la imbibición de fluidos ley de potencia en sustratos de papel mediante teoría y experimentos. La cinemática de llenado es derivada a partir de una ley de Darcy generalizada, que es bien conocida en el área de ingeniería relacionada al transporte de fluidos a través de medios porosos.^[117-120] La ley de escala $l \propto t^{n/(1+n)}$ es recuperada en los cálculos y validada mediante experimentos. Estos resultados resultan útiles para la manipulación de líquidos en dispositivos de microfluídica basada en papel, y otras aplicaciones relevantes pueden ser avizoradas, en especial la determinación reométrica basada en cintas de papel, una necesidad desafiante para el desarrollo de dispositivos portátiles.^[121]

9.2. Teoría

En esta sección se deriva un modelo para la imbibición capilar de fluidos no Newtonianos en sustratos de papel. Al igual que en capítulos anteriores, el análisis se realiza en el marco de la mecánica de fluidos del continuo, donde los potenciales efectos asociados a la discreticidad de la microestructura del fluido son ignoradas. Esto es válido cuando el tamaño medio de las partículas/macromoléculas constituyentes del fluido son pequeñas en relación a la microestructura porosa. Por ejemplo, los papel de filtro tienen poros de diámetro aproximadamente de $10 \mu m$, mientras que los biopolímeros como la CMC tienen radios de rotación en el orden de $10 nm$, dependiendo del peso molecular. Por lo tanto, la aproximación del continuo material es razonable para el tipo de sistemas aquí considerado.

En este trabajo se toma un enfoque macroscópico. El flujo es asumido pseudo-estacionario y libre de inercia, dado el extremadamente bajo número de Reynolds que se alcanza al nivel de poro. Adicionalmente, el sistema se considera isotérmico y con

condiciones controladas de humedad. Finalmente, la gravedad es ignorada en el análisis.

El análisis se divide en dos partes. En la siguiente sección, se estudia el caso particular de la dinámica de imbibición de fluidos ley de potencia. Luego, se propone un procedimiento de cálculo para fluidos Newtonianos generalizados, en donde la viscosidad aparente η depende de la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ únicamente.^[20]

9.2.1. Fluidos Ley de Potencia

La ecuación constitutiva más simple para la viscosidad aparente es el modelo de fluidos ley de potencia inelásticos de Oswald-de Waele:^{[122][123]} $\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1}$, donde n es el índice de comportamiento de flujo y m es el parámetro de consistencia (con unidades de Pas^n). Valores de $n < 1$ representan a fluidos pseudoplásticos, mientras que valores de $n > 1$ representan a fluidos dilatantes. Cuando $n = 1$, se recobra el modelo de Newton con $m = \mu$.

En un medio poroso, la velocidad del frente de líquido v y la presión capilar p están relacionadas mediante una ley de Darcy modificada, en analogía a la ecuación propuesta por el libro clásico de Bird y colaboradores.^[20] Esta es:

$$v^n = -\frac{k}{H} \frac{dp}{dx} \quad (9.1)$$

donde k es la permeabilidad del medio medida para fluidos Newtonianos, y H es un parámetro de escala que puede ser considerado como un viscosidad efectiva del fluido en el medio poroso (unidades de $Pa s^n m^{1-n}$). Para $n = 1$, $H = \mu$, y la Ec. [9.1](#) se convierte en la ley lineal de Darcy para fluidos Newtonianos en medios porosos. Diferentes modelos microestructurales de H han sido reportados.^[119] Este tema se escapa del alcance del presente trabajo, que se enfoca en un abordaje macroscópico. Por eso, teniendo en cuenta que la Ec. [9.1](#) ha sido validada a través de diversos trabajos experimentales (ver [\[118\]](#) para una discusión detallada), la relación se toma como el punto de partida para la presente derivación.

En el problema físico considerado, el fluido es conducido dentro del sustrato poroso por la acción capilar. El gradiente de presión instantáneo se establece entre $x = 0$, a presión atmosférica p_{atm} , y la posición media del menisco $x = l$, sujeta a $p_c = p_{atm} - 2\sigma \cos \theta / r_c$. Aquí la ecuación de Laplace [\[2.8\]](#) explica la presión capilar media en el frente del fluido, donde r_c es un radio de poro efectivo, σ es la tensión superficial aire-líquido, y θ es el ángulo de contacto en los poros.^[86]

Para cintas de sección uniforme, y teniendo en consideración que $v(l) = dl/dt$, Ec. [9.1](#) puede ser fácilmente integrada para dar,

$$\frac{dl}{dt} = \left(\frac{D}{l}\right)^{1/n} \quad (9.2)$$

donde $D = k2\sigma \cos \theta / (Hr_c)$ es un coeficiente (unidades de $m^{n+1} s^{-n}$) que caracteriza a todo el sistema: sustrato más fluido. La integración de la Ec. [9.2](#) da una expresión explícita de la posición del menisco en función del tiempo:

$$l(t) = \left[(1 + 1/n) D^{1/n} t \right]^{n/(1+n)} \quad (9.3)$$

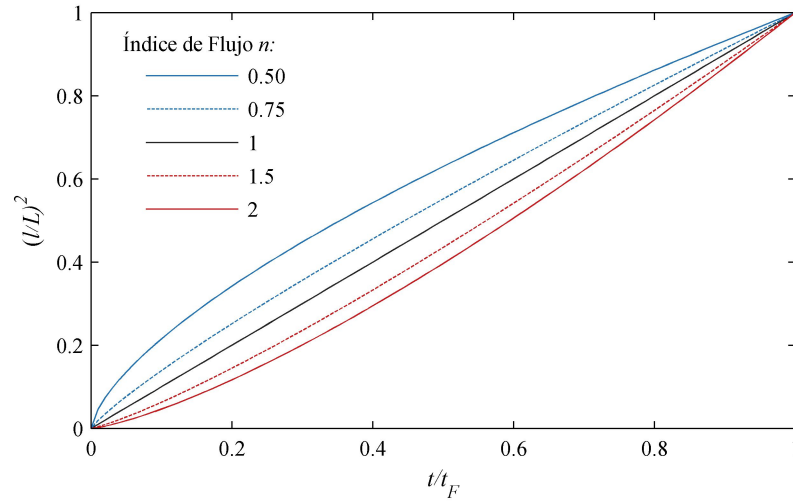


Figura 9.1: Posición relativa del frente de líquido al cuadrado $(l/L)^2$ como función del tiempo relativo t/t_f para la imbibición de fluidos ley de potencia en medios porosos y microcanales de sección uniforme. L es la distancia característica, y $t_F = L^{(1+n)/n} D^{-1/n} / (1 + 1/n)$ es el tiempo característico de llenado ($t(L)$; derivado de la Ec. 9.3).

Para $n = 1$, la Ec. 9.3 resulta

$$l(t) = [2Dt]^{1/2} \quad (9.4)$$

donde $D = k2\sigma \cos\theta / (\mu r_c)$, es el factor de escala asociado a la ecuación de Lucas-Washburn para fluidos simples.^[23] Además, la expresión original para capilares simples de radio r_0 es recuperada considerando que $k = r_0^2/8$.

Es relevante notar que, en el paso de integración para obtener la Ec. 9.3, $\Delta p = 2\sigma \cos\theta / r_c$ fue considerada una constante, lo que implica que r_c y σ son uniformes a lo largo del dominio de flujo. Como consecuencia, la funcionalidad $l(t)$ que aparece en la Ec. 9.3 coincide con la de fluidos ley de potencia en microcanales.^{[112][113][115][116]} Por consiguiente, una formulación generalizada del problema puede ser realizada para diferentes sistemas, siempre que la expresión de $D = k\Delta p/H$ pueda ser definida.

La predicción de la Ec. 9.3 es ilustrada en la Figura 9.1 para diferentes valores del índice de flujo n . La variación en la pendiente de las curvas, en relación al régimen de Lucas-Washburn (línea recta l^2 vs t para $n = 1$), es producto de la variación de viscosidad debido al cambio de velocidad de flujo. De hecho, la velocidad de corte local en la pared del poro es proporcional a la velocidad del fluido dividido el radio de poro,^[20] por lo tanto varía como $\dot{\gamma} \sim l^{-1/n}$ durante el proceso de llenado (más detalles se encuentran en [100]; ver también [113][115]).

La velocidad de corte desciende con l , independientemente de n , dado que la velocidad del frente decrece con el avance del frente. Consistentemente, la viscosidad aparente varía como $\eta \sim l^{1/n-1}$ a medida que el fluido moja el sustrato: la viscosidad del fluido se incrementa en el tiempo para $n < 1$, mientras que decrece para $n > 1$, lo que explica la variación de la pendiente en la Fig. 9.1. Vale la pena notar aquí que el proceso de imbibición toma lugar en régimen pseudo-estacionario, y que esta variación temporal de

$\eta(\dot{\gamma})$ no involucre respuestas temporales del fluido, es decir que no involucra fenómenos viscoelásticos. La respuesta de los fluidos ley de potencia descrita de forma genérica en la Fig. 9.1 ha sido validada experimentalmente con soluciones poliméricas en microcanales rectangulares^[113] y tubos capilares cilíndricos^[115]. Aquí se investiga experimentalmente la imbibición de soluciones poliméricas en sustratos tipo papel.

9.2.2. Fluido Newtoniano Generalizado

En esta sección se describe un procedimiento para evaluar la viscosidad aparente de un fluido Newtoniano generalizado a partir de los experimentos de llenado capilar. En el capítulo anterior se demostró que es posible obtener la viscosidad de una solución comparando la velocidad de mojado de una cinta de papel con el mojado previo de agua sobre la misma cinta.^[91] En esta sección se extiende esta idea para el caso de un fluido no-Newtoniano inelástico en el cual la viscosidad aparente η depende de la velocidad de corte $\dot{\gamma}$.

Para un fluido Newtoniano, la velocidad del frente de líquido en el régimen de Lucas-Washburn (Ec. 9.4) es

$$v(l) = \frac{2\sigma \cos \theta}{\mu} \frac{k}{r_c} \frac{1}{l} \quad (9.5)$$

donde la primer fracción depende de el líquido evaluado mientras que la segunda depende de la morfología del medio poroso.

Se puede reordenar esta ecuación para expresar el coeficiente de viscosidad en la forma de un gradiente de presión dividido una velocidad del fluido,

$$\mu = \frac{k\Delta P}{lv(l)} \quad (9.6)$$

Este esquema de cálculo es útil para obtener la viscosidad aparente de fluidos no-Newtonianos para una determinada posición del frente de líquido,

$$\eta = 2\sigma \cos \theta \frac{k}{r_c} \frac{1}{lv(l)} \propto \frac{1}{lv(l)} \quad (9.7)$$

Esta expresión permite estimar la viscosidad aparente para cada posición (o para cada velocidad) a partir de la velocidad medida del frente $v(l)$.

Determinar la velocidad de corte equivalente en la red porosa (aquella que produce la misma viscosidad que en un tubo) es un problema de larga data en el estudio de la reología de polímeros en medios porosos (ver por ejemplo Sorbie^[124]). Una solución práctica normalmente implementada en este campo consiste en la introducción de un parámetro de calibración α , el cual es determinado mediante el ajuste de la curva de viscosidad experimental obtenida en el medio poroso, con aquella obtenida en un reómetro convencional.^[124] Por consiguiente, la velocidad de corte efectiva $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$ puede ser obtenida a partir de la velocidad del frente del fluido en el medio poroso de la siguiente manera:^{[117][20]}

$$\dot{\gamma}_{\text{eff}} = \alpha v(l) \quad (9.8)$$

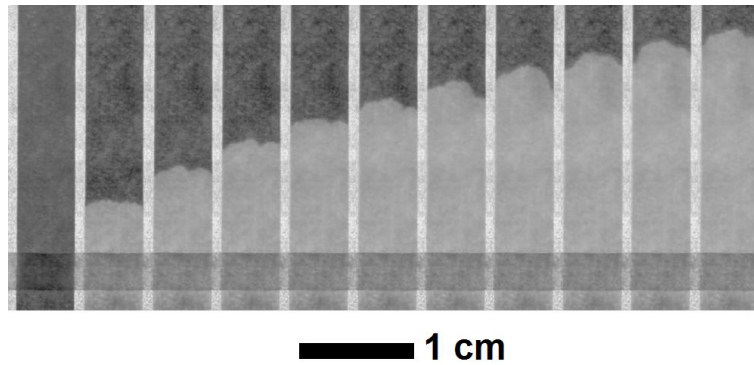


Figura 9.2: Secuencia típica de imágenes obtenidas durante un experimento. El papel mojado aparece más brillante en las fotografías, dando por resultado una excelente definición del frente de imbibición. El intervalo entre imágenes consecutivas es de 8 minutos. La gota de líquido y la barrera hidrofóbica pueden ser observadas en la parte inferior de las fotografías.

El factor α tiene unidades de m^{-1} y depende de la morfología de la microestructura de la matriz porosa. Para el caso particular de un tubo recto de radio r se reduce a $\alpha = 4/r$.

El factor k/r_c en la Ec. 9.7 puede ser obtenido utilizando un fluido newtoniano conocido sobre el mismo sustrato. Por lo tanto, la función $\eta(\dot{\gamma}_{\text{eff}})$ puede ser en principio recuperada a partir de los datos crudos l vs. t medidos en cintas de papel.

9.3. Materiales y Métodos

Para el seguimiento del mojado de cintas de papel a fin de obtener las curvas l vs. t se utilizó el sistema experimental descrito en el Capítulo 3. Se trabajó con papel Whatman de cromatografía grado 3mm-Chr. Las cintas fueron sometidas al proceso de estabilización expuesto en el Capítulo 8.

El líquido no Newtoniano utilizado fue una solución de carboximetil celulosa (CMC) con una concentración de 0,20% peso en peso. La CMC deshidratada fue provista por Anedra, Research AG SA, Tigre, Argentina. 1 g de CMC en polvo y se disolvió lentamente en 500 ml de agua desionizada mediante un agitador magnético a temperatura ambiente. La solución se continuó agitando durante 1 hora, este tiempo prolongado posibilita la hidratación y disolución de grumos.

Un tensiómetro Krüss K-10 fue utilizado para medir la tensión superficial del agua y de la solución de CMC.

9.4. Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos en una sola cinta de papel son mostrados en la Fig. 9.3 que es un ejemplo del procedimiento general utilizado para convertir los datos crudos del llenado en una curva reométrica. La Fig. 9.3a muestra los datos de llenado con agua de una cinta de papel estabilizada. Esta curva se obtuvo luego de 5 ciclos de mojado-secado. Aquí

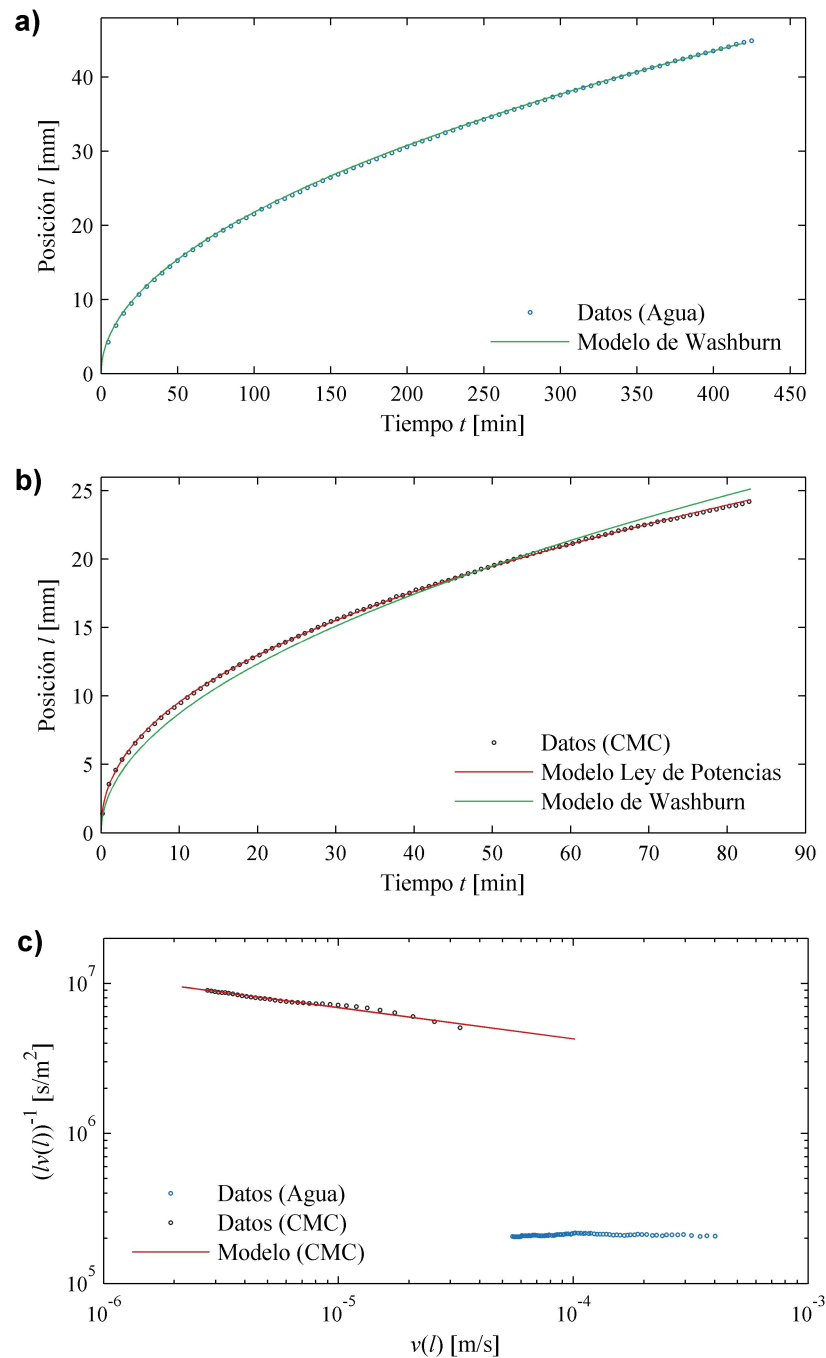


Figura 9.3: Resultados típicos para la imbibición capilar en una cinta de papel estabilizada. a) Posición del frente de líquido l como función del tiempo t para la imbibición de agua. b) Posición del frente de líquido l para la imbibición con CMC 0,20 %p/p sobre la misma cinta de papel de la figura superior luego del secado. Para mejorar la visualización, sólo se muestra uno de cada 10 puntos. c) Datos de las figuras de arriba redibujados en la forma $(lv(l))^{-1}$ vs. $v(l)$, lo cual resulta proporcional a la viscosidad aparente η vs. la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ (ver Ecs. 9.7 y 9.8). Las curvas verdes representan al mejor ajuste con el modelo de Lucas-Washburn (Ec. 9.4) y las curvas rojas el mejor ajuste con el modelo de fluido ley de potencias (Ec. 9.3)

puede observarse que el acuerdo con el modelo de Lucas-Washburn (Ec. 9.4) es excelente ($r=0,99994$) obteniendo en este caso un valor numérico para $D = (2,367 \pm 0,002) \text{ mm}^2/\text{s}$.

Este acuerdo es alcanzado gracias al proceso de estabilización. En este trabajo resulta fundamental, ya que precisamente se pretende detectar desviaciones sutiles a este modelo que pongan en evidencia el carácter no Newtonianos de los fluidos. La Fig. 9.3b muestra la dinámica de llenado con una solución de CMC al 0,20% sobre la misma cinta de papel de la Fig. 9.3a luego del secado. La tasa de llenado de la solución de CMC es aproximadamente 40 veces más lenta que la de agua, en correspondencia con su mayor viscosidad. Puede observarse que los datos son altamente reproducidos por el modelo propuesto (Ec. 9.3) dando un coeficiente de regresión de $r=0,9997$ y un valor para los parámetros de ajuste de $D = (7,94 \pm 0,07) \times 10^{-7} \text{ m}^{n+1}\text{s}^{-n}$ y $n = 0,792 \pm 0,002$. Para evaluar mejor las diferencias con respecto al comportamiento Newtoniano, el mejor ajuste con el modelo de Lucas-Washburn también se muestra en esta figura. Por lo tanto, una estimación del parámetro de comportamiento de flujo n es obtenido con una precisión razonable a partir de un sólo experimento de llenado capilar en papel. En la Fig. 9.3c, los mismos datos de la Figs. 9.3a y 9.3b son redibujados en la forma de $(lv(l))^{-1}$ como función de $v(l)$. Como fue señalado anteriormente, $(lv(l))^{-1}$ es proporcional a la viscosidad aparente (Ec. 9.7) y $v(l)$ es proporcional a la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ (Ec. 9.8). En esta figura, se puede observar que el agua presenta el comportamiento esperado para un fluido Newtoniano, es decir un valor constante de viscosidad de forma independiente a la velocidad de corte. En contraste, la solución de CMC muestra un descenso en la viscosidad aparente para un incremento de la velocidad de corte aparente. Las líneas continuas rojas representan la predicción del modelo utilizando los parámetros obtenidos de la Fig. 9.3b. Es importante notar que los datos de la Fig. 9.3c son obtenidos directamente de las medidas de llenado capilar y son independientes del modelo particular seleccionado para representar el comportamiento no Newtoniano (independiente de la ecuación constitutiva). El hecho que los datos de esta figura puedan ser bien representados con una línea recta indica que el modelo de fluido ley de potencia es adecuado para el fluido en el rango de velocidad de corte medido.

A fin de obtener escalas absolutas en los resultados de la Fig. 9.3c se utiliza los valores conocidos de la viscosidad del agua $\mu_W = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ para calcular la viscosidad aparente de las soluciones de CMC. Este valor puede ser obtenido racionalizando la Ec. 9.7 evaluada para los dos fluidos de la siguiente forma:

$$\eta = \frac{\sigma \cos \theta|_{CMC}}{\sigma \cos \theta|_W} \frac{lv(l)|_W}{lv(l)|_{CMC}} \mu_W \quad (9.9)$$

donde los subíndices W y CMC valen para el agua y la solución de CMC respectivamente. En este caso, la tensión superficial de ambos líquidos resulta muy similar* y el ángulo de contacto puede asumirse igual para ambos. En estas condiciones, la viscosidad aparente puede ser calculada como:

$$\eta = \frac{lv(l)|_W}{lv(l)|_{CMC}} \mu_W \quad (9.10)$$

Este procedimiento de cálculo fue validado en el capítulo anterior, cuando fue utilizado para determinar la viscosidad de soluciones Newtonianas de azúcar y glicerina,⁹¹ aunque

*No se encontró diferencia significativa al medir la tensión superficial con un Tensiometro de anillo Krüss K-10. Se agradece al Dr. Roque Minari por poner el equipo a disposición.

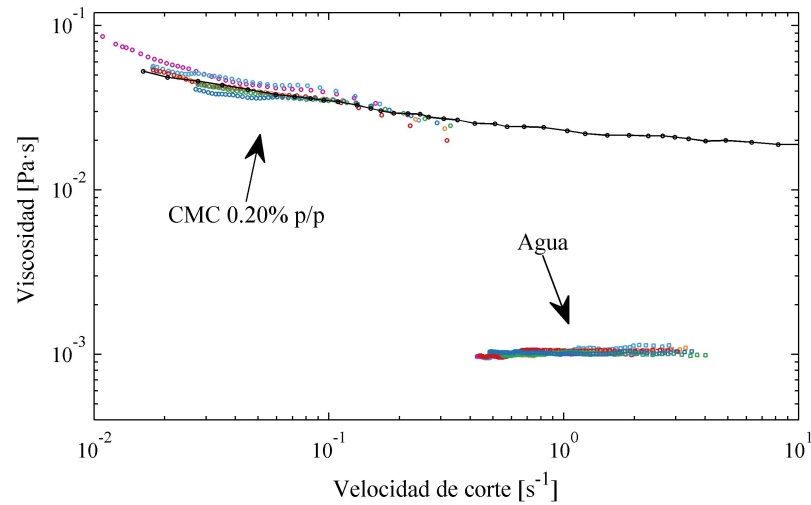


Figura 9.4: Datos experimentales para seis cintas (color circles) llenadas primero con agua y luego con la solución de CMC 0.20%. Los valores absolutos de viscosidad son obtenidos mediante la normalización con los valores medios obtenidos para agua en cada cinta (Ec. 9.10). Los valores absolutos de velocidad de corte son obtenidos utilizando $\alpha = 10^4 \text{ m}^{-1}$ en la Ec. 9.8 a fin de ajustar los datos experimentales reportados para la misma solución (línea continua negra con puntos negros).^[125]

en este caso la formulación es más general a fin de calcular una viscosidad punto a punto.

La escala absoluta para la velocidad de corte puede ser obtenida comparando nuestros resultados contra los datos provistos en la bibliografía por Benchabane y Bekkour,^[125] los cuales fueron medidos para la misma solución con un reómetro tradicional rotativo de cono y plato (AR2000, TA Instruments). Los datos de referencia se encuentran trazados en la Fig. 9.4 (línea continua con puntos negros). Esta figura también muestra los resultados obtenidos para seis cintas de papel diferente siguiendo el procedimiento utilizado en la Fig. 9.3-c (círculos de colores). Los valores de viscosidad absolutos son calculados utilizando la Ec. 9.10 y tomando $lv(l)|_W$ como el valor medio sobre toda la curva de llenado para cada cinta. Por otro lado, se utilizó un único valor de $\alpha = 10^4 \text{ m}^{-1}$ para ajustar los resultados de las seis cintas con los datos de referencia (Ec. 9.8). Es importante notar que este parámetro se asume como una propiedad intrínseca de sustrato y por lo tanto se utiliza el mismo valor para todos los experimentos.

Considerando el modelo de manojos de capilares para el papel, este valor de α se corresponde con un radio de $r = 400 \mu\text{m}$. Resulta evidente que este valor es mucho mayor que el valor real del radio de poro ($\sim 10 \mu\text{m}$). Esta discrepancia refleja cuán alejada está la morfología de la matriz porosa del modelo de manojos de tubos.

El valor final para el índice n teniendo en cuenta las seis cintas es $n = 0,79 \pm 0,02$, representando una incertidumbre de sólo 3%. El acuerdo de los datos experimentales con los datos de referencia resulta muy bueno. Tanto la pendiente de la curva (que esta asociada con n) y la posición vertical (asociada con m) son consistentes con los datos obtenidos utilizando un método estándar.^[125]

9.5. Conclusiones

El flujo impulsado por capilaridad de soluciones acuosas no Newtonianas en sustratos de papel fue investigado mediante teoría y experimentos. Para el caso particular de fluidos ley de potencia, una ecuación para la posición del frente en función del tiempo fue obtenida en términos de los parámetros m y n fue derivada en base a una ley de Darcy modificada. Adicionalmente, en el marco del fluido Newtoniano generalizado, un esquema de cálculo simple fue propuesto a fin de convertir la posición del frente de imbibición vs. tiempo (datos crudos) en viscosidad vs. velocidad de corte (datos reométricos). Las curvas de viscosidad obtenidas utilizando soluciones de CMC en papel de cromatografía Whatman fueron comparadas con las obtenidas mediante un reómetro tradicional,^[125] y se encontró un acuerdo excelente entre ambos.

Tres aspectos merecen ser nombrados como conclusión. En primer lugar, este trabajo propone una técnica basada en papel para medir la función de viscosidad de soluciones no Newtonianas, y una particularmente directa para el caso de fluidos ley de potencia. La técnica involucra todas las ventajas de los μ PADs (tamaño pequeño, portabilidad, bajo costo, autonomía, y bajo consumo de muestra), y constituye un prometedor nuevo método para medir la viscosidad de biofluidos dentro y fuera de los laboratorios.^[121]

En segundo lugar, conocer la dinámica de llenado de fluidos complejos permite alcanzar un mejor entendimiento de la manipulación de fluidos y muestras biológicas en μ PADs. En este sentido, se puede apuntar que integrando la Ec. 9.1 en dominios de flujos con secciones no uniformes podría servir para predecir la forma geométrica que conduce a un determinado flujo, tal como se hizo para el caso Newtoniano en el Capítulo 7.

Finalmente, se puede deducir que el trabajo aquí realizado ayuda a racionalizar la dinámica de los fluidos no newtonianos en medios porosos, lo cual puede tener implicancias en otros campos como la cromatografía o el transporte en medios porosos.

Capítulo 10

Modelo de tubos interconectados

Como se mencionó en el Capítulo 2, un medio poroso puede ser modelado como un manajo de tubos capilares independientes. A lo largo de los capítulos precedentes este modelo fue utilizado de forma más o menos explícita para describir el flujo tanto en membranas nanoporosas como en papel. En el caso de las muestras de alúmina la aplicación del modelo es directa, ya que efectivamente estas membranas son un conjunto de nanotubos independientes. Sin embargo no sucede lo mismo para el papel, donde claramente los espacios entre las fibras se encuentran interconectados a lo largo de todo el medio.

Pese a esta característica del papel, el modelo de manajo de tubos pudo ser utilizado exitosamente tanto en este trabajo de tesis (Caps. 7 y 8) como en diversos trabajos que se encuentran en la bibliografía y que fueron citados con anterioridad. Sólo en el Capítulo 9 se puso en evidencia que este modelo no puede describir correctamente los radios equivalentes hallados en los experimentos reológicos, lo cual constituye un problema abierto.

En este capítulo se presentan experimentos de flujo capilar con reservorio finito. En estos experimentos el volumen de líquido depositado en el área de entrada del dispositivo es muy pequeño de manera tal de que se agota antes de mojar completamente el papel. Cuando el líquido del reservorio se agota, el modelo de manajo de tubos predice que el avance del frente se detiene. Sin embargo los experimentos en papel muestran que, agotado el reservorio, el frente de líquido sigue avanzando, aunque lo hace a una velocidad menor. Así se ponen en evidencia las limitaciones del modelo de manajo de tubos y emerge la necesidad de encontrar un modelo de mínimo orden que sea capaz de describir este comportamiento. Esto no ha sido discutido en la literatura y constituye el objetivo del presente capítulo. El modelo propuesto consiste en un conjunto de tubos de dos radios diferentes e idealmente interconectados. Este medio poroso bidisperso idealizado ha demostrado ser capaz de ajustar satisfactoriamente las curvas de avance del frente de líquido.

10.1. Introducción

El llenado capilar de medios porosos se ha estudiado mediante el modelo de Washburn, asimilando el medio poroso a un conjunto de capilares rectos independientes y uniformes. Este modelo de manajo de tubos es capaz de reproducir la ley de escala con la raíz del tiempo que se observa experimentalmente. Aún cuando no queda claro cuál es la presión

capilar que se debe utilizar, es decir, cual es el radio capilar efectivo, la suposición de que esta presión capilar es constante a lo largo del llenado reproduce correctamente los datos experimentales.

El modelo de manajo de tubos falla rotundamente en la descripción de dos hechos experimentales: el primero tiene que ver con la dispersión del frente de llenado y el segundo, ya mencionado, con el comportamiento ante un reservorio finito. Estas características del llenado capilar en papel se describirán en mas detalle a continuación.

10.1.1. Dispersión del frente

A lo largo del presente trabajo de tesis, el frente de líquido se consideró perfectamente plano y definido. En términos de la saturación del medio (masa de líquido/masa de sustrato) un frente plano viene dado por una función escalón que separa una zona completamente seca de una región completamente saturada de líquido. Los experimentos muestran que esta función es en realidad suave^{[42][26][27]} y responde manteniendo la forma afectado sólo por un factor de escala, de modo que el ancho del frente (al igual que la posición del frente) también crece con la raíz del tiempo. Esta condición hace que para la mayoría de las aplicaciones la dispersión del frente no sea un factor a tener en cuenta.

La dispersión del frente también se pone en evidencia en esta tesis: la Fig. 10.1 presenta la función de saturación óptica (intensidad mojado/intensidad seco) obtenida mediante la técnica utilizada en el presente trabajo de tesis para el seguimiento del mojado de cintas de papel (ver Cap. 3). La Fig. 10.1-a representa el colapso de las curvas de perfil de intensidad al normalizar la posición del frente de avance de las curvas de la Fig. 3.15-a obtenidas durante el llenado de cintas de papel de cromatografía. Para que colapsen se normalizó la posición x dividiendo por la posición l del frente de avance del líquido (ver Cap. 3). El hecho de que todas estas curvas se superpongan pone en evidencia lo mencionado anteriormente: la función de saturación es afectada sólo por un factor de escala a medida que avanza el tiempo y el ancho del frente crece con \sqrt{t} . La Fig. 10.1-b presenta la curva de saturación óptica promedio para el llenado en ambas direcciones del papel. Puede concluirse que la anisotropía del papel tampoco influye en la forma del frente de avance.

En el modelo de manajo de tubos, si todos los tubos son iguales claramente no existirá ensanchamiento del frente de líquido (Fig. 10.2-a). Para que ello ocurra debe existir una dispersión en los radios de tubo. De esta forma el líquido viaja lento por los tubos finos y rápido por los gruesos, tal como lo predice el modelo de Lucas-Washburn (Fig. 10.2-b). Dado que sin importar el tamaño todos cumplen con la dinámica de \sqrt{t} , el frente se ensancha siguiendo la misma dinámica. Sin embargo Roberts et al.^[128] demostraron mediante imágenes SEM tomadas durante la imbibición que el flujo capilar en papel ocurre de forma inversa. El líquido avanza primero por los canales pequeños y luego llena los espacios grandes.

El fenómeno hallado por Roberts et al. puede ser explicado por el modelo propuesto por Bico & Queré^[129] en donde se propone una geometría idealizada de dos tubos de diferente diámetro que se encuentran conectados lateralmente a lo largo de toda su longitud. En el llenado capilar de dos tubos interconectados de radios r y R se forma un menisco en cada tubo. Ambos meniscos avanzan de forma proporcional a \sqrt{t} similar al régimen de

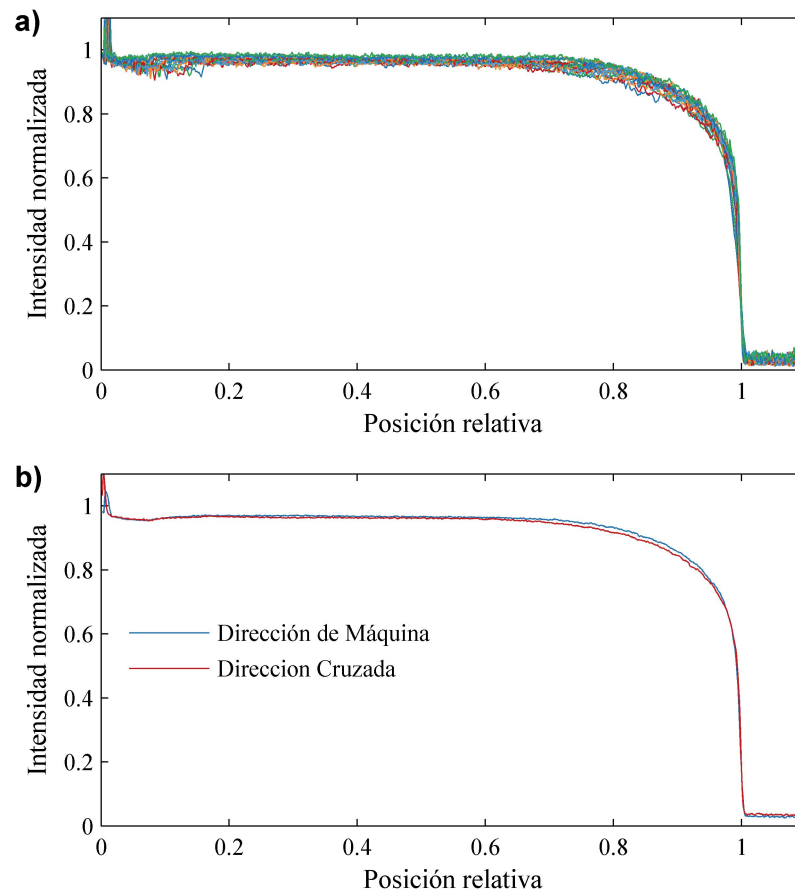


Figura 10.1: a) Perfiles de saturación óptica para distintos tiempos (extraídos de la Fig. 3.15-a) normalizados en posición. Se puede observar que todas las curvas colapsan unas sobre otras, lo que indica que el ensanchamiento del frente de líquido sigue la misma ley de escala que el avance del menisco ($l \propto \sqrt{t}$) b) Perfil promedio obtenido para cintas en las dos direcciones del papel, no se observan diferencias significativas entre ambas direcciones.

Washburn, pero en este caso el menisco del tubo de menor radio viaja más rápido ya que el tubo grande funciona como reservorio del pequeño. Bico & Queré estaban interesados en estudiar por qué se observa sistemáticamente que la constante d de la ecuación de Lucas-Washburn (Ec. 2.5) es menor cuando se mide masa la masa de líquido que moja el papel que cuando se mide la posición del frente de avance. Encontraron que esta diferencia proviene del hecho de que cuando se mide masa, la constante se calcula a partir de una posición promedio del frente la cual es sistemáticamente menor a la posición óptica del frente de líquido (dada por el extremo del perfil, ver Fig. 10.1). En este sentido vale la pena notar que tanto el modelo de tubos independientes como el de tubos interconectados tiene la misma capacidad de predecir las diferencias encontradas en el coeficiente d ya que ambos modelos predicen una variación \sqrt{t} del ancho del frente.

En su modelo, Bico & Queré utilizan la hipótesis de que $r \ll R$. De esta forma recurren a la idea de que al estar interconectados, el canal grueso hace de reservorio para el canal fino y que por lo tanto el menisco pequeño avanza como Washburn pero

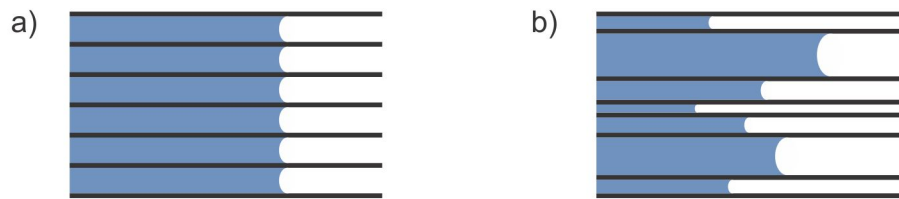


Figura 10.2: Esquema del modelo de manajo de tubos para el caso de radios uniformes a), y para el caso con dispersión en el radio b). Según la predicción del modelo de Lucas-Washburn los tubos de menor radio se llenan a menor velocidad y viceversa. Roberts et al.^[128] demostraron mediante imágenes SEM que el flujo capilar en papel ocurre de forma inversa; el líquido avanza primero por los espacios pequeños formando un film.

con respecto a un nuevo sistema de referencia que se mueve con el menisco grande. La imposición de que $r \ll R$ es necesaria para considerar que el flujo en el capilar pequeño no modifica el flujo en el canal grande. El modelo que se propone en este capítulo no requiere de la hipótesis $r \ll R$ ya que resuelve el balance de masas de forma completa.

El objetivo del presente capítulo no es estudiar el ensanchamiento del frente de líquido en sí, dado que un modelo de dos tubos inerconectados (modelo bidisperso) claramente resulta pobre para describir las curvas de saturación suaves como las que se observan en la Fig. 10.1.* Sin embargo es necesario destacar la interrelación que existe entre el ensanchamiento del frente, la dispersión de tamaño y la posibilidad de describir el flujo bajo la condición reservorio agotado. Este flujo se discute a continuación.

10.1.2. Flujo con Reservorio Finito

El tema de flujo capilar bajo condición de reservorio agotado se encuentra poco estudiado y constituye el objetivo principal de este capítulo. Esta condición se presenta a menudo en los dispositivos de microfluídica basada en papel y resulta de interés cuando se trabaja con volúmenes de muestra extremadamente bajos. De los resultados que mostramos mas adelante queda claro que esta experiencia caracteriza de una manera mas completa al papel. Al respecto Danino y Marmur^[130] estudiaron el llenado radial bajo reservorio infinito y finito. Como destacan los autores, el llenado radial bajo reservorio finito es de suma utilidad ya que representa la absorción de una gota depositada sobre un papel.[†] En una primer fase la gota se absorbe penetrando entre las fibras a medida que se reduce su altura. Una vez que la gota desaparece la aureola de líquido continúa expandiéndose. Esta segunda fase de expansión en coordenadas radiales fue registrada por Danino y Marmur sin lograr obtener una descripción sólida y general de los experimentos, aunque sí realizaron una descripción cualitativa del fenómeno.

La intención del presente capítulo es demostrar que el modelo de dos tubos interconectados propuesto por Bico & Queré (sin la restricción de que $r \ll R$) puede ser utilizado para describir la segunda fase de movimiento en el caso del llenado capilar bajo

*Ver también las referencias [42], [126], [127]

†En la práctica el modelo radial es demasiado simple ya que en el caso de gotas pequeñas es necesario considerar el flujo en tres dimensiones

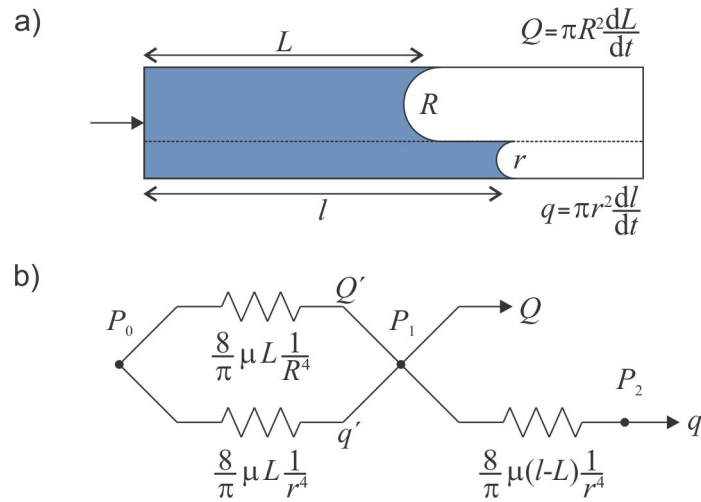


Figura 10.3: a) Esquema del llenado capilar de dos tubos interconectados. b) Circuito eléctrico equivalente.

agotamiento del reservorio. El modelo predice que el frente continua avanzado gracias a que los capilares finos absorben el líquido retenido en los capilares gruesos, tal y como lo describieron cualitativamente Danino y Marmur.^[130]

10.2. Teoría

En esta sección se realiza el desarrollo matemático del modelo para las dos condiciones de flujo. Primero se trata el caso del flujo en dos tubos interconectados con reservorio infinito. Luego, a partir de este, se analiza el caso del reservorio agotado.

10.2.1. Reservorio infinito

En la Figura 10.3-a se representan dos tubos capilares interconectados. El tubo mayor tiene radio R y el menor tiene radio r . El menisco en el tubo mayor se ubica a una distancia L del reservorio, mientras que el menisco del tubo pequeño está a una distancia l . La Figura 10.3-b presenta un diagrama tipo resistivo del modelo propuesto.

Para que avance el menisco grande se requiere un caudal Q , dado por:

$$Q = \pi R^2 \frac{dL}{dt} \quad (10.1)$$

mientras que para que avance el menisco pequeño se requiere un caudal q , dado por:

$$q = \pi r^2 \frac{dl}{dt} \quad (10.2)$$

Suponiendo flujo laminar en los dos tubos, el perfil de velocidades en cada uno estará descrito, a partir de la Ley de Poiseuille definimos el caudal en el tubo grande:

$$Q' = \frac{\pi(P_0 - P_1)R^4}{8\mu L} \quad (10.3)$$

Debe notarse aquí que el caudal Q' no necesariamente es igual a Q debido a que los dos capilares están interconectados (esquemáticamente poseen un nodo en P1). El caudal en la primer sección del tubo pequeño viene dado:

$$q' = \frac{\pi(P_0 - P_1)r^4}{8\mu L} \quad (10.4)$$

y el caudal en la segunda sección del tubo pequeño por:

$$q = \frac{\pi(P_1 - P_2)r^4}{8\mu(l - L)} \quad (10.5)$$

Incorporando el balance de masas en el nudo, tenemos:

$$q + Q = q' + Q' \quad (10.6)$$

y reemplazando con las ecuaciones [10.1](#) y [10.2](#), se obtiene:

$$\pi R^2 \frac{dL}{dt} + \pi r^2 \frac{dl}{dt} = \frac{\pi(P_0 - P_1)}{8\mu L} (R^4 + r^4) \quad (10.7)$$

y

$$\pi r^2 \frac{dl}{dt} = \frac{\pi(P_1 - P_2)}{8\mu(l - L)} r^4 \quad (10.8)$$

Simplificamos y reescribimos las ecuaciones de la siguiente manera:

$$L \frac{dL}{dt} + (r/R)^2 L \frac{dl}{dt} = \frac{R^2}{8\mu} (P_0 - P_1) (1 + (r/R)^4) \quad (10.9)$$

$$(r/R)^2 (l - L) \frac{dl}{dt} = \frac{R^2}{8\mu} (P_1 - P_2) (r/R)^4 \quad (10.10)$$

Teniendo en cuenta la ley Laplace (ver Cap. [2](#)) podemos reemplazar las diferencias de presión:

$$P_0 - P_1 = 2\sigma/R \quad (10.11)$$

$$P_1 - P_2 = 2\sigma(1/r - 1/R) \quad (10.12)$$

Reemplazamos, definimos el cociente $c = r/R$ y obtenemos el sistema de ecuaciones diferenciales que representa al par de tubos interconectados :

$$L \frac{dL}{dt} + c^2 L \frac{dl}{dt} = \frac{\sigma R}{4\mu} (1 + c^4) \quad (10.13)$$

$$(l - L) \frac{dl}{dt} = \frac{\sigma R}{4\mu} (c - c^2) \quad (10.14)$$

Se puede demostrar trivialmente que la solución a este sistema de ecuaciones diferenciales con condiciones iniciales nulas ($L(0) = l(0) = 0$), es de la forma:

$$l^2 = 2dt \quad (10.15)$$

$$L^2 = 2Dt \quad (10.16)$$

donde el factor 2 se coloca para que la expresión sea similar a la Ec. de Lucas-Washburn. Para demostrar que son soluciones y despejar los valores de d y D derivamos:

$$l \frac{dl}{dt} = d \quad (10.17)$$

$$L \frac{dL}{dt} = D \quad (10.18)$$

$$L \frac{dl}{dt} = \sqrt{dD} \quad (10.19)$$

Reemplazando en las Ecs. [10.13](#) y [10.14](#) se obtiene:

$$D + c^2 \sqrt{dD} = \frac{\sigma R}{4\mu} (1 + c^4) \quad (10.20)$$

$$d - \sqrt{dD} = \frac{\sigma R}{4\mu} (c - c^2) \quad (10.21)$$

como los términos a ambos lados son constantes se verifica que las Ecs. [10.15](#) y [10.16](#) son soluciones al sistema de ecuaciones [10.13](#) y [10.14](#).

Este nuevo sistema permite obtener los valores de las difusividades o penetratividades d y D , así como del cociente de las mismas d/D . A continuación se realizan algunos pasos algebraicos a fin de obtener una expresión compacta.

A partir del cociente de ambas ecuaciones se obtiene:

$$1 + c^2 \sqrt{\frac{d}{D}} = \frac{1 + c^4}{c - c^2} \left(\frac{d}{D} - \sqrt{\frac{d}{D}} \right) \quad (10.22)$$

Teniendo en cuenta que $l/L = \sqrt{d/D}$ reemplazamos:

$$1 + c^2 \frac{l}{L} = \frac{1 + c^4}{c - c^2} \left(\frac{l}{L} - 1 \right) \frac{l}{L} \quad (10.23)$$

definimos $f(c) = l/L$

$$1 + c^2 f = \frac{1 + c^4}{c - c^2} (f - 1) f \quad (10.24)$$

Se obtiene una ecuación cuadrática:

$$(1 + c^2 f^2 - (c^3 + 1)f - (c - c^2)) = 0 \quad (10.25)$$

Cuya solución positiva es:

$$f(c) = \frac{(1 + c^3) + \sqrt{(1 + c^3)^2 + 4(1 + c^4)(c - c^2)}}{2(1 + c^4)} \quad (10.26)$$

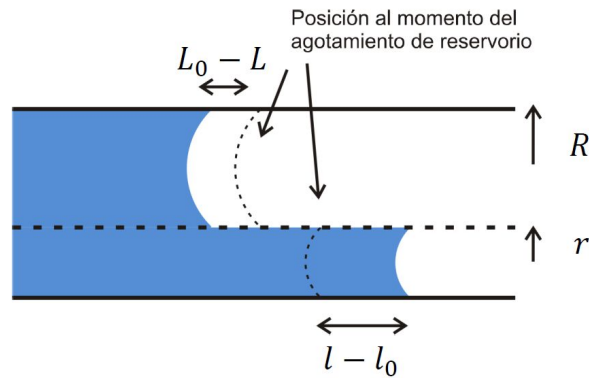


Figura 10.4: Esquema del flujo cuando se agota el reservorio. Las curvas discontinuas señalan la posición de los meniscos en el momento exacto en que se agota el reservorio. Luego el menisco pequeño continúa su avance a costa del retroceso del menisco grande que está a mayor presión.

De la misma forma se puede plantear encontrar los valores adimensionales de l y L . Si se considera como distancia característica la posición del menisco en un tubo aislado para el mismo tiempo, viene definida por (Ecuación de Lucas-Washburn):

$$L^* = \sqrt{\frac{\sigma R}{2\mu} t} \quad (10.27)$$

Luego las distancias adimensionales $\hat{l} = l/L^*$ y $\hat{L} = L/L^*$ son:

$$\hat{l} = f(c) * g(c) \quad (10.28)$$

y

$$\hat{L} = g(c) \quad (10.29)$$

donde $g(c)$ es:

$$g(c) = \sqrt{\frac{1 + c^3}{1 + c^2 f(c)^2}} \quad (10.30)$$

Los resultados teóricos obtenidos hasta aquí junto a los que se desarrollan a continuación para reservorio finito se discutirán en la siguiente sección.

10.2.2. Reservorio finito

Cuando el reservorio se agota se produce un cambio de régimen. En el ingreso al canal el líquido ya no tiene la presión atmosférica sino que toma la presión capilar que se corresponde con el canal grueso. La menor presión en el menisco chico produce que el líquido atrapado en el sistema se reacomode fluyendo desde el canal grueso al fino. La única fuerza que se opone a este flujo es la resistencia viscosa producida en el canal fino, en el espacio entre ambos meniscos.

Supongamos que el reservorio se agota a un tiempo t_0 cuando los meniscos se encuentran en las posiciones l_0 y L_0 (Fig. 10.4). Por el balance de masa se cumple que:

$$\pi r^2 (l - l_0) = \pi R^2 (L_0 - L) \quad (10.31)$$

a partir de esta relación podemos obtener la distancia que debe atravesar el líquido para llegar del canal grueso al fino (línea discontinua Fig. 10.4):

$$l - L = (l_0 - L_0) + (1 + c^2)(l - l_0) \quad (10.32)$$

esta distancia determina la resistencia viscosa. En este sentido, debemos notar que sigue siendo válida la Ec. 10.14 que describe la dinámica del fluido en la parte del frente del tubo pequeño. Reemplazando en la misma obtenemos:

$$(c - c^2) \frac{\sigma R}{4\mu} dt = [(l_0 - L_0) + (1 + c^2)(l - l_0)] dl \quad (10.33)$$

Finalmente, integrando entre t_0 y t obtenemos:

$$(c - c^2) \frac{\sigma R}{4\mu} (t - t_0) = (l_0 - L_0)(l - l_0) + \frac{1 + c^2}{2} (l - l_0)^2 \quad (10.34)$$

Esta ecuación nos permite conocer la dinámica del menisco chico una vez que se agota el reservorio. Esta ecuación tiene dos soluciones, la solución positiva es la que tiene sentido físico.

Para poder adimensionalizar debemos tener en cuenta que l_0 y L_0 se pueden calcular a partir de las ecuaciones 10.28 y 10.29:

$$l_0 = f(c)L_0 \quad (10.35)$$

y la relación con t_0 viene dada por:

$$l_0^2 = f^2(c)g^2(c) \frac{\sigma R}{4\mu} t_0 \quad (10.36)$$

si definimos el tiempo adimensional $\bar{t} = t/t_0$ y la posición adimensional $\bar{l} = l/l_0$ podemos adimensionalizar la Ec. 10.34 y obtener:

$$\bar{t} = 1 + \frac{f^2(c)g^2(c)}{c - c^2} [(1 + c^2)(\bar{l} - 1)^2 + 2(1 - 1/f)(\bar{l} - 1)] \quad (10.37)$$

podemos ver que la dinámica de este nuevo régimen está gobernado sólo por la relación entre los radios c .

Finalmente la posición adimensional L/l_0 del menisco grande en la fase de reservorio agotado se deriva a partir de la Ec. 10.32:

$$\bar{L} = 1/f(c) - c^2(\bar{l} - 1) \quad (10.38)$$

10.2.3. Discusión teórica

En la Figura 10.5-a se grafica el cociente de las posiciones l/L en función del cociente de radios $c = r/R$ para el llenado de dos tubos interconectados (Fig. 10.3). La curva es obtenida a partir de la Ec. 10.26. Puede observarse que, como es esperable, para tubos iguales ($c = 1$) ambos meniscos tienen la misma posición. Por el otro lado, cuando $r \ll R$

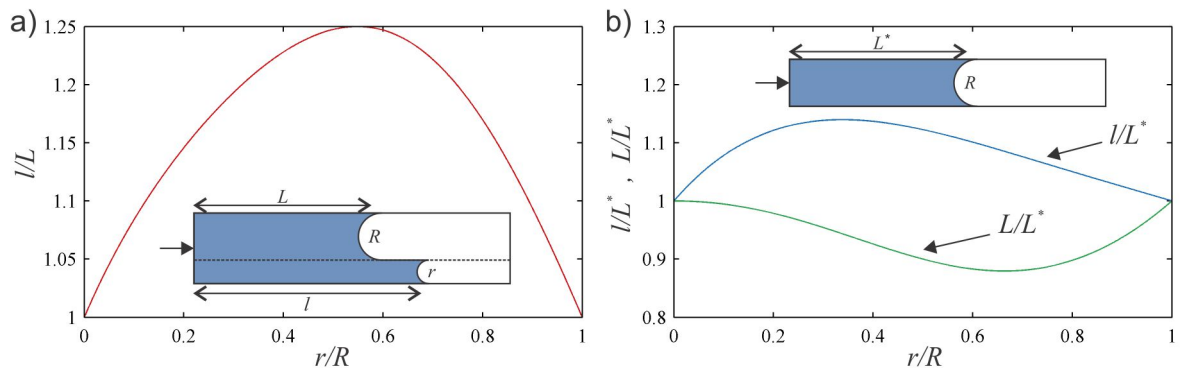


Figura 10.5: a) Cociente de las posiciones de los meniscos en función del cociente de radios $c = r/R$ (Ec. 10.26). Las posiciones y radios se señalan en el esquema. Esta curva es proporcional al cociente de velocidades. b) Posiciones adimensionales en función del cociente de radios c . En el esquema se indica la longitud característica, dada por la posición al mismo tiempo del menisco del tubo grande aislado.

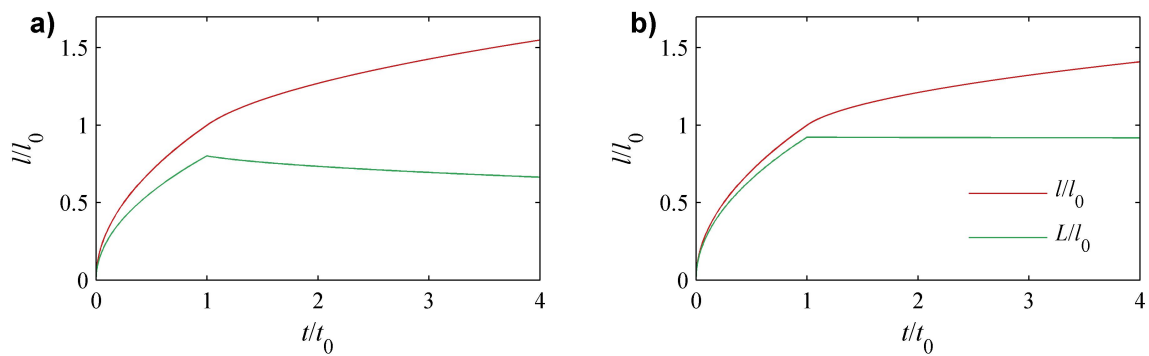


Figura 10.6: Dinámica de avance de los meniscos durante la fase de reservorio agotado. Se grafican las posiciones de ambos meniscos para dos relaciones de radios $c = 1/2$ (a) y $c = 1/10$ (b).

nuevamente ambos meniscos se mueven a la misma velocidad. Existe un máximo cuando el tubo grande es casi el doble que el chico, donde el menisco chico se mueve un 25 % más rápido que el menisco grande.

La Fig. 10.5-b presenta las posiciones adimensionales de los meniscos predichas por el modelo de dos tubos interconectados en función del cociente de radios c calculadas a partir de las Ecs. 10.28 y 10.29. Puede observarse que para la zona donde $r \ll R$ el menisco grande se comporta prácticamente como si estuviera aislado y la relación entre \bar{l} y c es lineal; este es el régimen descrito por Bico & Queré.¹²⁹

Un hecho notable que se desprende de los resultados mostrados en la Fig. 10.5 es que para cada posición del frente l existen dos valores de c que satisfacen las ecuaciones. Esto tendrá implicancias importantes en la sección siguiente donde se interpretan los resultados experimentales del llenado en papel.

La Figura 10.6 presenta la dinámica de avance y retroceso de los meniscos durante la fase de reservorio agotado. Se representan las posiciones adimensionales en función del

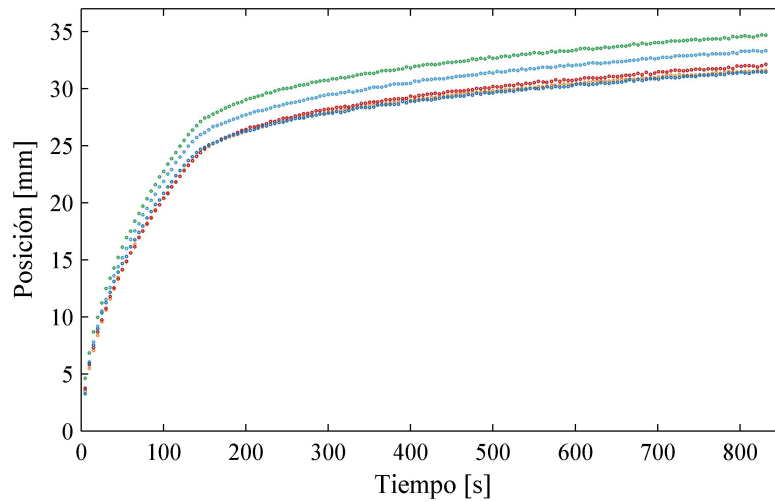


Figura 10.7: Posición experimental del frente de líquido en función del tiempo para llenado con reservorio finito. El agotamiento del reservorio se produce en torno a los 150 s. Los distintos colores representan distintas corridas experimentales.

tiempo adimensional. Para la primer fase ($t < t_0$) se utilizan las ecuaciones de reservorio infinito Ecs. [10.28](#) y [10.29](#). Para la segunda fase ($t > t_0$) se utilizan las ecuaciones de reservorio agotado Ecs. [10.37](#) y [10.38](#). Dado que el comportamiento viene dado por la relación de radio c en la figura se representan a modo de ejemplo la dinámica para dos valores $c = 1/2$ en Fig. [10.6](#)-a y $c = 1/10$ en Fig. [10.6](#)-b.

10.3. Experimental

Los experimentos realizados son muy similares a los realizados en el Capítulo [8](#). Luego de 5 ciclos de mojado-secado se procede a registrar un nuevo llenado con agua de las cintas de papel de cromatografía estabilizadas. Una vez que el frente recorre unos 25 mm se procede a retirar la gota de líquido extrayéndola con una pipeta de la zona de entrada a fin de simular el agotamiento del reservorio y se continúa registrado el avance del frente de líquido durante unos 10 minutos.

Luego de retirada la gota, la zona de entrada de las cintas (por detrás de la barrera hidrofóbica) se cubre con un portaobjeto a fin de minimizar la evaporación. El procedimiento de análisis de imágenes se aplica de forma idéntica a como se explicó en el Cap. [3](#).

10.4. Resultados y Discusión

La Figura [10.7](#) presenta las curvas de llenado con reservorio finito para 5 cintas estabilizadas. En torno a los 150 s se procede a retirar la gota de líquido de la zona de entrada a fin de simular el agotamiento del reservorio. Este punto puede distinguirse como un quiebre en las curvas: en ese punto de inflexión se produce el cambio de régimen

tipo Lucas-Washburn (Ecs. 10.28 y 10.29) a régimen de reservorio agotado (Ecs. 10.37 y 10.38). Se debe notar que, dado el procedimiento de análisis de imágenes, estas curvas representan el primer frente que se puede detectar visualmente y por lo tanto se corresponden con la posición l del menisco chico en el modelo de dos tubos interconectados.

El primer régimen ($t < \sim 150$ s) claramente es indistinguible de las curvas experimentales de los Capítulos 8 y 9. La novedad se encuentra en la segunda sección, donde se produce el régimen descrito por las Ecs. 10.37 y 10.38. A continuación se detalla el procedimiento para ajustar estas curvas experimentales con el modelo de dos tubos interconectados a fin de estudiar la capacidad de este modelo para describir los fenómenos observados.

En primer lugar se procede a colapsar el conjunto de curvas experimentales adimensionalizando las variables l y t con los valores característicos t_0 y l_0 tomados para cada curva. El resultado se muestra en la Fig. 10.8 representado todos los datos con círculos celeste. Debe notarse que las 5 curvas experimentales de la Fig. 10.7 colapsan a la misma curva. El siguiente paso consiste en ajustar esta nube de datos con el modelo propuesto. La sección de datos correspondiente con el régimen de reservorio agotado ($\bar{l} > 1$) fue ajustada mediante la Ec. 10.37 utilizando como único parámetro libre la relación de radios c .

Observando la Fig. 10.5 puede deducirse que existen dos valores de c que pueden dar un ajuste de la curva l vs t igualmente bueno. Mediante el ajuste se obtuvieron dos soluciones: un valor pequeño de $c = 0,0221 \pm 0,0015$ y un valor grande de $c = 0,975 \pm 0,065$. El primero implica que R es 45 ± 3 veces más grande que r , mientras que la segunda solución implica que el radio R es apenas un 4-5 % mayor que el pequeño. El modelo se representa con la curva continua negra en la Fig. 10.8, donde ambas soluciones se superponen. En lo que respecta a la curva l vs. t no se puede diferenciar cual de los dos valores de c es el más apropiado. A continuación se discute el rol del menisco grande en esta tarea.

Las curvas discontinuas de la Fig. 10.8 representan la posición teórica del menisco grande $\bar{L} = L/l_0$ para los dos valores de c encontrados en el ajuste de los datos experimentales. Vale la pena aclarar que esta variable no interviene en el ajuste realizado, ya que los datos experimentales representan el frente visual del líquido el cual se asocia únicamente con la posición l del menisco pequeño.

La curva discontinua verde representa la predicción del modelo para la posición del menisco grande cuando se considera el valor de $c = 0,0221$, es decir cuando el tubo grande es ~ 45 veces más grande que el pequeño. Se observa que en este caso el menisco grande no retrocede, sucede que el volumen demandado por el tubo chico es muy bajo en relación al volumen del tubo grande y por lo tanto prácticamente no afecta al menisco grande. Por otra parte, la curva discontinua roja representa la predicción de L/l_0 cuando se considera el valor de $c = 0,957$. En este caso el retroceso del frente secundario es muy marcado. Vale la pena recordar que el ajuste de la posición del menisco pequeño (frente de avance óptico) es igual de bueno para ambas situaciones.

Para validar la predicción del modelo respecto del segundo frente se procede a representar el perfil de intensidades en función del tiempo para una cinta durante el llenado con reservorio finito. En la Fig. 10.9 se representa la evolución de este perfil con un mapa de colores el cual permite visualizar el comportamiento del líquido aguas arriba. En esta imagen el eje vertical representa la posición en la cinta (en pixels), mientras que el eje

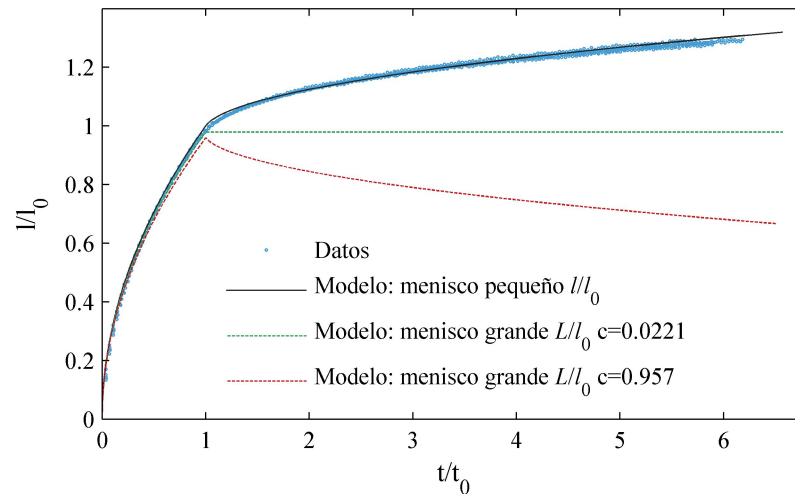


Figura 10.8: Datos experimentales de la Fig. 10.7 adimensionalizados (círculos) y ajuste con el modelo de dos tubos interconectados (línea continua negra). Existen dos valores de c que ajustan igualmente bien a los datos, es decir el modelo tiene dos soluciones. Sólo se distinguen en la predicción que hacen del comportamiento del menisco grande (curvas discontinuas). Para $c = 0,0221$ el modelo predice para L/l_0 la curva verde, donde el menisco grande prácticamente no retrocede. Para $c = 0,957$ el modelo predice la curva roja, donde el menisco grande retrocede notoriamente.

horizontal representa al tiempo (en cuadros). El color azul del mapa de colores se corresponde con una baja intensidad y por lo tanto representa zonas del papel totalmente secas. Por su parte el color rojo oscuro se corresponde con una alta intensidad y por lo tanto representa zonas saturadas de líquido. Los colores intermedios representan zonas de saturación parcial del papel.

Las franjas verticales que se observan en la Fig. 10.9 se deben a variaciones de la intensidad de luz ambiente. Pese a ello, si se observa la zona verde de la imagen, la cual representa aproximadamente a la zona entre los dos meniscos, se puede observar una tendencia que indica que el menisco grande no retrocede. Este hecho permite deducir que el valor de $c = 0,0221$ sería el más apropiado.

Roberts et al.^[128] ofrecen otra evidencia de que la relación de radios correcta podría ser la pequeña ($r \ll R$). Al congelar una muestra de papel en plena imbibición, los autores observaron bajo el microscopio SEM que el líquido ocupa primero los espacios pequeños y luego llena los espacios grandes. Al medir estos espacios encontraron que los primeros tienen un tamaño en el orden de $1-3 \mu m$ mientras que los segundos tienen un tamaño del orden de $20-50 \mu m$, lo que equivale a valor de c entre 0.02 y 0.15.

Finalmente vale la pena observar críticamente la Fig. 10.9. Si bien se sostiene que el frente secundario no retrocede (es decir el frente de la zona roja), en realidad puede observarse un decaimiento relativamente uniforme de la intensidad. Este hecho se pone en evidencia al notar que la zona roja cambia hacia tonos amarillos a medida que transcurre el tiempo. Esto pone en evidencia que otros fenómenos están influyendo, como por ejemplo una dispersión de tamaño de poro o la evaporación.

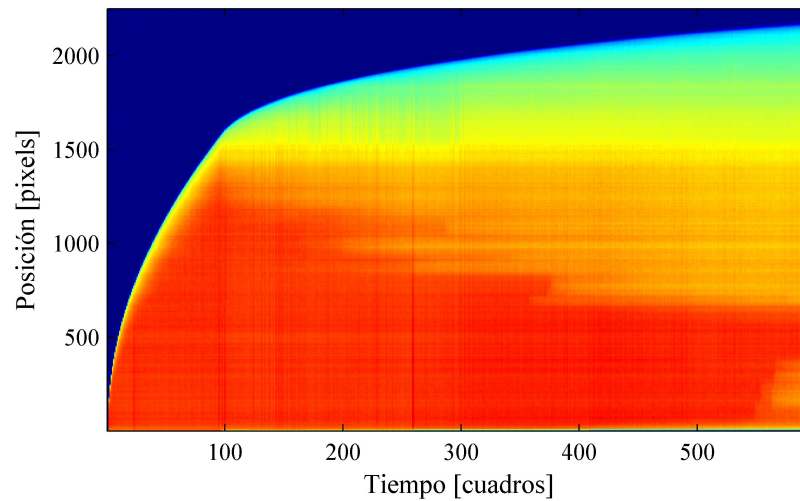


Figura 10.9: Perfil de intensidad en función del tiempo (similar a Fig. 3.14) para una cinta durante el llenado con reservorio finito. En el mapa de colores el azul representa al papel seco y el rojo intenso al papel saturado de líquido. Se observa el frente principal en color celeste, el cual se corresponde con los datos de la Fig. 10.8. El frente secundario viene dado por la parte superior de la zona roja.

10.5. Conclusiones

En este capítulo se desarrolló un modelo de llenado capilar de dos tubos interconectados. El modelo, bajo ciertas hipótesis restrictivas, fue pensado originalmente por otros autores para describir el ensanchamiento del frente de líquido durante el llenado capilar de papel. En este trabajo se eliminaron las hipótesis restrictivas y se demostró que este modelo es útil para describir el llenado capilar en la situación de reservorio finito.

El modelo fue validado experimentalmente agotando el líquido en el reservorio durante el llenado de cintas de papel. Los datos del llenado fueron correctamente ajustados mediante el modelo propuesto utilizando como único parámetro de ajuste la relación de radios r/R , la cual permite justificar la diferencia de velocidades de avance del frente antes y después del agotamiento del reservorio.

El parámetro $c = r/R$ se asume como una característica propia de cada sustrato. Por este motivo, el presente trabajo resulta de interés para caracterizar la matriz porosa. El modelo propuesto constituye el modelo de mínimo orden capaz de describir comportamientos imposibles de concebir dentro del modelo clásico de Lucas-Washburn. En contraste con modelos numéricos de la red de poros, el modelo aquí propuesto requiere un sólo parámetro más y ofrece soluciones analíticas.

Conclusiones

Recapitulación

En este trabajo de tesis se estudió el fenómeno de llenado capilar en sistemas de micro y nanoescala, con particular énfasis en el papel de celulosa dada su importancia como sustrato en el campo de la microfluídica.

En el Capítulo 4 se planteó el problema eje de esta tesis, al cual denominamos *problema inverso del llenado capilar*. En dicho capítulo se realizó un abordaje teórico que puso en evidencia que dicho problema es de los denominados *problema mal planteado* dado que tienen múltiples soluciones. Dentro del análisis teórico se ensayan soluciones alternativas, que incluyen considerar más datos sobre el sistema en estudio. En particular se profundiza en la posibilidad de utilizar datos del llenado en ambas direcciones.

Dos hallazgos relevantes emergen del estudio realizado:

- Existen infinitas geometrías que pueden producir el mismo llenado capilar en una dirección.
- Si se utiliza el llenado en ambas direcciones no solo que la solución es única sino que además se puede usar como validación del modelo fluidodinámico propuesto.

La solución encontrada en el Capítulo 4 fue puesta a prueba experimentalmente en el Capítulo 5 en dos sistemas: uno de micro-escala y otro de nano-escala. En ambos casos se pudo demostrar la factibilidad de encontrar una solución autoconsistente al problema obteniendo información sobre la geometría interna de los poros y en correspondencia con los datos obtenidos por otras técnicas. En especial para el caso de membranas nanoporosas, demostramos que la solución del problema inverso aplicada a los datos de llenado obtenidos mediante técnicas interferométricas puede ser utilizada para realizar una tomografía no destructiva de la membrana obteniendo un perfil de radio de poro a lo largo del espesor de dicha membrana.

La técnica optofluídica basada en interferometría utilizada en el Capítulo 5, fue desarrollada en el grupo de forma previa al inicio de esta tesis. Durante este trabajo, se realizó un replanteo del equipo experimental incorporando mayor capacidad de adquisición de datos y mejorando la estabilidad mecánica del sistema lo cual redundó en una mayor repetibilidad en los experimentos y se mejoró notablemente la calidad de los datos obtenidos. Así mismo el campo de aplicación de la técnica fue extendida para asistir en el proceso de fabricación de membranas nanoporosas de alumina auto-ordenada. Esto se aplicó en dos pasos claves que controlan los parámetros físicos: el ensanchamiento de poros y la apertura de la capa barrera. Estos estudios quedaron plasmados en el Capítulo 6.

La segunda parte de la tesis se enfoca en el llenado capilar de medios porosos, con énfasis en el mojado de papel dada su importancia en el campo de la microfluídica. Desde este punto de vista se realizó un estudio teórico donde se obtuvo un modelo analítico general que describe el llenado de cintas de papel de geometría variable, quedando plasmado en el Capítulo 7. Se demostró que este modelo es capaz de englobar varios trabajos encontrados en la bibliografía reciente. Así mismo el desarrollo logrado en el Capítulo 4 se utilizó para plantear el problema inverso en estos sistemas obteniendo por primera vez una ecuación que permite el diseño racional de geometrías en función de un flujo preprogramado.

Las ecuaciones de diseño obtenidas se aplicaron, a modo de ejemplo, en la obtención de una velocidad constante en el frente de avance. Los resultados experimentales presentaron un excelente acuerdo con los modelos propuestos. Así mismo las soluciones demostraron ser útiles en describir los límites teóricos que pueden ser alcanzados en los flujos cuando se utiliza la variación de la sección para controlar el flujo, lo cuál reduce considerablemente el proceso de diseño de microcanales en microfluídica basada en papel, típicamente basado en la prueba y error.

En el Capítulo 8 se expone un trabajo experimental basado en el descubrimiento de que la predictibilidad del mojado de papel puede ser notablemente mejorada cuando se realiza un tratamiento consistente en mojar y secar repetidas veces una misma cinta de papel. Este hecho fue estudiado en detalle demostrando que es posible alcanzar una alta repetibilidad en el proceso de llenado capilar de cintas de papel. De esta forma un sustrato de bajísimo costo como el papel puede ser utilizado para realizar mediciones de alta precisión. En particular se demostró que la variabilidad de la posición del frente de líquido a un dado tiempo alcanza valores menores al 1% luego del tratamiento, lo que representa al menos un orden de magnitud mejor que cuando no se aplica el tratamiento.

En el Capítulo 9, se aprovecharon las ventajas experimentales desarrolladas en el Capítulo anterior para implementar mediciones viscosimétricas basadas en papel lo cual constituye una novedad. En contraste a otros microviscosímetros basados en tecnologías de vidrio o silicio, nuestros dispositivos pueden lograr determinaciones experimentales de la viscosidad con una incerteza menor del 1% con costos varios ordenes de magnitud menor.

En el Capítulo 10 se realiza un estudio teórico-experimental considerando un modelo de dos tubos interconectados para describir el llenado capilar de sustratos porosos con reservorio finito. El modelo fue pensado originalmente por otros autores para describir el ensanchamiento del frente de líquido durante el llenado capilar de papel. En este trabajo se utilizó este modelo para describir cuantitativamente el avance del frente bajo la condición de reservorio agotado, en la cual el líquido se reacomoda fluyendo desde los poros grandes hacia los poros chicos. El modelo ajusta los datos experimentales mediante un parámetro que representa a la relación entre los radios de los tubos, de esta forma constituye el modelo de mínimo orden capaz de caracterizar este comportamiento del papel que resulta imposible de describir con el modelo clásico de Lucas-Washburn.

Conclusiones finales

El objetivo de esta sección es remarcar los principales aportes del presente trabajo de tesis y esbozar el camino hacia donde podrían desarrollarse las líneas abiertas.

El problema inverso del llenado capilar constituye una novedad, no sólo por la solución hallada sino también por la pregunta que le dio origen y que es la idea rectora detrás de toda la tesis: ¿Cómo se puede utilizar el llenado capilar para caracterizar al fluido o al sustrato intervinientes?

En este punto fue clave la utilización de la técnica optofluídica, ya que permite obtener información de un sistema de escala nanométrica lo cuál le da un sentido práctico y directo al planteo del problema inverso. Esto dio lugar al desarrollo de una técnica de caracterización similar a una tomografía que logra describir la geometría de los nanoporos de manera no destructiva y con una precisión nunca antes alcanzada.

El estudio del problema inverso también abrió la puerta a descubrir hechos fundamentales de la capilaridad que hasta ahora no habían sido enunciados, como por ejemplo la existencia de múltiples geometrías que dan origen a la misma dinámica de llenado.

El principal desafío hacia adelante consiste en extender la técnica desarrollada aplicándola a otros sistemas planteando el problema inverso sobre otros modelos de sustratos.

Con respecto al papel, gracias al trabajo desarrollado en esta tesis, se puede afirmar que los dispositivos basados en papel pueden ser igual de precisos que los dispositivos basados en vidrio o silicio. De hecho, la experiencia experimental desarrollada durante el presente trabajo de tesis permite concluir que el papel es un sustrato superior al vidrio-silicio.

Los dispositivos de vidrio-silicio requieren de condiciones de sala limpia para su fabricación, mientras que el papel no. A su favor, la precisión suele ser superior y eventualmente pueden operar fuera de sala limpia; sin embargo cualquier mínima contaminación puede disminuir drásticamente sus prestaciones. Por su parte, el papel al ser un conjunto de canales resulta más robusto a cierto tipo de alteraciones: una suciedad puede tapar un canal pero eso no impacta de forma crítica en el comportamiento general del fluido dado que el mismo encuentra otros caminos para avanzar.

La experiencia en el laboratorio demuestra además que los dispositivos de vidrio-silicio basados en capilaridad son directamente imprácticos para el manejo de soluciones acuosas. Aunque se pueden aplicar tratamientos para mejorar el comportamiento de la superficie, cualquier alteración produce que el fluido no se comporte de forma repetitiva, forme burbujas o directamente se detenga y deje de fluir. Dado que en microfluídica se trabaja principalmente con fluidos biológicos, que en esencia son soluciones acuosas, esta falencia de los dispositivos basados en vidrio-silicio resulta prohibitiva para su aplicación real en el área. Dado que el papel no presenta estos problemas y además presenta las ventajas ya enunciadas, su principal falencia que es la poca precisión fue superada gracias a los descubrimientos realizados. Los avances logrados en este trabajo de tesis convierten al papel en una alternativa sólida para el desarrollo de dispositivos con un grado de precisión nunca antes alcanzados.

En el mismo sentido, en esta tesis se estudia por primera vez la imbibición de soluciones no newtonianas en papel planteando la base de una reología basada en papel. Al igual que con la técnica de caracterización basada en el problema inverso, el trabajo aquí planteado tiene carácter seminal y por lo tanto demandará más investigación a fin de estudiar el comportamiento de otros sistemas.

Trabajo Futuro

En base a los objetivos alcanzados en esta tesis surgen dos frentes desafiantes para seguir extendiendo el trabajo realizado. Por un lado se encuentra la técnica optofluídica que ofrece muchas posibilidades para caracterizar membranas nanoporosas con un equipamiento de bajo costo, de manera no destructiva y con un grado de precisión considerable. Por otro lado el desarrollo logrado en el flujo capilar en papel deja algunas líneas de trabajo abiertas a fin de extender las aplicaciones de las técnicas propuestas.

Con respecto al sistema optofluídico y al problema inverso se pueden enunciar las siguientes ideas.

- Obtener más información en un experimento: estudiar variaciones en el ángulo de incidencia del haz láser o en la longitud de onda del mismo.
- Utilizar un cabezal de lectora de CD-ROM como sistema óptico: el sistema del cabezal es en esencia idéntico al sistema óptico utilizado pero miniaturizado. Presenta algunas ventajas extras como la posibilidad de controlar el foco de forma automática.
- Estudiar otros sistemas nanoporosos: nanotubos, membranas plásticas, etc.
- Comparar los resultados obtenidos para membranas de alúmina con información obtenida mediante técnicas avanzadas de alta resolución como la tomografía FIB, consistente en tomar fotografías SEM a medida que se produce el decapado de la muestra.
- Plantear el problema inverso para otras morfologías. Por ejemplo: para medios porosos desordenados con porosidad variable, para sistemas con ramificaciones, para medios empacados, etc.
- Sacar provecho de la sobredeterminación del problema inverso cuando se utilizan los datos del llenado en las dos direcciones. Este punto está relacionado al anterior: en la sobredeterminación se utilizan $2n$ datos para recuperar n variables, por lo tanto existe el potencial de recuperar aún más información. Por ejemplo se podría intentar encontrar el perfil de porosidad y el perfil de radio de poro en membranas que tengan la morfología de una esponja de propiedades variables, como es el caso del silicio poroso.
- Aplicar la técnica como caracterización a lo largo de otros procesos de fabricación de las membranas. Por ejemplo siguiendo el recubrimiento de la pared de los poros o el llenado parcial mediante técnicas de deposición.

Con respecto al papel se pueden enunciar las siguientes ideas:

- Estudiar la respuesta óptica en transmisión del papel en función de la saturación de líquido. Investigar qué posibilidad de sensado ofrece.
- Explorar la posibilidad de utilizar ecuaciones de difusión para modelar el flujo capilar. Esto puede resultar de especial interés en el caso de dominios bidimensionales complejos que necesariamente requieren de resoluciones basadas en cálculo numérico.
- En base a lo anterior, discutir el modelo de flujo 2D del Apéndice B.
- Profundizar el estudio de la estabilización del papel desarrollada en el Capítulo 8. Diseñar nuevos experimentos para indagar en las causas y mecanismos que dan origen a los cambios en el comportamiento del papel a medida que transcurren los ciclos de mojado-secado.
- Utilizar técnicas avanzadas de caracterización para estudiar los cambios que se producen en la microestructura del papel durante el proceso de estabilización.
- Desde el punto de vista de la ingeniería: idear un procedimiento que acorte el tiempo demandado por el ciclado del papel, pensar la escalabilidad del proceso y estudiar los efectos del almacenamiento a largo plazo.
- Implementar la reología basada en papel estudiando más fluidos y más sustratos. Un caso de mucho interés lo constituye la posibilidad de caracterizar reológicamente una muestra de sangre.
- Poner a prueba el modelo de tubos interconectados caracterizando el flujo con reservorio finito en otros sustratos. Elaborar una biblioteca de valores del parámetro c para los diferentes tipos de papeles que se utilizan en microfluídica.

Apéndice A

Código para la resolución del problema discreto

En esta sección se expone el código desarrollado para generar la Figura [4.3](#). En primera instancia se genera el conjunto de datos simulados α_i ingresando el vector de radios r_i originales. A continuación se genera el árbol binario de soluciones, construyéndolo nivel por nivel. Cuando el programa encuentra que la solución a un determinado nodo sólo arroja valores imaginarios considera que la rama está muerta y la marca con un valor negativo a fin de no seguir buscando soluciones. Los valores de los nodos se almacenan en una matriz $r(i, j)$, correspondiente a la solución j del nivel i . Cada nivel i tiene 2^{i-1} elementos. Los nodos hijos del nodo (i, j) son los nodos $(i + 1, 2j - 1)$ y $(i + 1, 2j)$. Finalmente se procede a dibujar las soluciones encontradas.

```
1 clear all
2 %% Simulacion
3 % secuencia de radios
4 r0=[1 1 1 1 1.2 1.4 1.6 1.8];
5 % secuencia de resistencias
6 R=[0 cumsum(r0(1:end-1).^4)];
7 % calculo de los coeficientes
8 alfa=r0.^3.*R+1./r0;
9
10
11 %% Inversion
12 % La matriz r, los valores de radios en forma de arbol binario
13 % por cada radio hay un nivel i en el arbol binario
14 % el nodo r(i,j) es la solución j-esima del radio i-esimo
15
16 % Se calcula directamente el nodo raiz (solucion unica)
17 r(1)=1/alfa(1);
18 % Se establece el numero total de niveles
19 N=numel(r0);
20 % Se recorren los niveles i generando las posibles soluciones
21 for i=1:N-1;
22     % Se recorren las soluciones j soluciones del nivel i
23     for j=1:2^(i-1);
24         % si la solución es imaginaria,
```

```

25     % la rama se considera muerta
26     if r(i,j)<0; % Las imaginarias se marcaron con -1
27         r(i+1,2*j)=-2; % se mata a las
28         r(i+1,2*j-1)=-2; % ramas inferiores
29         continue % se continua con el siguiente nodo
30     end
31     % si la solución j es real la rama no está muerta
32     % y se procede a calcular las dos soluciones hijas
33
34     % se calcula el valor del coeficiente s del polinomio
35     s=0;
36     for m=1:i; %para cada nivel anterior al nivel i
37         % se buscan los nodos madres
38         n=ceil(j/2^(i-m));
39         % y se realiza la sumatoria
40         s=s+(r(m,n)^-4);
41     end
42
43     % Teniendo el valor de s,
44     % se calculan las raices del polinomio
45     z=roots([s 0 0 -alfa(i+1) 1]);
46
47     % Se verifican si las raices son imaginarias o reales
48     % sum(imag(z)==0) devuelve 0 cuando todas las
49     % soluciones tienen parte imaginaria no nula,
50     % es decir cuando son todas imaginarias.
51     if sum(imag(z)==0)==0; %Si no hay raices reales
52         r(i+1,2*j)=-1; % se mata las ramas hijas
53         r(i+1,2*j-1)=-1; % marcando con un valor negativo.
54     else % Si hay soluciones reales,
55         % dos son reales y dos son imaginarias.
56         % Se guardan las dos reales:
57         r(i+1,2*j)=min(z(imag(z)==0)); % la menor
58         r(i+1,2*j-1)=max(z(imag(z)==0)); % y la mayor
59     end
60 end
61 end
62
63 %% Extraccion
64 % Se lee el arbol binario para extraer las soluciones validas
65 % La solucion k-esima se guarda dentro de sol(k)
66 k=1; %Se inicia el contador
67 % Se recorren lateralmente los nodos del ultimo nivel
68 for m=1:2^(numel(r0)-1);
69     % Si el valor del nodo es negativo, la rama esta muerta

```



```
70     % y por lo tanto la solucion no es valida
71     if r(numel(r0),m)<0
72         continue; % se pasa al nodo contiguo
73     else % Si la solucion es válida
74         % se recorre el arbol hacia arriba para reconstruir
75         % la solucion, guardandola en el vector raux
76         for i=1:numel(r0);
77             % se calcula cual es el nodo n en nivel i
78             % que le corresponde al nodo m del ultimo nivel
79             n=ceil(m/2^(numel(r0)-i));
80             raux(i)=r(i,n); % se guarda el valor del nodo
81         end
82         % Se almacena la solucion encontrada con el numero k
83         sol(k).r=raux;
84         % se aumenta el contador
85         k=k+1;
86     end
87 end
88
89 %% Dibuja
90 % Se dibujan las k-1 soluciones encontradas
91 for j=1:k-1;
92     plot(sol(j).r, '-.')
93 end
```

Apéndice B

Modelo bidimensional

En esta sección se incluyen los detalles matemáticos relacionados con la comparación del modelo unidimensional propuesto en el Capítulo 7 y el modelo bidimensional reportado en la bibliografía, para el caso particular de la imbibición capilar en presencia de una expansión abrupta.

En un trabajo reciente,^[131] la imbibición capilar en un medio poroso que presenta una expansión repentina del ancho fue teóricamente estudiado utilizando el concepto de flujo potencial en coordenadas elípticas como se muestra en la Fig. 1. Las curvas elípticas concéntricas son identificadas con la variable η mientras que las curvas hiperbólicas son designadas con su ángulo asintótico ψ . Los puntos $+a$ y $-a$ son los focos de las elipses. Las elipses η se corresponden con líneas isobáricas. El líquido entra en $\eta = 0$ mientras que el frente de líquido se encuentra en η_f . No hay flujo a través de las curvas hiperbólicas, y por lo tanto cualquiera de ellas puede constituir indistintamente el contorno del dominio de flujo, los cuales se nombran ψ_1 y ψ_2 respectivamente. Aquí se pone el foco, sin pérdida de generalidad, en dominios simétricos con $\psi_2 = \pi - \psi_1$, de modo que el ángulo de apertura es definido como $\beta = \pi - 2\psi_1$. El ancho inicial queda dado por $w_0 = 2a \cos \psi_1$, y la distancia cubierta por el fluido a lo largo de el eje de flujo viene dado por $l = a \sinh \eta_f$.

La presión en el dominio de flujo es considerada variable desde la presión atmosférica $P_0 = P_{atm}$ en la entrada ($\eta = 0$) hasta la presión capilar dada por la ecuación de Laplace para el medio poroso P_c en el frente de líquido ($\eta = \eta_f$). Para estas condiciones de contorno, el flujo viene dado por:

$$Q(l) = \frac{hk}{\mu \eta_f(l)} \beta (P_0 - P_c). \quad (39)$$

A los fines de comparar los modelos, es necesario considerar una resistencia inicial R_0 ; por lo tanto, considerando $P_0 = P_{atm} - QR_0$ y reordenando, se obtiene:

$$Q(l) = \frac{\frac{hk}{\mu} \Delta P}{\frac{hk}{\mu} R_0 + \frac{1}{\beta} \eta_f(l)} \quad (40)$$

Adicionalmente, definiendo las variables adimensionales $\frac{Q}{hD}$ y $\frac{hkR_0}{\mu} = \frac{l_0}{w_0}$, la expresión resultante es:

$$\frac{Q_{2D}}{hD} = \left[\frac{l_0}{w_0} + \frac{1}{\beta} \eta_f \right]^{-1} \quad (41)$$

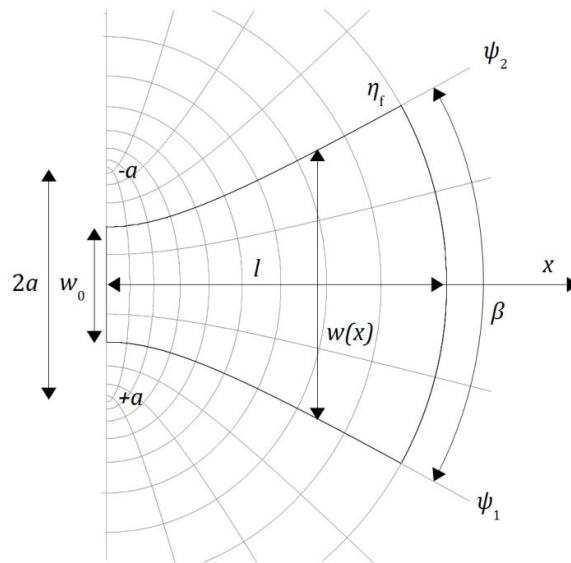


Figura 1: Dibujo esquemático de un medio poroso con expansión hiperbólica y su correspondiente sistema de coordenadas elípticas.^[131]

donde η_f viene dado por,

$$\eta_f = \sinh^{-1} \left(2 \cos \left(\frac{\pi - \beta}{2} \right) \frac{l}{w_0} \right) \quad (42)$$

Finalmente se deriva el caudal predicho por el modelo unidimensional para el caso específico de una apertura hiperbólica como la de la Fig. [1](#). En primer lugar, se expresa el ancho hiperbólico como,

$$w(x) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{2}{\tan \frac{\pi - \beta}{2}} \frac{x}{w_0} \right)^2} \quad (43)$$

luego se introduce esta función en la Ec. [7.5](#) y reordenando se obtiene:

$$\frac{Q_{1D}}{hD} = \left[\frac{l_0}{w_0} + \frac{1}{2} \tan(\pi/2 - \beta/2) \eta_l \right]^{-1} \quad (44)$$

donde η_l viene dado por,

$$\eta_l = \sinh^{-1} \left(\frac{2}{\tan(\pi/2 - \beta/2)} \frac{l}{w_0} \right) \quad (45)$$

Las predicciones de las Ec. [41](#) y [44](#) se encuentran reportadas en la Fig. [7.6](#).

Apéndice C

Experimentos complementarios

En esta sección se presentan los resultados de experimentos complementarios que amplían el trabajo del Capítulo 8 con el objetivo de mostrar la repetibilidad del proceso de mojado-secado y validar el protocolo propuesto

Experimentos complementarios en papel de cromatografía

Se prepararon dos sets S2 y S3 de seis cintas cada uno. Se utilizaron únicamente cintas cortadas en la dirección lenta (DC). Entonces, estos sets fueron sometidos independientemente al protocolo propuesto. Luego del 8^{vo} ciclo, las muestras fueron almacenadas en una caja plástica durante la noche y luego dos nuevos ciclos fueron ejecutados. Adicionalmente, el set S3 fue almacenado durante dos meses luego del 10^{mo} ciclo en las mismas condiciones, entonces un nuevo ciclo de mojado-secado fue ejecutado a fin de evaluar la estabilidad a largo plazo encontrando un resultado favorable.

En analogía a las figuras 8.5 y 8.6 de la sección de resultados del Capítulo 8, la Fig. 1 muestra la posición a los 5 minutos y los errores e y ε como función del número de ciclos para los sets adicionales. Puede observarse que el comportamiento general es el mismo. De hecho los resultados son mejores aún que los presentados en el Cap. 3, como se evidencia en la agudeza de los histogramas. Estos experimentos prueban la estabilidad del proceso durante el almacenamiento.

Experimentos en papel de filtro

Un nuevo set adicional S4, compuesto por 5 cintas de papel de filtro cortadas en la dirección de máquina, fue sujeto al protocolo de estabilización en orden de comprobar la mejora en la predictibilidad del mojado de este sustrato. La Fig. 2 nuevamente representan, en forma analoga a las Figuras 8.3 y 8.6, los resultados de estos experimentos. El comportamiento es esencialmente el mismo que para papel de cromatografía, lo cual permite inducir que el protocolo propuesto es aplicable, al menos, a cualquier papel de celulosa pura.

Calentamiento previo

Finalmente, un experimento adicional fue llevado a cabo sobre un set S5 de ocho cintas de papel de cromatografía cortadas en la dirección cruzada. La mitad de ellas

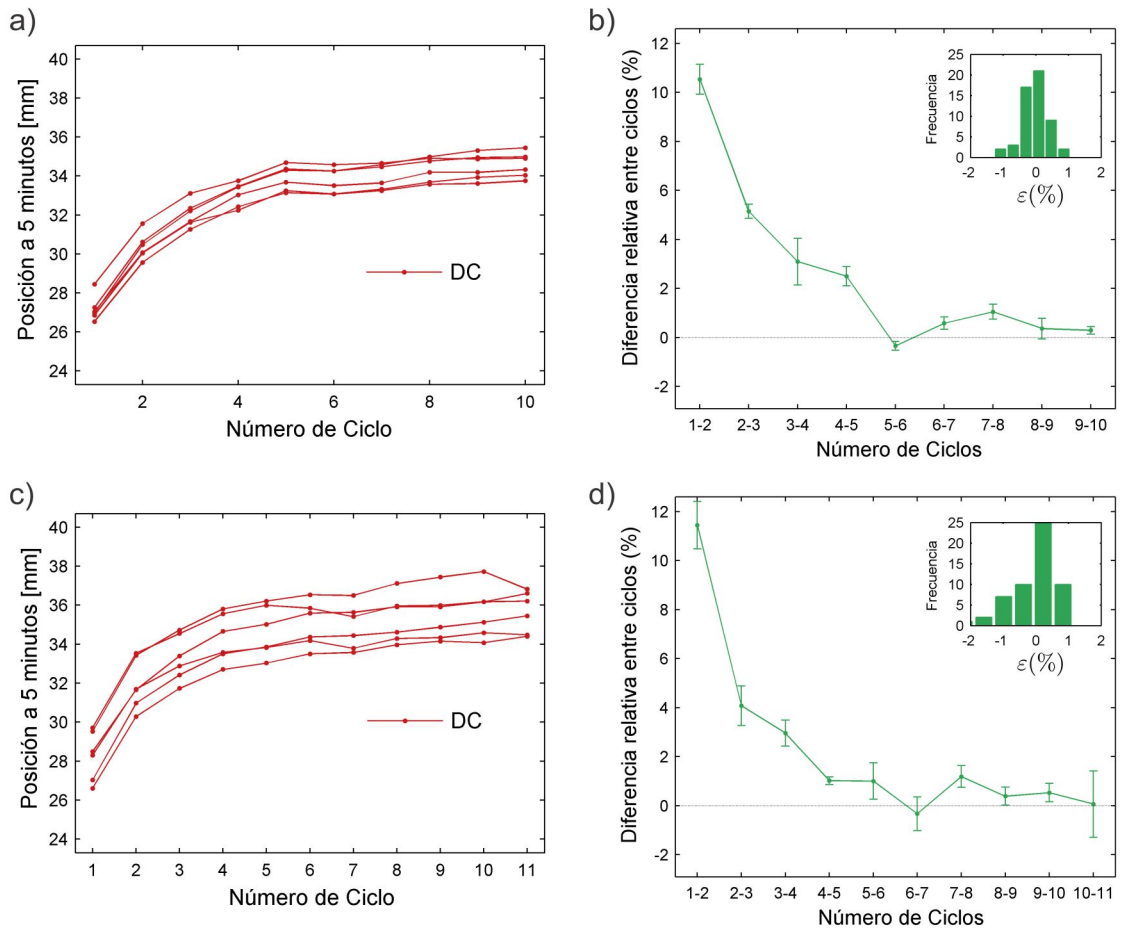


Figura 1: Experimentos complementarios en papel de cromatografía. Posición a los 5 minutos y error de los predictores para el set adicional S2 arriba y para el S3 abajo. En caso del set S3 se incluye un ciclo adicional (11) obtenido tras 2 meses de almacenamiento.

fueron sujetas a un calentamiento equivalente al secado (20 minutos a 90°C) previo a la imbibición capilar. Las otras cuatro cintas fueron evaluadas en condiciones normales. Las curvas resultantes son mostradas en la Fig. 3 (en analogía con la Fig. 8.2) diferenciando entre las cintas que fueron precalentadas (verde) y las que no (rojo). Se observa que las curvas obtenidas no pueden ser estadísticamente diferenciadas, lo que sugiere que la dinámica de imbibición no es afectada por el precalentamiento.

Concentración de residuos

Al realizar los sucesivos ciclos de mojado y secado, se observa la acumulación por evaporación de un residuo que le otorga al extremo del papel una coloración ocre, tal y como se aprecia en la Fig. 4. Se realizaron experimentos para evaluar la procedencia de este residuo llegando a la conclusión de que es parte del papel y que se acumula en el borde por efecto del flujo del líquido en la misma dirección debido a los sucesivos llenados. De esta forma se descarta las impurezas provengan de la cinta doble o de la manipulación realizada durante el armado de los dispositivos. Para ello se colocaron verticalmente cintas

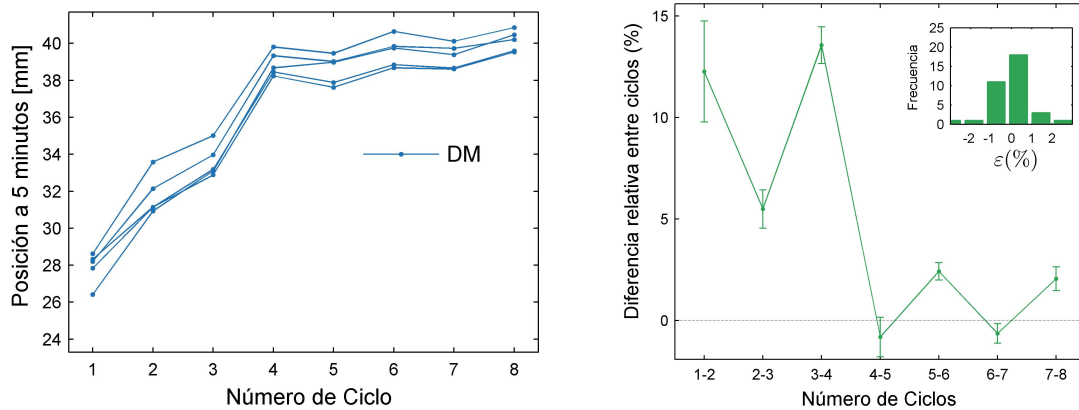


Figura 2: Experimentos complementarios en papel de filtro. Posición a los 5 minutos y error de los predictores para el set adicional S4 de cintas de papel de filtro.

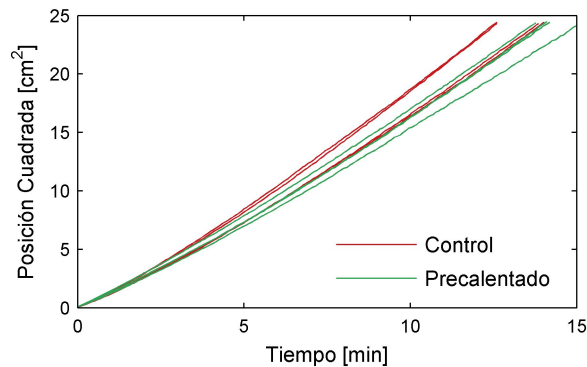


Figura 3: Posición cuadrada en función del tiempo para el set adicional S5.

de papel virgen en un vaso con agua desionizada en el fondo. Se dejó en reposo durante una hora de forma que el agua fluya a través de las fibras capilarmente y por evaporación. Al cabo de ese tiempo se constató que las manchas ocreas también aparecen en estas condiciones.

Para evaluar la influencia de estos residuos en el procedimiento aquí propuesto se diseñó un experimento de ciclado similar a los mencionados anteriormente. La diferencia radica en producir un lavado de las cintas de papel. Para ello, durante el primer llenado, se coloca un pad absorbente en el extremo de la cinta; el resto del proceso se continúa normalmente. Al final del primer llenado este pad continúa absorbiendo líquido, de forma que el flujo se mantiene inclusive luego de que el frente haya llegado al extremo de la cinta. Así, se logra lavar el papel al hacer fluir lateralmente a través de las fibras un volumen 10 a 20 veces más grande de lo normal asegurando el total arrastre de los contaminantes. Se puede estimar que la acción de arrastre producida por este flujo es equivalente a la acción de 10 a 20 ciclos. Una vez que ese volumen se consume, el pad se retira, la muestra se seca y se procede a realizar los sucesivos llenados-secados de forma normal sin utilizar el pad.

En la Fig. 8.5 o en las Fig. 1-a y 1-c puede observarse que, sin utilizar el pad, la velocidad crece progresivamente hasta estabilizarse en un valor máximo cerca del ciclo 5.

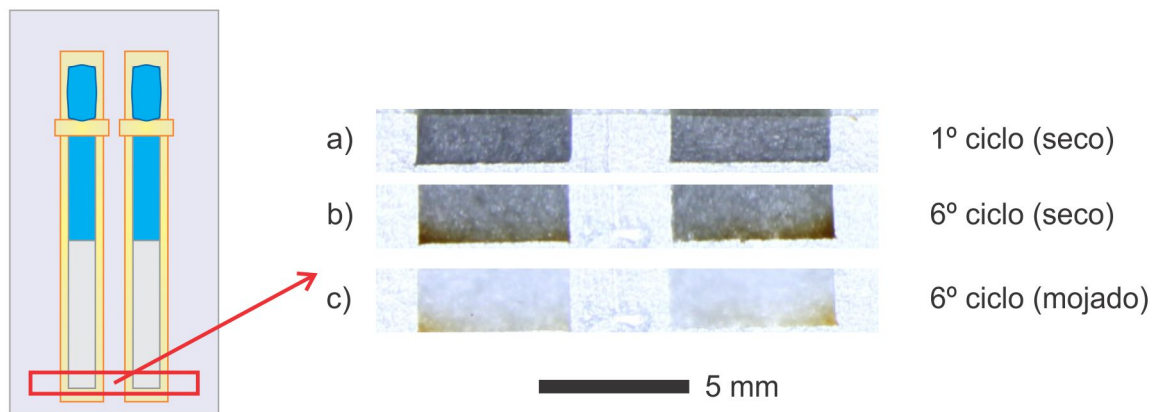


Figura 4: Detalle del final de dos cintas a) en el estado inicial b) luego de 5 ciclos de mojado-secado c) idem, pero luego del mojado. Se puede apreciar que en el primer caso la coloración es uniforme, en cambio luego de transcurridos varios ciclos de mojado y secado aparece una coloración ocre en los extremos del papel.

En cambio, al utilizar el pad, se observó que estos valores máximos se alcanzan en el ciclo 2. Este hecho está en acuerdo con la idea de que los residuos actúan como tensioactivos disminuyendo la fuerza impulsora que empuja al líquido y, por lo tanto, justifican en parte el efecto de estabilización encontrado.

Sin embargo, pese a que la velocidad se estabiliza rápido cuando la cinta es lavada mediante el pad, el exponente b no se altera por introducir el pad absorbente en el primer ciclo del protocolo, observándose una gráfica similar a la de la Fig. 8.4.

Se puede conjeturar que la velocidad queda modulada por la presencia de residuos tensioactivos, mientras que el ajuste al régimen de Lucas-Washburn parece ser producto de un reacomodamiento de fibras y cambios en la microestructura.

Resulta interesante discutir las implicancias de un posible reacomodamiento de fibras. Si inicialmente hay fibras que se encuentran en posiciones inestables y la acción del líquido mueve estas fibras, este movimiento demanda energía de parte del líquido, con lo cual uno puede suponer que el líquido se mueve más lento de lo que debería. Las curvas l^2 vs. t de los primeros llenados presentan una curvatura hacia arriba ($b > 0,5$) lo cual implica que la velocidad al principio es más baja de lo esperado. Dado que el reacomodamiento de la estructura demanda energía, es factible pensar que al principio el líquido se mueve más lento porque gasta energía en el movimiento de las fibras. Para que esto suceda el movimiento de las fibras se debería suceder con una escala de tiempo que no sea proporcional a la \sqrt{t} . En el caso contrario la demanda de energía sería proporcional a la velocidad de avance del frente y por lo tanto se observaría el régimen de Lucas-Washburn.

Las ideas vertidas en el párrafo anterior entran en el terreno de la especulación. Para poder descifrar el mecanismo por el cuál funciona el proceso de estabilización será necesario seguir estudiando el problema en el futuro.

Bibliografía

- [1] Brakel, J. V. Pore space models for transport phenomena in porous media review and evaluation with special emphasis on capillary liquid transport. *Powder Technology* **11**, 205–236 (1975). URL [http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910\(75\)80049-0](http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910(75)80049-0).
- [2] Lucas, R. Ueber das zeitgesetz des kapillaren aufstiegs von flüssigkeiten. *Kolloid-Zeitschrift* **23**, 15–22 (1918). URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf01461107>.
- [3] Washburn, E. W. The dynamics of capillary flow. *Physical Review* **17**, 273–283 (1921). URL <http://dx.doi.org/10.1103/physrev.17.273>.
- [4] Bell, J. M. & Cameron, F. K. The flow of liquids through capillary spaces. *The Journal of Physical Chemistry* **10**, 658–674 (1905). URL <http://dx.doi.org/10.1021/j150080a005>.
- [5] Whitesides, G. M. The origins and the future of microfluidics. *Nature* **442**, 368–373 (2006). URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature05058>.
- [6] Knight, J. Microfluidics: Honey, i shrunk the lab. *Nature* **418**, 474–475 (2002). URL <http://dx.doi.org/10.1038/418474a>.
- [7] Sackmann, E. K., Fulton, A. L. & Beebe, D. J. The present and future role of microfluidics in biomedical research. *Nature* **507**, 181–189 (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature13118>.
- [8] Volpatti, L. R. & Yetisen, A. K. Commercialization of microfluidic devices. *Trends in Biotechnology* **32**, 347–350 (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2014.04.010>.
- [9] Martinez, A. W., Phillips, S. T., Whitesides, G. M. & Carrilho, E. Diagnostics for the developing world: Microfluidic paper-based analytical devices. *Analytical Chemistry* **82**, 3–10 (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac9013989>.
- [10] Yetisen, A. K., Akram, M. S. & Lowe, C. R. Paper-based microfluidic point-of-care diagnostic devices. *Lab on a Chip* **13**, 2210 (2013). URL <http://dx.doi.org/10.1039/c3lc50169h>.
- [11] Cate, D. M., Adkins, J. A., Mettakoonpitak, J. & Henry, C. S. Recent developments in paper-based microfluidic devices. *Analytical Chemistry* **87**, 19–41 (2015). URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac503968p>.

- [12] Martinez, A., Phillips, S., Butte, M. & Whitesides, G. Patterned paper as a platform for inexpensive, low-volume, portable bioassays. *Angewandte Chemie* **119**, 1340–1342 (2007). URL <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200603817>.
- [13] Psaltis, D., Quake, S. R. & Yang, C. Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics. *Nature* **442**, 381–386 (2006). URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature05060>.
- [14] Acquaroli, L. N., Urteaga, R., Berli, C. L. A. & Koropecki, R. R. Capillary filling in nanostructured porous silicon. *Langmuir* **27**, 2067–2072 (2011). URL <http://dx.doi.org/10.1021/la104502u>.
- [15] Urteaga, R. *et al.* Optofluidic characterization of nanoporous membranes. *Langmuir* **29**, 2784–2789 (2013). URL <http://dx.doi.org/10.1021/la304869y>.
- [16] Uchic, M. D., Holzer, L., Inkson, B. J., Principe, E. L. & Munroe, P. Three-dimensional microstructural characterization using focused ion beam tomography. *MRS Bulletin* **32**, 408–416 (2007). URL <https://doi.org/10.1557%2Fmrs2007.64>.
- [17] Bruus, H. *Theoretical Microfluidics*. Oxford Master Series in Physics (OUP Oxford, 2008). URL <https://books.google.com.ar/books?id=FZz3j46Fq2sC>.
- [18] REYSSAT, M., COURBIN, L., REYSSAT, E. & STONE, H. A. Imbibition in geometries with axial variations. *Journal of Fluid Mechanics* **615**, 335 (2008). URL <http://dx.doi.org/10.1017/s0022112008003996>.
- [19] Rideal, E. K. CVIII. on the flow of liquids under capillary pressure. *Philosophical Magazine Series 6* **44**, 1152–1159 (1922). URL <http://dx.doi.org/10.1080/14786441008634082>.
- [20] Bird, R., Stewart, W. & Lightfoot, E. *Transport Phenomena*. Wiley International edition (Wiley, 2007). URL <https://books.google.com.ar/books?id=L5FnN1IaGfcC>.
- [21] Mortensen, N. A., Okkels, F. & Bruus, H. Reexamination of hagen-poiseuille flow: Shape dependence of the hydraulic resistance in microchannels. *Physical Review E* **71** (2005). URL <http://dx.doi.org/10.1103/physreve.71.057301>.
- [22] Ichikawa, N., Hosokawa, K. & Maeda, R. Interface motion of capillary-driven flow in rectangular microchannel. *Journal of Colloid and Interface Science* **280**, 155–164 (2004). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.017>.
- [23] Dong, M. & Chatzis, I. The imbibition and flow of a wetting liquid along the corners of a square capillary tube. *Journal of Colloid and Interface Science* **172**, 278–288 (1995). URL <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1995.1253>.
- [24] PONOMARENKO, A., QUÉRÉ, D. & CLANET, C. A universal law for capillary rise in corners. *Journal of Fluid Mechanics* **666**, 146–154 (2011). URL <http://dx.doi.org/10.1017/s0022112010005276>.

- [25] Waghmare, P. R. & Mitra, S. K. A comprehensive theoretical model of capillary transport in rectangular microchannels. *Microfluidics and Nanofluidics* **12**, 53–63 (2011). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-011-0848-8>.
- [26] Zhu, Y. & Petkovic-Duran, K. Capillary flow in microchannels. *Microfluidics and Nanofluidics* **8**, 275–282 (2009). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-009-0516-4>.
- [27] Ouali, F. F. *et al.* Wetting considerations in capillary rise and imbibition in closed square tubes and open rectangular cross-section channels. *Microfluidics and Nanofluidics* **15**, 309–326 (2013). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-013-1145-5>.
- [28] Weislogel, M. M. Compound capillary rise. *Journal of Fluid Mechanics* **709**, 622–647 (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1017/jfm.2012.357>.
- [29] Yang, D., Krasowska, M., Priest, C., Popescu, M. N. & Ralston, J. Dynamics of capillary-driven flow in open microchannels. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 18761–18769 (2011). URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp2065826>.
- [30] Mann, J. A., Romero, L., Rye, R. R. & Yost, F. G. Flow of simple liquids down narrow ssV grooves. *Physical Review E* **52**, 3967–3972 (1995). URL <http://dx.doi.org/10.1103/physreve.52.3967>.
- [31] Tian, J., Kannangara, D., Li, X. & Shen, W. Capillary driven low-cost v-groove microfluidic device with high sample transport efficiency. *Lab on a Chip* **10**, 2258 (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1039/c003728a>.
- [32] Berthier, J. *et al.* Spontaneous capillary flow in curved, open microchannels. *Microfluidics and Nanofluidics* **20** (2016). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-016-1766-6>.
- [33] Berthier, J., Gosselin, D. & Berthier, E. A generalization of the lucas–washburn–rideal law to composite microchannels of arbitrary cross section. *Microfluidics and Nanofluidics* **19**, 497–507 (2015). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-014-1519-3>.
- [34] McLean, D. A. Viscous resistance in capillaries of non-uniform radius. *Physics* **4**, 279 (1933). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1745193>.
- [35] Liou, W. W., Peng, Y. & Parker, P. E. Analytical modeling of capillary flow in tubes of nonuniform cross section. *Journal of Colloid and Interface Science* **333**, 389–399 (2009). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.038>.
- [36] Bosanquet, C. LV. on the flow of liquids into capillary tubes. *Philosophical Magazine Series 6* **45**, 525–531 (1923). URL <http://dx.doi.org/10.1080/14786442308634144>.
- [37] Quéré, D. Inertial capillarity. *Europhysics Letters (EPL)* **39**, 533–538 (1997). URL <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i1997-00389-2>.

- [38] Stange, M., Dreyer, M. E. & Rath, H. J. Capillary driven flow in circular cylindrical tubes. *Physics of Fluids* **15**, 2587–2601 (2003). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1596913>.
- [39] Siebold, A., Nardin, M., Schultz, J., Walliser, A. & Oppliger, M. Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **161**, 81–87 (2000). URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00327-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00327-1).
- [40] Popescu, M. N., Ralston, J. & Sedev, R. Capillary rise with velocity-dependent dynamic contact angle. *Langmuir* **24**, 12710–12716 (2008). URL <http://dx.doi.org/10.1021/la801753t>.
- [41] Cupelli, C. *et al.* Dynamic capillary wetting studied with dissipative particle dynamics. *New Journal of Physics* **10**, 043009 (2008). URL <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/10/4/043009>.
- [42] Ruoff, A. L., Prince, D. L., Giddings, J. C. & Stewart, G. H. The diffusion analogy for solvent flow in paper. *Kolloid-Zeitschrift* **166**, 144–151 (1959). URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf01681187>.
- [43] Pedrotti, F., Pedrotti, L. & Pedrotti, L. *Introduction to Optics* (Pearson Prentice Hall, 2007). URL <https://books.google.com.ar/books?id=f1c0QgAACAAJ>.
- [44] Theiß, W. Optical properties of porous silicon. *Surface Science Reports* **29**, 91–192 (1997). URL <https://doi.org/10.1016%2Fs0167-5729%2896%2900012-x>.
- [45] Urteaga, R. & Berli, C. L. A. Nanoporous anodic alumina for optofluidic applications. In *Nanoporous Alumina*, 249–269 (Springer Nature, 2015). URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-20334-8_8.
- [46] Masuda, H. & Fukuda, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science* **268**, 1466–1468 (1995). URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>.
- [47] Jani, A. M. M., Losic, D. & Voelcker, N. H. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Progress in Materials Science* **58**, 636–704 (2013). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.01.002>.
- [48] Jessensky, O., Müller, F. & Gösele, U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters* **72**, 1173 (1998). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.121004>.
- [49] Elizalde, E., Urteaga, R., Koropecki, R. R. & Berli, C. L. A. Inverse problem of capillary filling. *Physical Review Letters* **112** (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.112.134502>.

- [50] Erickson, D., Li, D. & Park, C. Numerical simulations of capillary-driven flows in nonuniform cross-sectional capillaries. *Journal of Colloid and Interface Science* **250**, 422–430 (2002). URL <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2002.8361>.
- [51] Zimmermann, M., Schmid, H., Hunziker, P. & Delamarche, E. Capillary pumps for autonomous capillary systems. *Lab Chip* **7**, 119–125 (2007). URL <http://dx.doi.org/10.1039/b609813d>.
- [52] Gruener, S. & Huber, P. Spontaneous imbibition dynamics of non-alkane in nanopores: Evidence of meniscus freezing and monolayer sticking. *Physical Review Letters* **103** (2009). URL <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.103.174501>.
- [53] Gruener, S. *et al.* Anomalous front broadening during spontaneous imbibition in a matrix with elongated pores. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 10245–10250 (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1119352109>.
- [54] Grzelakowski, C. *et al.* On the influence of pore structure on the free-imbibition of sessile drops into nanoporous substrates. *Langmuir* **25**, 5855–5860 (2009). URL <http://dx.doi.org/10.1021/la803465u>.
- [55] Burden, R. & Faires, J. *Numerical Analysis*. Available Titles CengageNOW Series (Cengage Learning, 2004). URL <https://books.google.com.ar/books?id=wmcL0y2avuUC>.
- [56] Press, W. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, 2007). URL <https://books.google.com.ar/books?id=1aA0dzK3FegC>.
- [57] Kumeria, T., Santos, A. & Losic, D. Nanoporous anodic alumina platforms: Engineered surface chemistry and structure for optical sensing applications. *Sensors* **14**, 11878–11918 (2014). URL <https://doi.org/10.3390%2Fs140711878>.
- [58] Rahman, M. *et al.* Effect of the anodization voltage on the pore-widening rate of nanoporous anodic alumina. *Nanoscale Research Letters* **7**, 474 (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276x-7-474>.
- [59] Eckstein, C., Xifré-Pérez, E., i Batalla, M. P., Ferré-Borrull, J. & Marsal, L. F. Optical monitoring of the capillary filling dynamics variation in nanoporous anodic alumina toward sensing applications. *Langmuir* **32**, 10467–10472 (2016). URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02459>.
- [60] Gálca, A. C. *et al.* Structural and optical characterization of porous anodic aluminum oxide. *Journal of Applied Physics* **94**, 4296 (2003). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1604951>.
- [61] Han, C. Y., Willing, G. A., Xiao, Z. & Wang, H. H. Control of the anodic aluminum oxide barrier layer opening process by wet chemical etching. *Langmuir* **23**, 1564–1568 (2007). URL <http://dx.doi.org/10.1021/la060190c>.

- [62] Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R. B. & Gösele, U. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule. *Nano Letters* **2**, 677–680 (2002). URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl025537k>.
- [63] Xu, W., Chen, H., Zheng, M., Ding, G. & Shen, W. Optical transmission spectra of ordered porous alumina membranes with different thicknesses and porosities. *Optical Materials* **28**, 1160–1165 (2006). URL <https://doi.org/10.1016%2Fj.optmat.2005.07.003>.
- [64] Santos, A., Vojkuvka, L., Pallarés, J., Ferré-Borrull, J. & Marsal, L. In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **632**, 139–142 (2009). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.04.008>.
- [65] Lillo, M. & Losic, D. Pore opening detection for controlled dissolution of barrier oxide layer and fabrication of nanoporous alumina with through-hole morphology. *Journal of Membrane Science* **327**, 11–17 (2009). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.033>.
- [66] Han, H. *et al.* In Situ Determination of the pore opening point during wet-chemical etching of the barrier layer of porous anodic aluminum oxide: Nonuniform impurity distribution in anodic oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**, 3441–3448 (2013). URL <http://dx.doi.org/10.1021/am400520d>.
- [67] Cui, J. *et al.* A facile and efficient approach for pore-opening detection of anodic aluminum oxide membranes. *Applied Surface Science* **258**, 5305–5311 (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.099>.
- [68] Elizalde, E., Urteaga, R. & Berli, C. L. A. Rational design of capillary-driven flows for paper-based microfluidics. *Lab Chip* **15**, 2173–2180 (2015). URL <http://dx.doi.org/10.1039/c4lc01487a>.
- [69] Li, X., Ballerini, D. R. & Shen, W. A perspective on paper-based microfluidics: Current status and future trends. *Biomicrofluidics* **6**, 011301 (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3687398>.
- [70] Coltro, W. K. T., Cheng, C.-M., Carrilho, E. & de Jesus, D. P. Recent advances in low-cost microfluidic platforms for diagnostic applications. *ELECTROPHORESIS* **35**, 2309–2324 (2014). URL <https://doi.org/10.1002%2Felps.201400006>.
- [71] Mace, C. R. & Deraney, R. N. Manufacturing prototypes for paper-based diagnostic devices. *Microfluidics and Nanofluidics* **16**, 801–809 (2013). URL <https://doi.org/10.1007%2Fs10404-013-1314-6>.
- [72] Kim, S.-J., Paczesny, S., Takayama, S. & Kurabayashi, K. Preprogrammed capillarity to passively control system-level sequential and parallel microfluidic flows. *Lab on a Chip* **13**, 2091 (2013). URL <http://dx.doi.org/10.1039/c3lc50187f>.

- [73] Safavieh, R. & Juncker, D. Capillaries: pre-programmed, self-powered microfluidic circuits built from capillary elements. *Lab on a Chip* **13**, 4180 (2013). URL <https://doi.org/10.1039%2Fc31c50691f>.
- [74] Koo, C. K. W., He, F. & Nugen, S. R. An inkjet-printed electrowetting valve for paper-fluidic sensors. *The Analyst* **138**, 4998 (2013). URL <https://doi.org/10.1039%2Fc3an01114c>.
- [75] Toley, B. J. *et al.* Tunable-delay shunts for paper microfluidic devices. *Analytical Chemistry* **85**, 11545–11552 (2013). URL <https://doi.org/10.1021%2Facs.chem.2b00939>.
- [76] Böhm, A., Carstens, F., Trieb, C., Schabel, S. & Biesalski, M. Engineering microfluidic papers: effect of fiber source and paper sheet properties on capillary-driven fluid flow. *Microfluidics and Nanofluidics* **16**, 789–799 (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-013-1324-4>.
- [77] Evans, E., Gabriel, E. F. M., Coltro, W. K. T. & Garcia, C. D. Rational selection of substrates to improve color intensity and uniformity on microfluidic paper-based analytical devices. *The Analyst* **139**, 2127 (2014). URL <https://doi.org/10.1039%2Fc4an00230j>.
- [78] Lutz, B. *et al.* Dissolvable fluidic time delays for programming multi-step assays in instrument-free paper diagnostics. *Lab on a Chip* **13**, 2840 (2013). URL <http://dx.doi.org/10.1039/c31c50178g>.
- [79] Conrath, M., Fries, N., Zhang, M. & Dreyer, M. E. Radial capillary transport from an infinite reservoir. *Transport in Porous Media* **84**, 109–132 (2009). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11242-009-9488-9>.
- [80] Fu, E., Ramsey, S. A., Kauffman, P., Lutz, B. & Yager, P. Transport in two-dimensional paper networks. *Microfluidics and Nanofluidics* **10**, 29–35 (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-010-0643-y>.
- [81] Mendez, S. *et al.* Imbibition in porous membranes of complex shape: Quasi-stationary flow in thin rectangular segments. *Langmuir* **26**, 1380–1385 (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1021/la902470b>.
- [82] Wang, X., Hagen, J. A. & Papautsky, I. Paper pump for passive and programmable transport. *Biomicrofluidics* **7**, 014107 (2013). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4790819>.
- [83] Shou, D. *et al.* Geometry-induced asymmetric capillary flow. *Langmuir* **30**, 5448–5454 (2014). URL <https://doi.org/10.1021%2F1a500479e>.
- [84] Xiao, J., Stone, H. A. & Attinger, D. Source-like solution for radial imbibition into a homogeneous semi-infinite porous medium. *Langmuir* **28**, 4208–4212 (2012). URL <https://doi.org/10.1021%2F1a204474f>.

- [85] Joung, Y. S., Figliuzzi, B. M. & Buie, C. R. Design of capillary flows with functionally graded porous titanium oxide films fabricated by anodization instability. *Journal of Colloid and Interface Science* **423**, 143–150 (2014). URL <https://doi.org/10.1016%2Fj.jcis.2014.02.032>.
- [86] de Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F. & Quéré, D. *Capillarity and Wetting Phenomena* (Springer Nature, 2004). URL <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-21656-0>.
- [87] Marmur, A. The radial capillary. *Journal of Colloid and Interface Science* **124**, 301–308 (1988). URL <https://doi.org/10.1016%2F0021-9797%2888%2990351-7>.
- [88] van der Wijngaart, W. Capillary pumps with constant flow rate. *Microfluidics and Nanofluidics* (2014). URL <https://doi.org/10.1007%2Fs10404-014-1365-3>.
- [89] Petkovic-Duran, K. & Zhu, Y. Capillary flow in microfluidic hele-shaw cells. In Juodkakis, S. & Gu, M. (eds.) *Smart Nano-Micro Materials and Devices* (SPIE-Intl Soc Optical Eng, 2011). URL <https://doi.org/10.1117%2F12.903213>.
- [90] Esquivel, J. P., Campo, F. J. D., de la Fuente, J. L. G., Rojas, S. & Sabaté, N. Microfluidic fuel cells on paper: meeting the power needs of next generation lateral flow devices. *Energy & Environmental Science* **7**, 1744 (2014). URL <https://doi.org/10.1039%2Fc3ee44044c>.
- [91] Elizalde, E., Urteaga, R. & Berli, C. L. A. Precise capillary flow for paper-based viscometry. *Microfluidics and Nanofluidics* **20** (2016). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-016-1800-8>.
- [92] Connelly, J. T., Rolland, J. P. & Whitesides, G. M. “paper machine” for molecular diagnostics. *Analytical Chemistry* **87**, 7595–7601 (2015). URL <https://doi.org/10.1021%2Facs.analchem.5b00411>.
- [93] Noh, H. & Phillips, S. T. Metering the capillary-driven flow of fluids in paper-based microfluidic devices. *Analytical Chemistry* **82**, 4181–4187 (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac100431y>.
- [94] Noh, H. & Phillips, S. T. Fluidic timers for time-dependent, point-of-care assays on paper. *Analytical Chemistry* **82**, 8071–8078 (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac1005537>.
- [95] Lewis, G. G., Robbins, J. S. & Phillips, S. T. Point-of-care assay platform for quantifying active enzymes to femtomolar levels using measurements of time as the readout. *Analytical Chemistry* **85**, 10432–10439 (2013). URL <https://doi.org/10.1021%2Fac402415v>.
- [96] Cate, D. M., Dungchai, W., Cunningham, J. C., Volckens, J. & Henry, C. S. Simple, distance-based measurement for paper analytical devices. *Lab on a Chip* **13**, 2397 (2013). URL <http://dx.doi.org/10.1039/c3lc50072a>.

- [97] Songok, J. & Toivakka, M. Controlling capillary-driven surface flow on a paper-based microfluidic channel. *Microfluidics and Nanofluidics* **20** (2016). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-016-1726-1>.
- [98] Jahanshahi-Anbuhi, S. *et al.* Paper-based microfluidics with an erodible polymeric bridge giving controlled release and timed flow shutoff. *Lab Chip* **14**, 229–236 (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1039/c3lc50762a>.
- [99] Li, H., Han, D., Pauletti, G. M. & Steckl, A. J. Blood coagulation screening using a paper-based microfluidic lateral flow device. *Lab Chip* **14**, 4035–4041 (2014). URL <https://doi.org/10.1039%2Fc41c00716f>.
- [100] Berli, C. L. A. & Urteaga, R. Asymmetric capillary filling of non-newtonian power law fluids. *Microfluidics and Nanofluidics* **17**, 1079–1084 (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-014-1388-9>.
- [101] Shou, D. & Fan, J. The fastest capillary penetration of power-law fluids. *Chemical Engineering Science* **137**, 583–589 (2015). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.009>.
- [102] Liu, Z., Hu, J., Zhao, Y., Qu, Z. & Xu, F. Experimental and numerical studies on liquid wicking into filter papers for paper-based diagnostics. *Applied Thermal Engineering* **88**, 280–287 (2015). URL <https://doi.org/10.1016%2Fj.applthermaleng.2014.09.057>.
- [103] Masoodi, R. & Pillai, K. M. Darcy's law-based model for wicking in paper-like swelling porous media. *AIChE journal* **56**, 2257–2267 (2010).
- [104] Songok, J., Salminen, P. & Toivakka, M. Temperature effects on dynamic water absorption into paper. *Journal of Colloid and Interface Science* **418**, 373–377 (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.017>.
- [105] Cai, J., Yu, B., Zou, M. & Luo, L. Fractal characterization of spontaneous co-current imbibition in porous media. *Energy & Fuels* **24**, 1860–1867 (2010). URL <https://doi.org/10.1021%2Fef901413p>.
- [106] Hong, S. & Kim, W. Dynamics of water imbibition through paper channels with wax boundaries. *Microfluidics and Nanofluidics* **19**, 845–853 (2015). URL <https://doi.org/10.1007%2Fs10404-015-1611-3>.
- [107] Alava, M., Dubé, M. & Rost, M. Imbibition in disordered media. *Advances in Physics* **53**, 83–175 (2004). URL <https://doi.org/10.1080%2F00018730410001687363>.
- [108] Ashari, A., Bucher, T., Tafreshi, H. V., Tahir, M. & Rahman, M. Modeling fluid spread in thin fibrous sheets: Effects of fiber orientation. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **53**, 1750–1758 (2010). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.01.015>.

- [109] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. & Flannery, B. P. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, New York, 2007), 3 edn.
- [110] Swindells, J. F., Snyder, C. F., Hardy, R. C. & Golden, P. E. Viscosities of sucrose solutions at various temperatures: Tables of recalculated values. Tech. Rep., National Bureau of Standards (1958).
- [111] Fassenden, R. W. *The viscosity and surface tension of dispersions of sucrose, lactose, skim milk powder, and butterfat* (1928). URL <http://scholarworks.umass.edu/theses/1503/>.
- [112] Srivastava, N. & Burns, M. A. Analysis of non-newtonian liquids using a microfluidic capillary viscometer. *Analytical Chemistry* **78**, 1690–1696 (2006). URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac0518046>.
- [113] Girardo, S., Cingolani, R. & Pisignano, D. Microfluidic rheology of non-newtonian liquids. *Analytical Chemistry* **79**, 5856–5861 (2007). URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac062405t>.
- [114] Morhell, N. & Pastoriza, H. Power law fluid viscometry through capillary filling in a closed microchannel. *Sensors and Actuators B: Chemical* **227**, 24–28 (2016). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.033>.
- [115] Digilov, R. M. Capillary rise of a non-newtonian power law liquid: Impact of the fluid rheology and dynamic contact angle. *Langmuir* **24**, 13663–13667 (2008). URL <http://dx.doi.org/10.1021/la801807j>.
- [116] Cito, S. *et al.* Visualization and measurement of capillary-driven blood flow using spectral domain optical coherence tomography. *Microfluidics and Nanofluidics* **13**, 227–237 (2012). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-012-0950-6>.
- [117] Christopher, R. H. & Middleman, S. Power-law flow through a packed tube. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **4**, 422–426 (1965). URL <http://dx.doi.org/10.1021/i160016a011>.
- [118] Shah, C. B. & Yortsos, Y. C. Aspects of flow of power-law fluids in porous media. *AIChE Journal* **41**, 1099–1112 (1995). URL <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690410506>.
- [119] Balhoff, M. T. & Thompson, K. E. A macroscopic model for shear-thinning flow in packed beds based on network modeling. *Chemical Engineering Science* **61**, 698–719 (2006). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.030>.
- [120] Galindo-Rosales, F. J. *et al.* Microfluidic systems for the analysis of viscoelastic fluid flow phenomena in porous media. *Microfluidics and Nanofluidics* **12**, 485–498 (2011). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10404-011-0890-6>.

- [121] Gupta, S., Wang, W. S. & Vanapalli, S. A. Microfluidic viscometers for shear rheology of complex fluids and biofluids. *Biomicrofluidics* **10**, 043402 (2016). URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4955123>.
- [122] News notes. *The Chemist's Section of the Cotton Oil Press* **6**, 33–33 (1923). URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf03040220>.
- [123] Ostwald, W. Ueber die geschwindigkeitsfunktion der viskosität disperser systeme. i. *Kolloid-Zeitschrift* **36**, 99–117 (1925). URL <http://dx.doi.org/10.1007/bf01431449>.
- [124] Sorbie, K., Clifford, P. & Jones, E. The rheology of pseudoplastic fluids in porous media using network modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* **130**, 508–534 (1989). URL [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90128-8](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(89)90128-8).
- [125] Benchabane, A. & Bekkour, K. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science* **286**, 1173–1180 (2008). URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-008-1882-2>.
- [126] Fujita, H. On the distribution of liquid ascending in a filter paper. *The Journal of Physical Chemistry* **56**, 625–629 (1952). URL <https://doi.org/10.1021/2Fj150497a015>.
- [127] Williams, R. The capillary without walls. *Journal of Colloid and Interface Science* **79**, 287–288 (1981). URL [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90074-6).
- [128] Roberts, R., Senden, T., Knackstedt, M. & Lyne, M. Spreading of aqueous liquids in unsized papers is by film flow. *Journal of pulp and paper science* **29**, 123–131 (2003).
- [129] Bico, J. & Quéré, D. Precursors of impregnation. *Europhysics Letters (EPL)* **61**, 348–353 (2003). URL <https://doi.org/10.1209/02Fep1/2Fi2003-00196-9>.
- [130] Danino, D. & Marmur, A. Radial capillary penetration into paper: Limited and unlimited liquid reservoirs. *Journal of Colloid and Interface Science* **166**, 245–250 (1994). URL <https://doi.org/10.1006/2Fjcis.1994.1290>.
- [131] Benner, E. M. & Petsev, D. N. Potential flow in the presence of a sudden expansion: Application to capillary driven transport in porous media. *Physical Review E* **87** (2013). URL <https://doi.org/10.1103/2Fphysreve.87.033008>.