

## UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN

## ESCUELA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

### Plataformas Nanofluídicas "a Cielo Abierto" basadas en Películas Mesoporosas

"Open Pit" Nanofluidic Platforms based on Mesoporous Films

Trabajo de Tesis para optar por el título de:

Doctor en Ciencias Aplicadas y de la Ingeniería

Por:

Lic. Magalí Mercuri

Director de Tesis: Dr. Martín G. Bellino Co-Director de Tesis: Dr. Claudio L. A. Berli

Lugar de Trabajo: Departamento de Micro y Nanotecnología – Centro Atómico Constituyentes – Comisión Nacional de Energía Atómica

-Septiembre 2018-

La manipulación de fluidos en la micro y nanoescala es de enorme interés para aplicaciones en diversas áreas. En particular, en esta Tesis se realizó un novedoso enfoque a "cielo abierto" que consiste en aprovechar la imbibición espontánea en películas delgadas mesoporosas para utilizarlas como plataformas inteligentes en dispositivos nanofluídicos versátiles.

En el Capítulo 1 se introducen conceptos sobre nanomateriales porosos y aspectos fundamentales del comportamiento de los fluidos en la micro y nanoescala. En este contexto, se presentan los principales desafíos ligados al estudio de la fluidodinámica en películas mesoporosas y a la búsqueda de capacidades que orienten el desarrollo hacia plataformas nanofluídicas para diversas aplicaciones.

En el Capítulo 2 se aborda una caracterización estructural y nanofluídica de las matrices y se elabora un modelo teórico que describe la dinámica de imbibición a partir de la acción conjunta de la capilaridad y la evaporación. A partir de este modelo, se logró vincular la mesoestructura con los parámetros nanofluídicos del sistema.

En el Capítulo 3, se demuestra que la plataforma es capaz de localizar reacciones químicas cuando se conectan reactivos nanofluídicamente a través de las matrices. Estos resultados muestran la posibilidad de emplear las plataformas para la síntesis controlada de nanomateriales y la detección semicuantitativa de analitos.

El Capítulo 4 comprende el desarrollo de un método que permite manipular fluidos en las películas mesoporosas, logrando un control espacio-temporal del movimiento de imbibición dentro de las matrices. Mediante una actuación termoeléctrica, se logra modular la conexión entre fluidos y transportar especies de manera controlada dentro de la matriz.

Finalmente, en el Capítulo 5 se integra la microfluídica en papel con las plataformas nanofluídicas para ampliar las capacidades del sistema, logrando moldear los frentes de imbibición, configurar espacialmente reacciones químicas de acuerdo a la geometría del papel y generar una distribución gradual de especies químicas dentro de las películas mesoporosas.

En resumen, se desarrolló una plataforma nanofluídica versátil basada en un modo de operación sencillo y autónomo. El enfoque a "cielo abierto" permitió estudiar novedosos aspectos de la dinámica de fluidos en sistemas nanoscópicos, lograr la manipulación precisa de pequeños volúmenes y moldear espacialmente reacciones químicas. Estos resultados contribuyen al desarrollo de dispositivos nanofluídicos híbridos de bajo costo con potenciales aplicaciones en áreas tecnológicas diversas.

**Palabras clave**: nanofluídica – películas mesoporosas – química localizada – imbibición capilar – nanodispositivos

Micro and nanoscale fluid manipulation is of great interest for multiple applications in diverse fields. In particular, this Thesis was based on a novel "open pit" approach that consists on exploiting spontaneous imbibition in mesoporous thin films to develop intelligent platforms for versatile nanofluidic devices.

Chapter 1 provides an introduction to nanoporous materials and conceptual basis of fluids behavior at micro and nanoscale. In this context, most significant challenges regarding fluid dynamics in mesoporous films are presented. Besides, the pursuit of novel capabilities to guide the development towards nanofluidic platforms for vary applications is presented as one of the main objectives.

Chapter 2 addresses structural and nanofluidic characterization of the porous matrixes. Here, a theoretical model that describes the filling dynamics based on capillarity and evaporation phenomena is presented. From this model, nanofluidic parameters of the system were correlated with the mesostructure characteristics.

Chapter 3 demonstrates the capability of the platform to localize chemical reactions when reactants are nanofluidically connected through mesoporous matrix. These results show that controlled synthesis of nanomaterials and semicuantitave analyses can be performed on these nanofluidic platforms.

Chapter 4 presents a novel method to manipulate fluids in mesoporous films, achieving a precise control on the fluid imbibition in time and space. Thermoelectric actuation regulates the connection between fluids and allows the transport of chemical species inside the porous matrix in a well-controlled manner.

Finally, Chapter 5 addresses the integration between paper-based microfluidics and the nanofluidic platform in order to enlarge the capabilities of the system. Thus, the hybrid platform allows molded imbibition fronts, spatial configuration of chemical reactions according to the paper geometry and gradual distribution of chemical species inside mesoporous matrix.

In summary, versatile and autonomous nanofluidic platform with a simple mode of operation was developed. The "open pit" approach allows the study of novel phenomena of fluid dynamics in nanoscopic systems, the precise manipulation of small volumes inside the nanoporous matrix and geometrically localized chemical reactions. These results contribute to the development of low cost nanofluidic hybrid devices with potential applications in diverse technological areas.

<u>Keywords</u>: nanofluidics – mesoporous films – localized chemistry – capillary imbibition – nanodevices

#### Gracias...

...a la CNEA, por otorgarme una Beca Doctoral y en especial al Departamento de Micro y Nanotecnología por brindarme un espacio de trabajo acorde para desarrollar la tesis.

...a la UNSAM, por darme la oportunidad de crecer profesionalmente en el contexto de esta carrera de Doctorado.

...a Exactas-UBA, porque reconocí su valiosa impronta en numerosas circunstancias durante estos cuatro años.

...a Claudio y a Martín, por sobrarles ideas, optimismo, compromiso y sobre todo pasión y entusiasmo a lo largo de toda esta <del>novela dramática</del> tesis.

...a mi familia, por acompañar incondicionalmente cada una de las etapas desde que empecé con e*sto* y por esforzarse en entender de qué se trata.

...a Em, por haber tenido más confianza en mí que la tengo yo misma.

...a la monada toda, por la compañía diaria y los momentos graciosos durante el Doc. Y por esas ayudas en las pequeñas (y a veces no tanto) cotidianeidades de lo experimental. Pero un gracias especial para Andrés, quien siempre tiene gracias especiales.

...a quienes no ayudaron tanto, porque eso también fue parte del aprendizaje.

Y por último y no menos importante, gracias a "el señor" por haber pasado siempre (sólo para entendidos).

"I much prefer the sharpest criticism of a single intelligent man to the thoughtless approval of the masses"

-Johannes Kepler-

A mis abuelos.

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1: Introducción1
1. Materiales Nanoestructurados: Origen, Clasificación y Propiedades
2. Tipos de Materiales Porosos: Nanoporosidad Funcional 4
2.1. Síntesis y Procesamiento de Películas Delgadas Mesoporosas
2.1.1. Síntesis sol-gel
2.1.2. Autoensamblado supramolecular9
3. Dinámica de Imbibición en Medios Porosos11
4. Hacia el desarrollo de Dispositivos Micro/Nanofluídicos simples13
5. Desafíos de la Tesis14
6. Referencias
CAPÍTULO 2: Dinámica de Imbibición Capilar en Películas Mesoporosas
1. Síntesis y Caracterización Estructural de las Películas Delgadas Mesoporosas
1.1. Síntesis de las Películas Delgadas Mesoporosas23
1.2. Caracterización Estructural de las Películas Delgadas Mesoporosas
1.2.1. Mesoestructuras de Titania de tipo Esponja (MTE) y de tipo Canales (MTC)26
1.2.1.1. Dimensiones críticas de las matrices a partir de Elipsoporosimetría Ambiental 26
1.2.1.2. Morfología a partir de Microscopía Electrónica
1.2.2. Mesoestructuras de Sílice de tipo Canales (MSC) y de tipo Huella digital (MSH) 29
1.2.2.1. Dimensiones críticas de las matrices a partir de Elipsoporosimetría Ambiental 29
1.2.2.2. Morfología a partir de Microscopía Electrónica
2. Caracterización Nanofluídica de las Películas Delgadas Mesoporosas
2.1. Infiltración capilar en Películas Delgadas Mesoporosas
2.2. Hacia un Modelo Teórico de la Dinámica de Imbibición: Capilaridad vs Evaporación 34
2.2.1. Aplicación a las Mesoestructuras de Titania y Sílice
2.2.2. Comportamiento de Imbibición en las Mesoestructuras de Sílice tipo Huella digital (MSH): Oscilaciones Espontáneas40
2.3. Correlación entre la Infiltración Capilar y las Dimensiones características de la Matriz Porosa
2.3.1. Modelo de Tubos Periódicamente Constrictos (TPC)43
2.3.2. Validación Universal del Modelo en Películas Mesoporosas de tipo TPC45
3. Conclusiones
4. Referencias

CAPÍTULO 3: Una Herramienta Nanofluídica <i>a cielo abiert</i> o: Química Localizada asistida por Películas Mesoporosas	2
1. Soluciones Acuosas como Recurso para Incrementar la Imbibición Espontánea 5	4
2. Dinámica de Imbibición de Diferentes Soluciones Acuosas en las Películas Mesoporosas5	5
3. Interacción Nanofluídica "a cielo abierto" mediada por Películas Mesoporosas 5	8
3.1. Reacciones Químicas Localizadas en las Plataformas Nanofluídicas5	9
3.1.1. Química localizada extendida6	3
3.2. Localización de Reacciones Químicas en Patrones de Bandas de Precipitación 6	5
4. Conclusiones	8
5. Referencias	0
CAPÍTULO 4: Películas Mesoporosas para Manipulación de Fluidos	3
1. Concepto de Manipulación de la Dinámica de Imbibición7	5
2. Montaje Experimental para Control Termoeléctrico7	6
3. Actuación Termoeléctrica sobre el Desplazamiento del Fluido7	7
3.1. Control de la Imbibición Espontánea7	7
3.2. Ciclado de la Posición del Frente de Imbibición8	0
3.3. Switch on/off de la Conexión Nanofluídica a través de la Matriz Porosa	3
3.4. Transporte de Iones Mediado por Actuación Termoeléctrica	7
3.5. Filtración de Especies Químicas9	0
3.6. Discusión de Resultados: Predicciones del Modelo de imbibición frente a los cambios d Temperatura9	e 2
4. Conclusiones	4
5. Referencias	7 9
1. En búsqueda del Moldeado de los Frentes de Imbibición	1
2. Desarrollo de un Sistema Híbrido Micro/Nanofluídico integrando Papel con Películas Mesoporosas	2
3. Capacidades adquiridas por la Plataforma Híbrida10	3
3.1. Moldeado Geométrico de los Frentes de Imbibición10	3
3.2. Configuración Espacial de Reacciones Químicas Localizadas en las Plataforma Nanofluídicas	s 4
4. Manipulación Termoeléctrica de los Fluidos en la Plataforma Híbrida 10	7
5. Acoplamiento de la Microfluídica en Papel a la Plataforma Nanofluídica: Distribución gradual de Especies Químicas	9
5.1. Circuito Microfluídico en Papel para generar Gradientes de Concentración	0

5.2. Generación de un Gradiente de pH en las Plataformas Híbridas Micro/Nanoflu	ıídicas . 111
6. Conclusiones	114
7. Referencias	115
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO	118
1. Conclusiones Generales	119
2. Discusiones y Perspectivas a Futuro	120
2.1. Actuales Desarrollos derivados de la Tesis	120
2.2. Nuevos Desafíos sobre la Plataforma Nanofluídica	121
2.2.1. Resultados preliminares	121
2.2.2. Derepartives a Future, posibles deservalles, enligesignes y nueves funs	ionalidades
2.2.2. Perspectivas a Puturo, posibles desarrollos, aplicaciones y nuevas func	
3. Referencias	
3. Referencias	123 <b>125</b>
<ul> <li>3. Referencias</li> <li>Listado de Publicaciones y Patentes derivadas de la Tesis.</li> </ul>	
2.2.2. Perspectivas a Puturo: posibles desarrollos, aplicaciones y nuevas func         3. Referencias         Listado de Publicaciones y Patentes derivadas de la Tesis	123 125 127
2.2.2. Perspectivas a Puturo: posibles desarrollos, aplicaciones y nuevas func 3. Referencias Listado de Publicaciones y Patentes derivadas de la Tesis Listado de Participaciones en Congresos Nacionales e Internacionales.	
2.2.2. Perspectivas a Puturo: posibles desarrollos, aplicaciones y nuevas func 3. Referencias Listado de Publicaciones y Patentes derivadas de la Tesis Listado de Participaciones en Congresos Nacionales e Internacionales.	
<ul> <li>2.2.2. Perspectivas a Puturo: posibles desarrollos, aplicaciones y nuevas func</li> <li>3. Referencias</li> <li>Listado de Publicaciones y Patentes derivadas de la Tesis</li> <li>Listado de Participaciones en Congresos Nacionales e Internacionales.</li> <li>APÉNDICE A: Elipsoporosimetría Ambiental</li> </ul>	
<ul> <li>2.2.2. Perspectivas a Puturo: posibles desarrollos, aplicaciones y nuevas func</li> <li>3. Referencias</li> <li>Listado de Publicaciones y Patentes derivadas de la Tesis</li> <li>Listado de Participaciones en Congresos Nacionales e Internacionales.</li> <li>APÉNDICE A: Elipsoporosimetría Ambiental</li> </ul>	
<ul> <li>2.2.2. Perspectivas a Puturo: posibles desarrollos, aplicaciones y nuevas func</li> <li>3. Referencias</li> <li>Listado de Publicaciones y Patentes derivadas de la Tesis</li> <li>Listado de Participaciones en Congresos Nacionales e Internacionales.</li> <li>APÉNDICE A: Elipsoporosimetría Ambiental</li> <li>APÉNDICE B: Caracterización Eléctrica del Sistema</li> </ul>	
2.2.2. Perspectivas a Puturo. posibles desarrollos, aplicaciones y huevas func 3. Referencias	

# **CAPÍTULO 1**



# Capítulo 1

## Introducción

#### 1. Materiales Nanoestructurados: Origen, Clasificación y Propiedades

Las propiedades de los sólidos dependen de su estructura atómica y composición química, pero en el caso particular de la nanoescala, el tamaño se convierte en un factor decisivo que influye directamente sobre las propiedades del material.<sup>1,2</sup> De hecho, numerosos materiales que eran ampliamente conocidos por sus formas en *bulk*, fueron redescubiertos desde la dimensión nano, con características totalmente distintas.<sup>3–8</sup> Por este motivo, durante las últimas décadas, se han incrementado los esfuerzos de las disciplinas científicas por reducir los tamaños de las estructuras y las dimensiones de los materiales para el desarrollo de novedosas aplicaciones,<sup>9</sup> pasando de la macroescala hacia las escalas micro y nanométricas, con el objetivo de lograr nuevas nanoarquitecturas y nanoestructuras con diseños racionales.

El desarrollo continuo de estos "nuevos materiales" con multifuncionalidades originadas en la nanoescala hace necesario organizar los distintos tipos de materiales nanoestructurados y otorgarles una clasificación adecuada. Una de las primeras clasificaciones fue propuesta por Gleiter en el año 1995. La base principal de esta clasificación son las formas que adoptan las cristalitas de los materiales nanoestructurados y la composición química de las mismas.<sup>10</sup> De acuerdo a esta clasificación, los materiales nanoestructurados cristalinos pueden categorizarse básicamente en tres grupos según la forma en que se presenten las cristalitas: capas, varillas o con crecimiento equiaxial (el crecimiento es igual en todas las direcciones) y a su vez agruparse en familias según la composición guímica de los granos. Sin embargo, actualmente esta clasificación resulta insuficiente para algunas áreas de la nanociencia, porque no considera estructuras nanométricas como fullerenos o nanotubos. Por lo tanto, otros autores<sup>11</sup> propusieron organizar los materiales de acuerdo a la dimensionalidad (D) de los mismos, denotando la diferencia que existe entre categorizar materiales nanoestructurados y las nanoestructuras en sí mismas. Formalmente, una nanoestructura se define como un ordenamiento que presenta al menos una dimensión menor a 100nm.<sup>12</sup> A partir de esta última propuesta surge una clasificación que cataloga actualmente las nanoestructuras en cuatro tipos: 0D, 1D, 2D y 3D. Elementos como partículas, clusters, esferas huecas, quantum dots, entre otros, se engloban dentro de la categoría 0D por tener todas sus dimensiones en la nanoescala (Figura 1.1a).



<u>Figura 1.1</u>: Ejemplos de nanomateriales con distintas dimensionalidades. a) 0D: Nanopartículas de magnetita.<sup>13,A</sup> b) 1D: Nanohilos de ZnO<sup>14,B</sup> c) Multicapas de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> formando cristales fotónicos<sup>15</sup> d) 3D: Cerámico nanoestructurado de óxido de cerio dopado con itrio.<sup>16,C</sup>

Luego, dentro de la clase 1D se incluye a estructuras que presentan una dimensión que no es nanométrica, como los nanotubos, nanohilos y nanorods (Figura 1.1b). La categoría 2D está conformada por estructuras que presentan dos dimensiones fuera de la nanoescala, como nanocapas, nanoláminas, nanopelículas o nanorecubrimientos, entre otras (Figura 1.1c). Finalmente, dentro de la clase 3D se incluye a los materiales *bulk*, cuyas dimensiones exceden los 100nm pero contienen arreglos nanocristalinos u otras estructuras que conforman arreglos característicos en la nanoescala. (Figura 1.1d).<sup>17</sup> Típicamente, estos materiales nanoestructurados son sólidos formados por elementos estructurales cuya dimensión característica es de unos pocos nanómetros.<sup>10</sup>

Básicamente existen dos enfoques a partir de los cuales pueden obtenerse los materiales nanoestructurados: la aproximación de tipo bottom-up y la aproximación top-down. Mediante el bottom-up construyen enfoque se los nanomateriales a partir del ensamblado de moléculas o estructuras más pequeñas que actúan como bloques unitarios para conformar las nanoestructuras. Tal es el caso de las síntesis químicas, por ejemplo para obtener nanopartículas en solución. En cambio, la aproximación top-down se basa en construir micro o nanoestructuras a partir del maquinado de un bloque de material de mayor tamaño. Típicamente, estos procesos están asociados con la industria de semiconductores e incluyen, por ejemplo, а las técnicas



Figura 1.2: Enfoques *top-down* y *bottom-up*. Esquema representativo de las dos alternativas para fabricar materiales nanoestructurados.

litográficas.<sup>18,19</sup> Cabe destacar que los dos enfoques experimentales pueden presentarse combinados en un mismo proceso de fabricación. En la Figura 1.2 se esquematizan comparativamente las dos aproximaciones.

En particular, un material que contiene poros nanométricos se considera un material nanoestructurado más allá de su dimensionalidad. Generalmente, las nanoestructuras porosas ofrecen numerosas versatilidades<sup>20</sup> debido a su elevada relación superficie/volumen y a la posibilidad de poder optimizarlas modificando el tamaño de los poros y la morfología de las redes porosas de acuerdo a las necesidades de las distintas aplicaciones. Además, a partir de este tipo de nanoestructuras se logra un aprovechamiento más eficiente de la nanoescala, dado que aportan una elevada área superficial expuesta para ser funcionalizada o convertirse en soporte de diversas reacciones.<sup>21–23</sup> A su vez, los espacios huecos en estos materiales brindan un entorno donde pueden llevarse a cabo reacciones químicas confinadas con mayores rendimientos. Por este motivo, se hará hincapié en describir estas nanoestructuras para comprender las oportunidades que brindan en distintas áreas de aplicación tecnológica.

#### 2. Tipos de Materiales Porosos: Nanoporosidad Funcional

En general, un material poroso es un sólido que contiene espacios huecos denominados poros. Los poros pueden ser abiertos y estar conectados con el exterior o bien ser cerrados y estar inmersos dentro del material sólido (Figura 1.3).<sup>24</sup>



<u>Figura 1.3:</u> Materiales porosos. Esquematización de los distintos tipos de poros en un material.

En especial, cuando la porosidad se presenta abierta e interconectada, ofrece ventajas considerables porque queda expuesta una gran área específica y el material se vuelve permeable a los fluidos y capaz de interactuar con el medio. Esta característica es de gran interés para áreas científicas y tecnológicas por la versatilidad que ofrece para distintas aplicaciones.

En particular, los materiales nanoporosos son una clase de materiales nanoestructurados que se destacan por ofrecer enormes oportunidades en el campo de la nanotecnología, ya que forman parte de la nueva generación de materiales funcionales

adaptables a aplicaciones en las más diversas áreas, como adsorción,<sup>25</sup> filtración,<sup>26</sup> sensado,<sup>27</sup> catálisis,<sup>23</sup> biomedicina.<sup>28</sup> etc.

En función del tamaño del poro, los materiales nanoporosos se clasifican en microporosos (poros < 2nm), mesoporosos (poros entre 2 y 50nm) y macroporosos (poros > 50nm).<sup>29</sup> En la Figura 1.4 se presentan imágenes representativas de cada una de las nanoestructuras porosas.

# a) microporoso b) mesoporoso c) macroporoso

Figura 1.4: Ejemplos de diferentes tipos de materiales nanoporosos. a) Imagen de HRTEM de la partícula metalorgánica ZIF-8.<sup>30,D</sup> d) Micrografía de SEM de una película delgada mesoporosa de titania. c) Imagen de SEM de una película delgada de titania macroporosa obtenida por separación de fases.<sup>31,E</sup>

Comúnmente, suelen utilizarse diversas aproximaciones de tipo *bottom-up* para llevar a cabo los procesos de síntesis química de estos materiales. No obstante, también puede recurrirse a aproximaciones de tipo *top-down*, como en el caso de la técnica de anodizado electroquímico para fabricar silicio nanoporoso.<sup>32</sup> En líneas generales, a través de las distintas técnicas, los materiales nanoporosos pueden ser procesados como monolitos,<sup>33,34</sup> esferas sólidas,<sup>35</sup> cápsulas<sup>36</sup> o como películas delgadas.<sup>31,37</sup> Las imágenes de la Figura 1.5 ilustran los sistemas nanoporosos más comúnmente utilizados para las distintas aplicaciones en nanociencia.



<u>Figura 1.5</u>: Ejemplos de sistemas porosos nanoestructurados. a) Monolito poroso de metacrilato en un canal microfluídico.<sup>33,F</sup> b) Partícula porosa de tipo MOF (Metal-Organic Framework).<sup>38,G</sup> c) Esferas sólidas mesoporosas.<sup>35,H</sup> d) Cápsulas mesoporosas<sup>36,J</sup> e) Películas delgada de silicio nanoporoso sintetizado por anodizado electroquímico.<sup>39,J</sup>

En particular, cuando los sistemas nanoporosos se basan en películas delgadas, presentan ventajas para el desarrollo de dispositivos, como transparencia, control preciso del espesor, la posibilidad de fabricar capas superpuestas, facilidad para fabricar electrodos sobre las superficies, etc. Más específicamente, las Películas Delgadas Mesoporosas (PDM) han demostrado numerosas capacidades en áreas diversas, como en dispositivos para sensado, óptica y electrónica, así como también en celdas solares y aplicaciones nanobiotecnológicas.<sup>40</sup>

Fundamentalmente, esto es debido a la versatilidad que ofrecen por las características propias de un material delgado y por las ventajas asociadas a la nanoarquitectura porosa. No obstante, las aplicaciones nanofluídicas en este tipo de sistemas, prácticamente no han sido abordadas en el ámbito de la nanociencia. Por este motivo, se hará hincapié en describir exhaustivamente el modo de procesamiento de este tipo de nanoestructuras de PDM para demostrar las potencialidades que ofrecen en el marco de este trabajo de investigación.

#### 2.1. Síntesis y Procesamiento de Películas Delgadas Mesoporosas

Las PDM pueden ser depositadas sobre los sustratos a través de distintos métodos, dentro de los más utilizados se encuentran *dip coating, spin coating y spray coating.* <sup>41</sup> La técnica de *dip coating* consiste en sumergir el sustrato en la solución precursora y retirarlo a una velocidad controlada (Figura 1.6a). El proceso de *spin coating* implica depositar un pequeño volumen de la solución en el centro del sustrato y someterlo a rotación a una alta velocidad para lograr un recubrimiento uniforme (Figura 1.6b). Finalmente, la técnica de *spray coating* consiste en atomizar la solución precursora y lograr el depósito a través de un flujo continuo de pequeñas gotas de solución sobre el sustrato (Figura 1.6c). En la Figura 1.6 se esquematizan las tres técnicas mencionadas que permiten realizar recubrimientos uniformes sobre un sustrato en forma de películas delgadas.



<u>Figura 1.6</u>: Técnicas más comunes para realizar recubrimientos uniformes sobre un sustrato. Se esquematizan los procesos de a) *Dip coating* b) *Spin coating* y c) *Spray coating*.

Una de las características más importantes que se buscan dentro de las estrategias de síntesis de materiales nanoporosos es la capacidad de lograr materiales organizados, de manera que las aplicaciones a partir de estas arquitecturas porosas puedan ser reproducibles y confiables para el desarrollo de materiales y dispositivos inteligentes.<sup>20</sup> Particularmente, en la naturaleza existen numerosos ejemplos donde los sistemas se organizan espontáneamente de manera controlada a partir de ensamblados supramoleculares formando estructuras jerárquicas altamente especializadas, como en el caso de la doble hélice de DNA, membranas plasmáticas, vesículas, complejos enzimáticos y proteicos, entre otros. Además, existen organismos capaces de desarrollar microestructuras complejas a partir de biomineralización, un

proceso de autoensamblado en el que ciertas estructuras orgánicas de superficie constituyen el andamiaje necesario para regular la nucleación y crecimiento de material inorgánico con una morfología determinada.<sup>42–44</sup>

Inspirados en la naturaleza, los objetivos a lo largo de las últimas décadas se han centrado en desarrollar materiales porosos organizados a partir de estrategias basadas en el moldeado molecular y supramolecular de los poros.<sup>45–47</sup> En un sentido amplio, puede definirse al molde como una estructura central alrededor de la cual se desarrolla una red inorgánica que solidifica y forma una matriz, de manera tal que la remoción de ese molde deja una cavidad (poro) cuyas características morfológicas y/o estereoquímicas están estrechamente relacionadas con las de la molécula molde.<sup>48</sup> Una de las tecnologías de síntesis química más utilizada para obtener PDM es la síntesis sol-gel que da lugar al material inorgánico, combinada con un proceso de autoensamblado de moléculas anfipáticas que sirven de moldes para los poros.

#### 2.1.1. Síntesis sol-gel

El proceso sol-gel es una ruta coloidal para sintetizar cerámicas con una etapa intermedia que incluye los estados *sol* y/o *gel*.<sup>49</sup> La química sol-gel permite procesar los materiales de formas variadas, ya sea como fibras, partículas uniformes, películas delgadas, aerogeles y xerogeles.<sup>41</sup> Como puede observarse en la Figura 1.7, el procesamiento sol-gel no se limita a una única ruta, sino que involucra diversos caminos de síntesis de acuerdo al tipo de material que se desee fabricar.



Figura 1.7: Ruta sol-gel. Diversos caminos de síntesis que pueden abordarse mediante la química sol-gel de acuerdo al material que se desee obtener.

Concretamente, la formación de una película delgada de un óxido metálico a partir de la química sol-gel, requiere de una solución inicial (*sol*) que contiene precursores químicos y

evoluciona hacia una matriz o red inorgánica llamada *gel*.<sup>41,50</sup> Más precisamente, un *sol* se define como una suspensión coloidal de partículas en un líquido. Estas partículas son los elementos que conformarán la red tridimensional y se forman, a su vez, a partir de especies inorgánicas, como en el caso de sales (ej.: TiCl<sub>4</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), o metalorgánicas, cuando un metal o metaloide está unido a un ligando orgánico a través de un átomo de oxígeno (ej.: TEOS (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, tetra-etil-orto-silicato).<sup>41</sup> A su vez, un *gel* se define como una red tridimensional no fluídica que se encuentra embebida en una fase líquida. Existen diversos tipos de geles de acuerdo a la unión que presentan las moléculas que lo forman y al tipo de precursor que le da origen.<sup>50</sup> Sin embargo, los precursores más populares dentro de la química sol-gel son los metal-alcóxidos (Ej.: TEOS) que forman parte del grupo de los compuestos metalorgánicos y pueden reaccionar fácilmente con el agua a través de reacciones de hidrólisis (Ecuación 1.1):<sup>41</sup>

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO-Si(OR)_3 + ROH$$
 1.1

Luego, las moléculas parcialmente hidrolizadas producto de la reacción, pueden unirse entre ellas a través de reacciones de condensación, liberando moléculas de agua (Ecuación 1.2):

$$(OR)_3Si-OH + HO-Si(OR)_3 \rightarrow (OR)_3-Si-O-Si(OR)_3 + H_2O$$
 1.2

Así, durante la síntesis sol-gel, las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren repetidamente y se va generando un gran polímero ramificado a partir de las uniones metaloxígeno-metal. De esta manera, se inicia la formación del gel, una estructura continua y tridimensional inmersa en una fase líquida también continua, que alcanza su punto de máximo desarrollo cuando todos los monómeros están comprometidos en uniones covalentes formando la gran molécula polimérica.

Las reacciones de hidrólisis y condensación están afectadas por distintos parámetros, como el tipo de ligando orgánico presente en el precursor, la presencia de catalizadores, la relación molar agua-alcóxido y el tipo de solvente utilizado. Cabe destacar, que tanto las reacciones de hidrólisis como las de condensación, son catalizadas por un ácido o una base, dado que son extremadamente lentas en medio neutro. Asimismo, en este tipo de síntesis química, suelen utilizarse distintos tipos de solventes, algunos próticos (etanol, metanol, etc.) y otros apróticos (dimetilformamida, tetrahidrofurano, etc.).<sup>41</sup> A su vez, hay que considerar que la utilización de solventes capaces de formar puentes de hidrógeno puede provocar una reducción en la actividad catalítica, tanto en medios ácidos como básicos, ya que se favorecería la formación de uniones entre el solvente y los iones  $H_3O^+$  o OH<sup>-</sup> del catalizador, respectivamente. Por otro lado, la relación de concentraciones entre el agua y el precursor tiene influencia directa sobre la hidrólisis, dado que particularmente aquí el agua actúa como reactivo. Cuanto mayor es la relación molar agua:precursor, más se acelera la reacción de hidrólisis.

En particular, cuando se trata de aplicar la química sol-gel para realizar recubrimientos delgados, cabe recordar que estos procesos suceden a medida que se deposita la solución precursora sobre un sustrato mediante alguna de las técnicas de recubrimiento previamente

mencionadas. Durante la síntesis, mientras ocurren las reacciones de hidrólisis y condensación, también ocurre la evaporación del solvente, generándose un efecto de reducción en el gel en formación que comienza a encogerse debido a la salida del solvente, lo cual se conoce como la etapa de *envejecimiento*. Durante este proceso, comienza a organizarse el material inorgánico, que si bien adquiere una determinada mesoestructura, aún se presenta frágil y flexible. Por este motivo, es necesario consolidar y estabilizar la mesoestructura hacia una matriz sólida y rígida. Para ello, se aplican tratamientos térmicos graduales y controlados entre 60 y 150°C que favorecen las reacciones de condensación.<sup>31</sup>

#### 2.1.2. Autoensamblado supramolecular

Como se mencionó anteriormente, la fabricación de PDM a través de la química sol-gel requiere el acople de un proceso de autoensamblado que implica la organización



**Figura 1.8:** Ordenamiento de las micelas. Durante el proceso de autoensamblado, a medida que ocurre la evaporación del solvente, las micelas formadas por las moléculas anfipáticas pueden adoptar distintos ordenamientos espaciales (haxagonales, cúbicos, lamelares). El gráfico representa el diagrama de fases para el surfactante CTAB. Adaptado de Ref. [51].<sup>K</sup>

supramolecular de moléculas anfipáticas que actúan como molde para los poros. A su vez, cuando el proceso de autoensamblado ocurre debido a la evaporación del solvente, se conoce como *autoensamblado inducido por evaporación* (EISA, por sus siglas en inglés).

El proceso de EISA se basa en la organización espontánea de los materiales a través de interacciones no covalentes a medida que se incrementa la tasa de evaporación en el sistema.<sup>51</sup> Típicamente, se recurre a moléculas asimétricas que están predeterminadas para organizarse en arreglos supramoleculares, comúnmente moléculas anfipáticas como surfactantes 0 polímeros compuestos por zonas hidrofílicas e hidrofóbicas. Cuando están en un medio polar y aumenta la tasa de

evaporación del solvente, se incrementa la concentración de estas moléculas anfipáticas y comienzan a interactuar entre ellas, organizándose espacialmente en forma de micelas. Bajo esta configuración espacial las regiones hidrofílicas de las moléculas quedan expuestas y en contacto con el solvente polar y se mantienen las estructuras hidrofóbicas en el interior. La concentración a partir de la cual comienzan a formarse las micelas se conoce como

Concentración Micelar Crítica (CMC). A su vez, a medida que se continúa incrementando la concentración de surfactante, las micelas pueden organizarse espontáneamente en mesofases hexagonales, cúbicas o lamelares (Figura 1.8).

Cabe destacar que este proceso de ordenamiento de las moléculas sucede sin ninguna intervención externa. A su vez, cuando las moléculas anfipáticas se encuentran en una solución donde coexisten los precursores inorgánicos solubles (que participan de las reacciones sol-gel), ocurre un ensamblado espontáneo del precursor que ocupa los espacios vacíos entre micelas, y se forman mesofases combinadas del compuesto inorgánico y la molécula molde. Luego, cuando el surfactante (molde) se remueve, se obtiene un arreglo periódico de poros en estructuras sólidas que representan básicamente la impronta del ensamblado orgánico-inorgánico en solución.<sup>46</sup> De acuerdo al destino que tenga el material poroso pueden realizarse distintos procedimientos para eliminar el molde. Una de las posibilidades consiste en colocar los materiales en un medio ácido de etanol/agua, lo cual permite conservar grupos funcionales en las paredes de los poros para facilitar la funcionalización de los mismos.<sup>52</sup> O bien, pueden llevarse a cabo procesos de calcinación sometiendo los materiales a temperaturas mayores a 250-300°C para eliminar la materia orgánica. Durante este proceso, ocurre una contracción de la matriz inorgánica y los poros adoptan una morfología de tipo elipsoidal. Asimismo, a mayores temperaturas puede lograrse la cristalización de las paredes de los poros y obtenerse una matriz porosa cristalina.<sup>31</sup> En la Figura 1.9 se resume el proceso integrado de la química sol-gel con el autoensamblado inducido por evaporación para formar matrices porosas para el caso de una PDM depositada mediante dip coating.



**Figura 1.9:** Química sol-gel acoplada con el proceso de EISA. La solución que contiene las moléculas anfipáticas y los precursores de la red tridimensional se deposita sobre un sustrato mediante alguna de las técnicas de recubrimiento. En esta Figura se esquematiza el depósito por *dip coating* A medida que se evapora el solvente, se incrementa la concentración de la solución y comienzan a formarse las micelas cuando se llega a la CMC. Seguidamente, las micelas comienzan a organizarse espacialmente de manera espontánea. Luego de la etapa de recubrimiento se realizan los tratamientos térmicos para consolidar la mesoestructura y finalmente la eliminación del molde para que los poros queden conformados en la matriz inorgánica.

Cabe destacar que más allá de la técnica de recubrimiento que se utilice, es fundamental controlar la humedad relativa y la temperatura ambiente durante el proceso, dado que el depósito y posterior ordenamiento de los mesoporos dependerá, no sólo de las condiciones físico-químicas de la síntesis misma, sino también de los parámetros ambientales.

Esta coordinación de reacciones sol-gel y procesos de autoensamblado a medida que ocurre la evaporación del solvente permite obtener mesoestructuras con porosidad controlada altamente organizadas y de morfologías variadas, gracias a la diversidad de moléculas anfipáticas que pueden utilizarse como moldes. La versatilidad de la técnica ofrece ventajas destacables para estudios y aplicaciones del área nanofluídica, dado que permite obtener una amplia variedad de mesoestructuras porosas para estudiar la dinámica de los fluidos confinados en este tipo de sistemas y explotar el comportamiento de los nanoflujos para diversas aplicaciones.

#### 3. Dinámica de Imbibición en Medios Porosos

Los medios porosos interactúan naturalmente con los líquidos y los vapores en numerosos contextos, tanto en ámbitos naturales como industriales. A nivel del desarrollo tecnológico de dispositivos, una de las principales ventajas de estos sistemas es que los poros pueden llenarse espontáneamente por capilaridad, sin necesidad de aplicar ninguna fuerza externa para promover el transporte de los fluidos. En efecto, cuando el medio poroso entra en contacto con un líquido, el espacio poroso es instantáneamente invadido por el fluido, fenómeno que se conoce como *imbibición capilar*. Asimismo, poros nanométricos que están en contacto con una fase vapor, tienen también la capacidad de llenarse espontáneamente gracias al fenómeno de condensación capilar. Si bien esto sucede para poros de tamaños diversos, es un fenómeno particular en poros nanométricos aún cuando las presiones de vapor son significativamente menores a la presión de saturación.<sup>53</sup>

Debido a su relevancia tanto desde el aspecto básico como tecnológico, la dinámica de imbibición en medios porosos ha sido exhaustivamente estudiada, desde los primeros trabajos llevados a cabo por Lucas<sup>54</sup> y Washburn<sup>55</sup> hasta estudios actuales que describen la cinética en diversos medios nanoporosos.<sup>34,39,56,57</sup>

La imbibición capilar en los sistemas porosos se representa teóricamente a partir de la ley de Lucas-Washburn, que describe la posición x en función del tiempo t de un líquido de viscosidad  $\mu$  que ingresa en un medio poroso de porosidad  $\emptyset$  y constante de permeabilidad k, según la Ecuación 1.3:

$$x^2 = \frac{2k\Delta P}{\mu\phi}t$$
1.3

donde  $\Delta P$  es la presión de Laplace. La constante *k* tiene unidades de longitud al cuadrado y representa la permeabilidad del medio poroso, y suele expresarse mediante distintas aproximaciones de acuerdo a cómo se modele. Por ejemplo, para sistemas porosos formados

por un arreglo de capilares cilíndricos paralelos entre sí, de sección uniforme y radio hidráulico  $r_h$  (Figura 1.10) k viene dada por:  $k = r_h^2/8$ .



**Figura 1.10:** Modelo de manojo de tubos capilares. Esquema representativo donde tubos capilares de radio  $r_h$  se arreglan paralelos entre sí y en la dirección del flujo Q. En el esquema, L representa la longitud del medio poroso, A el área transversal que atraviesa el fluido y  $\Delta P$  la presión de Laplace.

Esta igualdad puede deducirse a partir de la Ley de Darcy,<sup>58</sup> que describe el flujo Q en un medio poroso de longitud L y área transversal A (Ecuación 1.4):

$$\frac{Q}{A} = \frac{\Delta P \ k}{L\mu}$$
 1.4

Considerando un fluido Newtoniano incompresible en flujo laminar a través de un canal circular de radio r y sección uniforme, puede establecerse que la diferencia de presión  $\Delta P$  que impulsará el movimiento del flujo viene dada por la Ley de Poiseuille (Ecuación 1.5):

$$\Delta P = \frac{8\mu LQ}{\pi r^4}$$
 1.5

Así, combinando las ecuaciones 1.4 y 1.5 se obtiene efectivamente que para este modelo sencillo de tubos capilares paralelos entre sí, la constante *k* es proporcional a  $r^2/8$ .

La ecuación de Lucas-Washburn (Ecuación 1.3) fue contrastada en diversos medios porosos y se observó que describe la cinemática de imbibición en distintas escalas, tanto en sistemas con poros nanométricos como micrométricos. Tal es el caso de medios macroporosos como el de rocas sedimentarias<sup>59</sup> y papel,<sup>60</sup> vidrios mesoporosos de sílice de tipo Vycor®<sup>34</sup> así como también en oro sintetizado por electroquímica con poros de unos 5nm.<sup>61</sup> Sin embargo, hay sistemas en los que la dependencia  $x \sim \sqrt{t}$  no se verifica, por ejemplo en nanotubos de carbono<sup>62</sup> o tinta embebida en papel.<sup>63</sup> Cabe señalar, que son diversos los factores que llevan a que la dinámica en algunos sistemas se desvíe de la ecuación clásica. En general, la desviación ocurre en condiciones particulares; por ejemplo, con fluidos no Newtonianos, cuando los efectos gravitatorios y de la evaporación no son despreciables o bien cuando se alteran las estructuras porosas durante la imbibición.<sup>64</sup>

En especial, cuando se habla de imbibición capilar en medios porosos procesados como películas delgadas debe mencionarse la evaporación como un factor clave que afecta el comportamiento del fluido en estos sistemas. Por un lado, desde el punto de vista práctico que concierne al desarrollo de dispositivos, cabe destacar que la elevada relación

superficie/volumen sumada a los pequeños volúmenes de fluido que suelen emplearse en los dispositivos, hacen que la evaporación deba ser estudiada cuidadosamente en estos sistemas porque las pérdidas por evaporación y permeación suelen ser significativas.<sup>65,66</sup> Pero además, desde el punto de vista teórico y fundamental, resulta esencial analizar los efectos de la evaporación debido a que se introducen cambios relevantes en la dinámica de imbibición. En efecto, algunos autores<sup>67–69</sup> han sugerido incorporar la influencia de la evaporación a las ecuaciones de la dinámica clásica en medios porosos. En lo que respecta a PDM en particular, se ha considerado el efecto de la evaporación abordando el problema desde una perspectiva experimental<sup>70</sup> pero sin obtener modelos teóricos que expliquen el fenómeno de manera cuantitativa.

Como se mencionó previamente, la amplia diversidad de nanoarquitecturas que puede lograrse en las PDM gracias a la versatilidad de su modo de procesamiento y síntesis, contribuye a que estos sistemas se proyecten tecnológicamente como plataformas para múltiples aplicaciones a partir de la circulación de fluidos en las matrices. Sin embargo, los estudios de los nanoflujos en este tipo de mesoestructuras porosas así como la explotación tecnológica de los sistemas hacia el desarrollo de dispositivos fluídicos, aún no han sido exhaustivamente abordados.

#### 4. Hacia el desarrollo de Dispositivos Micro/Nanofluídicos simples

Muchos de los desafíos que conciernen actualmente al campo de los dispositivos fluídicos en general están directamente vinculados con la explotación de los sistemas en estudio para orientarlos hacia aplicaciones concretas. Puntualmente, se pretenden abordar los desarrollos a través de enfoques cada vez más simples, que no requieran técnicas costosas y sofisticadas, y que se basen en explotar las características de los materiales para que las superficies en sí mismas constituyan la base de los dispositivos.<sup>71</sup>

Al momento de desarrollar un dispositivo micro/nanofluídico, los aspectos vinculados al costo y simplicidad en las técnicas de fabricación son cuestiones a considerar. Por ejemplo, en estos últimos años, la fabricación de nanocanales se ha abordado desde distintas perspectivas, recurriendo a estrategias variadas en cuanto al costo de los procesos y a los materiales involucrados. Existen diversas técnicas que permiten fabricar nanocanales con buena precisión, tanto en vidrio como en silicio, y están mayormente centradas dentro de la aproximación *top-down*.<sup>72–76</sup> En todos los casos, las técnicas son costosas y no son de fácil acceso para los laboratorios convencionales porque requieren de equipamiento sofisticado de Sala Limpia para llevarse a cabo. Dentro de este contexto se dificulta seriamente el desarrollo de nanodispositivos fluídicos pensados para brindar soluciones a problemas reales del ámbito social y/o científico-industrial.

La ciencia de los materiales y la ingeniería ofrecen una enorme diversidad de recursos y herramientas tecnológicas para abordar el desarrollo de micro y nanosistemas a partir del estudio de novedosos materiales que han sido y continúan siendo exhaustivamente caracterizados. Actualmente, cuando se habla de dispositivos microfluídicos versátiles y convenientes seguramente el papel sea mencionado como el material icónico y representativo de la disciplina. Existen diversas razones por las cuales el papel ha cautivado el campo de la microfluídica y el diagnóstico clínico durante las últimas décadas. Una de ellas es la facilidad que ofrece para ser integrado a otros materiales o dispositivos electrónicos, 77,78 lo cual promueve el desarrollo de productos basados en microfluídica en papel que ingresan al mercado con aplicaciones concretas. Sumado a esto, los dispositivos en papel prescinden de complejos sistemas de inyección de fluidos debido a que funcionan a expensas de fuerzas capilares. Pero sobre todo, el bajo costo del material y la simplicidad en los métodos de fabricación, impulsan investigaciones científicas con objetivos diversos en torno al papel, desde estudios básicos y fundamentales hasta aplicaciones en distintas áreas tecnológicas. Particularmente, los estudios de imbibición capilar en papel han crecido durante los últimos años<sup>79-82</sup> debido a su popularidad en el contexto del desarrollo de dispositivos. De hecho, existe una clara tendencia a explotar la utilización del papel como dispositivo microfluídico en sí mismo. En este sentido, el material ha demostrado propiedades interesantes para múltiples aplicaciones, desde testeos en muestras de sangre<sup>83</sup> y estudios de electrolitos en lágrimas<sup>84</sup> hasta análisis de DNA.<sup>85</sup>

Por este motivo, en lo que respecta a sistemas nanofluídicos en particular, uno de los desafíos principales de la comunidad científica y tecnológica consiste en conducir el desarrollo de nanodispositivos a través de métodos y estrategias cada vez más simples, prescindiendo de las costosas técnicas nanolitográficas y apostando a la utilización de nuevos materiales que constituyan en sí mismos membranas o superficies como dispositivos nanofluídicos con determinadas aplicaciones. En este sentido, la búsqueda de nuevos enfoques para el desarrollo de dispositivos se orientaría en la dirección de las ventajas que ofrece el papel, el modelo más representativo que aprovecha la imbibición espontánea de los fluidos y no requiere técnicas sofisticadas de fabricación. En este marco, un dispositivo que sólo consista en una superficie capaz de conducir fluidos de manera espontánea y a la vez controlada, se convierte en uno de los máximos desafíos tecnológicos para emprender dentro del campo de la nanofluídica aplicada.

#### 5. Desafíos de la Tesis

Vale la pena aclarar, que la *nanofluídica* como disciplina hace referencia estrictamente al estudio de los fluidos confinados en estructuras con dimensiones menores a los 100nm.<sup>71</sup> Sin embargo, en esta Tesis, no se pretenden estudiar las propiedades de los fluidos confinados en entornos nanométricos. Concretamente, la finalidad es estudiar el comportamiento del flujo dentro de las mesoestructuras (*nanoflujos*) y explotar la cinemática de imbibición para distintas aplicaciones.

El objetivo principal de este trabajo de Tesis consiste en utilizar las PDM como plataformas versátiles para desarrollar sistemas nanofluídicos autónomos. Para ello, será necesario que los fluidos puedan transportarse espontáneamente dentro de las matrices porosas y que a su vez pueda gobernarse dicho desplazamiento, de manera que el sistema adquiera versatilidad en su funcionamiento. En este sentido, se busca que el sistema también admita un control de la configuración espacial de la imbibición capilar espontánea. Además, las PDM deberán comportarse como plataformas capaces de promover el contacto entre reactivos a través de la red porosa y facilitar la distribución gradual y controlada de especies químicas. La convergencia de estas capacidades en las PDM dirigirá el desarrollo del sistema hacia plataformas nanofuncionales basadas en la imbibición espontánea de los fluidos con potenciales aplicaciones en áreas diversas.

En este sentido, en el Capítulo 2 se realiza una caracterización de las PDM desde el punto de vista estructural y nanofluídico, con el fin de correlacionar la nanoarquitectura de la matriz con la dinámica de imbibición dentro de las redes nanoporosas. A partir del entendimiento del sistema, el desafío que se planteó fue enfocar el desarrollo hacia plataformas capaces de permitir la interacción nanofluídica entre reactivos a través de la matriz porosa, logrando la localización espacial de reacciones químicas (Capítulo 3). Luego, con el objetivo de controlar la imbibición espontánea de los fluidos, se introduce en el Capítulo 4 una estrategia novedosa basada en el control termoeléctrico del sistema. Finalmente, en el Capítulo 5, se presenta un método que conjuga la microfluídica en papel con las PDM para desarrollar un sistema híbrido que permite la configuración espacial de reacciones químicas químicas gracias al moldeado de los frentes de imbibición. Este sistema, además, posibilita la distribución gradual de especies químicas dentro de la matriz porosa.

Cabe destacar que la posibilidad de desarrollar sistemas conectados nanofluídicamente de manera espontánea y a la vez controlada abre nuevos horizontes en el campo de las aplicaciones nanotecnológicas, donde las PDM pueden protagonizar novedosos fenómenos de transporte en la nanoescala y ser explotadas como plataformas para aportar operaciones unitarias multifuncionales en dispositivos micro y nanofluídicos.

#### 6. Referencias

- (1) Gleiter, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 1–29.
- (2) Sanjay, S. S.; Pandey, A. C. A Brief Manifestation of Nanotechnology. In *EMR/ESR/EPR* Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials; Shukla, A. K., Ed.; Springer India: India, 2017; Vol. 62, pp 47–64.
- (3) Novoselov, K. S.; Fal'Ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature* **2012**, *490* (7419), 192–200.
- (4) Worsfold, S. M.; Amyotte, P. R.; Khan, F. I.; Dastidar, A. G.; Eckhoff, R. K. Review of the Explosibility of Nontraditional Dusts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (22), 7651–7655.

- (5) Jain, P. K.; Lee, K. S.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *J. Phys. Chem. B* 2006, *110* (14), 7238–7248.
- (6) Zhu, T.; Li, J. Ultra-Strength Materials. *Prog. Mater. Sci.* 2010, 55 (7), 710–757.
- (7) Greer, J. R.; De Hosson, J. T. M. Plasticity in Small-Sized Metallic Systems: Intrinsic versus Extrinsic Size Effect. *Prog. Mater. Sci.* 2011, 56 (6), 654–724.
- (8) Meza, L. R.; Das, S.; Greer, J. R. Strong, Lightweight, and Recoverable Three-Dimensional Ceramic Nanolattices. *Science (80-. ).* **2014**, *345* (6202), 1322–1326.
- (9) Pitkethly, M. J. Nanomaterials the Driving Force. *Mater. Today* **2004**, 7 (12), 20–29.
- (10) Gleiter, H. Nanostructured Materials : State of The Art and Perspectives. *Nanostructured Mater.* **1995**, *6*, 3–14.
- (11) Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V. Classification of Nanostructures by Dimensionality and Concept of Surface Forms Engineering in Nanomaterial Science. *Mater. Sci. Eng. C* 2007, 27 (5–8 SPEC. ISS.), 990–993.
- (12) Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V. New Dimensionality Classifications of Nanostructures. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2008**, *40* (7), 2521– 2525.
- (13) Kemp, S. J.; Ferguson, R. M.; Khandhar, A. P.; Krishnan, K. M. Monodisperse Magnetite Nanoparticles with Nearly Ideal Saturation Magnetization. *RSC Adv.* 2016, 6 (81), 77452–77464.
- (14) Zhao, C.; Chen, A.; Ji, X.; Zhu, Y.; Gui, X.; Huang, F.; Tang, Z. Growth of Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays on ZnO Single Crystals. *Mater. Lett.* **2015**, *154*, 40–43.
- (15) Calvo, M. E.; Hidalgo, N.; Schierholz, R.; Kovács, a.; Fernández, a.; Bellino, M. G.; Soler-Illia, G. J. a. a.; Míguez, H. Full Solution Processed Mesostructured Optical Resonators Integrating Colloidal Semiconductor Quantum Dots. *Nanoscale* **2015**, 7 (40), 16583–16589.
- (16) Bellino, M. G.; Lamas, D. G.; De Reca, N. E. W. Enhanced Ionic Conductivity in Nanostructured, Heavily Doped Ceria Ceramics. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (1), 107– 113.
- (17) Tiwari, J. N.; Tiwari, R. N.; Kim, K. S. Zero-Dimensional, One-Dimensional, Two-Dimensional and Three-Dimensional Nanostructured Materials for Advanced Electrochemical Energy Devices. *Prog. Mater. Sci.* 2012, 57 (4), 724–803.
- (18) Binns, C. Introduction to Nanoscience and Nanotechnology; Wiley, 2010.
- (19) Wang, Z. M. One-Dimensional Nanostructures; Springer: USA, 2008.
- (20) Davis, M. E. Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature* **2002**, *417* (6891), 813–821.
- (21) Chen, L.; Luque, R.; Li, Y. Encapsulation of Metal Nanostructures into Metal-Organic Frameworks. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (11), 3663–3668.
- (22) Bellino, Martín G.; Regazzoni, Alberto E.; Soller-Illia, G. J. A. A. Amylase-Functionalized Mesoporous Silica Thin Films as Robust Biocatalyst Platforms. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (2), 360–365.
- (23) Li, H.; Bian, Z.; Zhu, J.; Huo, Y.; Li, H.; Lu, Y. Mesoporous Au/TiO <sub>2</sub> Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (15), 4538–4539.

- (24) Ishizaki, Kozo; Komarneni, Sridhar; Nanko, M. *Porous Materials: Process Technology and Applications*; Springer-Science+Business Media, B.V.: Dordrecht, 1998.
- (25) Xu, P.; Chen, C.; Li, X. Mesoporous-Silica Nanofluidic Channels for Quick Enrichment / Extraction of Trace Pesticide Molecules. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 17171.
- (26) Kosinov, N.; Gascon, J.; Kapteijn, F.; Hensen, E. J. M. Recent Developments in Zeolite Membranes for Gas Separation. *J. Memb. Sci.* **2016**, *499*, 65–79.
- (27) Hidalgo, N.; Calvo, M. E.; Míguez, H. Mesostructured Thin Films as Responsive Optical Coatings of Photonic Crystals. *Small* **2009**, *5* (20), 2309–2315.
- (28) Adiga, Shashishekar P; Jin, Chunmin; Curtiss, Larry A.; Monteiro-Riviere, Nancy A.; Narayan, R. J. Nanoporous Membranes for Medical and Biological Applications. *Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol.* **2009**, *1* (5), 568–581.
- (29) McNaught, A. D.; Wilkiinson, A. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology ("The Gold Book"); XML on-line corrected version: http://goldbook.iupac.org (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. K. updates compiled by A. J. I. 0-9678550-9-8., Ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997.
- Zhu, Y.; Ciston, J.; Zheng, B.; Miao, X.; Czarnik, C.; Pan, Y.; Sougrat, R.; Lai, Z.; Hsiung, C. E.; Yao, K.; et al. Unravelling Surface and Interfacial Structures of a Metal-Organic Framework by Transmission Electron Microscopy. *Nat. Mater.* 2017, *16* (5), 532–536.
- (31) Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelome, P. C.; Fuertes, M. C.; Calvo, A.; Wolosiuk, A. .; Zelcer, A.; Bellino, M. G.; ; Martínez, E. D. Mesoporous Hybrid and Nanocomposite Thin Films . A Sol – Gel Toolbox to Create Nanoconfined Systems with Localized Chemical Properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol* **2011**, *20* (3), 299–312.
- (32) Dubey, R. S.; Gautam, D. K. Porous Silicon Layers Prepared by Electrochemical Etching for Application in Silicon Thin Film Solar Cells. *Superlattices Microstruct.* **2011**, *50* (3), 269–276.
- (33) Knob, R.; Sahore, V.; Sonker, M.; Woolley, A. T. Advances in Monoliths and Related Porous Materials for Microfluidics. *Biomicrofluidics* **2016**, *10*, 032901.
- (34) Gruener, S.; Hermes, H. E.; Schillinger, B.; Egelhaaf, S. U.; Huber, P. Capillary Rise Dynamics of Liquid Hydrocarbons in Mesoporous Silica as Explored by Gravimetry, Optical and Neutron Imaging: Nano-Rheology and Determination of Pore Size Distributions from the Shape of Imbibition Fronts. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *496*, 13–27.
- (35) Rama Rao, G. V.; López, G. P.; Bravo, J.; Pham, H.; Datye, a. K.; Xu, H. F.; Ward, T. L. Monodisperse Mesoporous Silica Microspheres Formed by Evaporation-Induced Self Assembly of Surfactant Templates in Aerosols. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (18), 1301–1304.
- (36) Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V. S. Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1225–1236.
- (37) Furneax, R.C., Rigby, W.R., Davidson, A. P. The Formation of Controlled-Porosity Membranes from Andically Oxidized Aluminum. *Nature*. 1989, p 147.
- (38) Choi, J. S.; Son, W. J.; Kim, J.; Ahn, W. S. Metal-Organic Framework MOF-5 Prepared by Microwave Heating: Factors to Be Considered. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 116 (1–3), 727–731.
- (39) Acquaroli, Leandro N.; Urteaga, Raúl; Berli, Claudio L. A.; Koropecki, R. R. Capillary Filling in Nanostructured Porous Silicon. *Langmuir* **2011**, 27 (16), 2067–2072.
- (40) Innocenzi, P.; Malfatti, L. Mesoporous Thin Films: Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 4198–4216.

- (41) Brinker, C. J.; Scherer, G.; W. Sol-Gel Science. The Pshysics and Chemistry of Sol-Gel Processing; Academic Press, Inc.: U.S.A, 1990.
- (42) Mann, S. Molecular Tectonics in Biomineralization and Biomimetic Materials Chemistry. *Nature* **1993**, *365*, 499–505.
- (43) Addadi, L.; Weiner, S. Control and Design Principles in Biological Mineralization. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1992**, *31* (2), 153–169.
- (44) Zurzolo, C. Exploring Bioinorganic Pattern Formation in Diatoms. A Story of Polarized Trafficking. *Plant Physiol.* **2001**, *127* (4), 1339–1345.
- (45) Dickey, F. H. The Preparation of Specific Adsorbants. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1949, 35 (5), 227–229.
- (46) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, 359 (6397), 710–712.
- (47) Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (8), 1682–1701.
- (48) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Kennedy, G. J.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Schramm, S. E. Molecular Or Supramolecular Templating: Defining The Role of Surfactant Chemistry In the Formation of M41S and Zeolitic Molecular Sieves. *Chem. Mater.* **1994**, *98* (10), 1816–1821.
- (49) Pierre, A. C. Introduction to Sol-Gel Processing, 1st ed.; Springer Science+Business Media: New York, U.S.A., 1998.
- (50) Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepp, Z. The Evolution of 'Sol–gel' Chemistry as a Technique for Materials Synthesis. *Mater. Horiz.* **2016**, *3* (2), 91–112.
- (51) Brinker, C. J.; Lu, Y. F.; Sellinger, A.; Fan, H. Y. Evaporation Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (7), 579–585.
- (52) Soler-Illia, G. J. A. A.; Innocenzi, P. Mesoporous Hybrid Thin Films: The Physics and Chemistry Beneath. *Chem. A Eur. J.* **2006**, *12* (17), 4478–4494.
- (53) Charlaix, Elisabeth; Ciccotti, M. Capillary Condensation in Confined Media. In Handbook of Nanophysics: Principles and Methods; Sattler, K. D., Ed.; CRC Press: USA, 2011; p 12.1-12.7.
- (54) Lucas, R. Ueber Das Zeitgesetz Des Kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. Kolloid-Z.
   1918, 23, 15–22.
- (55) Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. Phys. Rev. 1921, 17 (3), 273–283.
- (56) Vincent, O.; Marguet, B.; Stroock, A. D. Imbibition Triggered by Capillary Condensation in Nanopores. *Langmuir* **2017**, 33 (7), 1655–1661.
- (57) Gruener, S.; Sadjadi, Z.; Hermes, H. E.; Kityk, A. V.; Knorr, K.; Egelhaaf, S. U.; Rieger, H.; Huber, P. Anomalous Front Broadening during Spontaneous Imbibition in a Matrix with Elongated Pores. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (26), 10245–10250.
- (58) Whitaker, S. Flow in Porous Media I: A Theorical Derivation of Darcy's Law. *Transp. Porous Media 1* **1986**, *1*, 3–25.
- (59) Cnudde, V.; Dierick, M.; Vlassenbroeck, J.; Masschaele, B.; Lehmann, E.; Jacobs, P.; Van Hoorebeke, L. High-Speed Neutron Radiography for Monitoring the Water Absorption by Capillarity in Porous Materials. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2008**, 266 (1), 155–163.

- (60) Elizalde, E.; Urteaga, R.; Berli, C. L. A. Precise Capillary Flow for Paper-Based Viscometry. *Microfluid. Nanofluidics* **2016**, *20* (10), 8–15.
- (61) Xue, Y.; Markmann, J.; Duan, H.; Weissmüller, J.; Huber, P. Switchable Imbibition in Nanoporous Gold. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (May), 4237.
- (62) Supple, S.; Quirke, N. Rapid Imbibition of Fluids in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90 (21), 4.
- (63) Miranda, A. M.; Menezes-Sobrinho, I. L.; Couto, M. S. Spontaneous Imbibition Experiment in Newspaper Sheets. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104* (8), 1–4.
- (64) Li, K.; Zhang, D.; Bian, H.; Meng, C.; Yang, Y. Criteria for Applying the Lucas-Washburn Law. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–7.
- (65) Randall, G. C.; Doyle, P. S. Permeation-Driven Flow in Poly(Dimethylsiloxane) Microfluidic Devices. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102* (31), 10813–10818.
- (66) Scott Lynn, N.; Henry, C. S.; Dandy, D. S. Evaporation from Microreservoirs. Lab Chip 2009, 9 (12), 1780.
- (67) Liu, M.; Wu, J.; Gan, Y.; Hanaor, D. a. H.; Chen, C. Q. Evaporation Limited Radial Capillary Penetration in Porous Media. *Langmuir* **2016**, *32* (38), 9899–9904.
- (68) Dubé, M.; Rost, M.; Alava, M. Conserved Dynamics and Interface Roughening in Spontaneous Imbibition: A Critical Overview. *Eur. Phys. Jorunal B* **2000**, *15*, 691–699.
- (69) Fries, N.; Odic, K.; Conrath, M.; Dreyer, M. The Effect of Evaporation on the Wicking of Liquids into a Metallic Weave. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *321* (1), 118–129.
- (70) Ceratti, D. R.; Faustini, M.; Sinturel, C.; Vayer, M.; Dahirel, V.; Jardat, M.; Grosso, D. Critical Effect of Pore Characteristics on Capillary Infiltration in Mesoporous Films. *Nanoscale* **2015**, 7 (12), 5371–5382.
- (71) Xu, Y. Nanofluidics: A New Arena for Materials Science. *Adv. Mater.* **2017**, *1702419*, 1702419.
- (72) Perry, J. L.; Kandlikar, S. G. Review of Fabrication of Nanochannels for Single Phase Liquid Flow. *Microfluid. Nanofluidics* **2006**, *2* (3), 185–193.
- (73) Stern, M. B. Nanochannel Fabrication for Chemical Sensors. J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. **1997**, 15 (6), 2887.
- (74) Yu, C. C.; Chen, H. L. Nanoimprint Technology for Patterning Functional Materials and Its Applications. *Microelectron. Eng.* **2015**, *132*, 98–119.
- (75) Reisner, W.; Beech, J. P.; Larsen, N. B.; Flyvbjerg, H.; Kristensen, A.; Tegenfeldt, J. O. Nanoconfinement-Enhanced Conformational Response of Single DNA Molecules to Changes in Ionic Environment. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99 (5), 3–6.
- (76) Menard, L. D.; Ramsey, J. M. The Fabrication of Sub-5-Nm Nanochannels in Insulating Substrates Using Focused Ion Beam Milling. *Nano Lett.* **2012**, *11* (11), 512–517.
- (77) San Park, Tu; Li, Wenyue; McCracken, Katherine E.; Yoon, J.-Y. Smarthpone Quantifies Salmonella from Paper Microfluidics. *Lab Chip* **2013**, *13*, 4832–4840.
- (78) Nie, Z.; Deiss, F.; Liu, X.; Akbulut, O.; Whitesides, G. M. Integration of Paper-Based Microfluidic Devices with Commercial Electrochemical Readers. *Lab Chip* **2010**, *10*, 3163–3169.
- (79) Chang, S.; Seo, J.; Hong, S.; Lee, D. G.; Kim, W. Dynamics of Liquid Imbibition through Paper with Intra-Fibre Pores. *J. Fluid Mech.* **2018**, *845*, 36–50.

- (80) Hong, S.; Kim, W. Dynamics of Water Imbibition through Paper Channels with Wax Boundaries. *Microfluid. Nanofluidics* **2015**, *19* (4), 845–853.
- (81) Elizalde, E.; Urteaga, R.; Berli, C. L. A. Rational Design of Capillary-Driven Flows for Paper-Based Microfluidics. *Lab Chip* 2015, *15* (10), 2173–2180.
- (82) Urteaga, Raúl; Elizalde, Emanuel; Berli, C. L. A. Transverse Solute Dispersion in Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (uPADs). *Analyst* 2018, 143, 2259–2266.
- (83) Ge, L.; Wang, S.; Song, X.; Ge, S.; Yu, J. 3D Origami-Based Multifunction-Integrated Immunodevice: Low-Cost and Multiplexed Sandwich Chemiluminescence Immunoassay on Microfluidic Paper-Based Analytical Device. *Lab Chip* **2012**, *12*, 3150–3158.
- (84) Yetisen, A. K.; Jiang, N.; Tamayol, A.; Ruiz-Esparza, G. U.; Zhang, Y. S.; Medina-Pando, S.; Gupta, A.; Wolffsohn, J. S.; Butt, H.; Khademhosseini, A.; et al. Paper-Based Microfluidic System for Tear Electrolyte Analysis. *Lab Chip* **2017**, *17* (6), 1137–1148.
- (85) Gong, M. M.; Nosrati, R.; San Gabriel, M. C.; Zini, A.; Sinton, D. Direct DNA Analysis with Paper-Based Ion Concentration Polarization. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137 (43), 13913–13919.

#### NOTAS

<sup>&</sup>lt;sup>A</sup> Adapted from Ref. 13 with permission from The Royal Society of Chemistry.

B Reprinted from *Growth of Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays on ZnO Single Crystals*, vol. 154, Zhao, C. *et al.* Copyright (2015), with permission from Elsevier.

<sup>&</sup>lt;sup>C</sup> From: Bellino, M. G. *et al. Enhanced ionic conductivity in nanostructured, heavily doped ceria ceramics.* Copyright © 2006 by John Wiley Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Adapted by permission from Springer Nature, Nature, Nature Materials. *Unravelling Surface and Interfacial Structures of a Metal-Organic Framework by Transmission Electron Microscopy*. Zhu, Y. et al. Copyright (2017).

<sup>&</sup>lt;sup>E</sup> Adapted by permission from Springer Nature, Springer, Journal of Sol-Gel Science Technology. *Mesoporous Hybrid and Nanocomposite Thin Films. A Sol – Gel Toolbox to Create Nanoconfined Systems with Localized Chemical Properties*, Soler-Illia, G. J. A. A. *et al.* Copyright (2011).

<sup>&</sup>lt;sup>F</sup> Reprinted from: Knob, R.; Sahore, V.; Sonker, M.; Woolley, A. T. *Advances in Monoliths and Related Porous Materials for Microfluidics*. Biomicrofluidics 2016, *10*, 032901.with the permission of AIP Publishing.

Reprinted from: *Metal-Organic Framework MOF-5 Prepared by Microwave Heating: Factors to Be Considered*, vol. 116, Choi, J. S. *et al.* Copyright (2008), with permission from Elsevier.

From: Rama Rao, G. V. et al, Monodisperse Mesoporous Silica Microspheres Formed by Evaporation-Induced Self Assembly of Surfactant Templates in Aerosols. Copyright © 2002 by John Wiley Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> From: Slowing, I. I. *et al. Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications*. Copyright © 2007 by John Wiley Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Adapted with permission from: Acquaroli, L. N. *et al. Capillary Filling in Nanostructured Porous Silicon*. Langmuir 2011, 27 (16), 2067–2072. Copyright (2011) American Chemical Society.

K From: Brinker, C. J. et al. Evaporation Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. Copyright © 1999 by John Wiley Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

# **CAPÍTULO 2**



"Si la estructura no nos dice algo sobre la función, no la hemos observado correctamente"

Albert Szent-Györgyi

# Capítulo 2

# Dinámica de Imbibición Capilar en Películas Mesoporosas

Los procesos de flujo a través de medios porosos son de suma relevancia para áreas tanto científicas como ingenieriles, y presentan derivaciones directas hacia políticas socioeconómicas. Estudios hidrogeológicos para obtención de agua potable, procesos de recuperación de petróleo, remediación medioambiental basada en materiales absorbentes y movimiento de fluidos y solutos en materiales destinados a la construcción, son algunos de los ejemplos que revelan la importancia de las investigaciones científicas en torno a la imbibición en medios porosos. De acuerdo a lo que se desarrolló anteriormente en la Introducción, la imbibición capilar espontánea en medios porosos se representa a partir de la ley de Lucas-Washburn<sup>1,2</sup> (Ecuación 1.3, Capítulo 1) que describe la posición en función del tiempo del frente del fluido que se embebe en el medio, siendo la relación  $x^2 \sim t$ . Como se comentó previamente, la ley fue verificada en diversos medios porosos, pero en los casos de sistemas procesados como películas delgadas la dinámica resulta alterada debido a la preponderancia del fenómeno de evaporación.

Dentro de este marco, uno de los principales desafíos a lo largo de este Capítulo, será estudiar, modelar y predecir la dinámica de imbibición en Películas Delgadas Mesoporosas (PDM) y hallar parámetros que describan el sistema desde esta perspectiva que aún no ha sido explorada. Particularmente, se estudiarán las películas mesoporosas como medios porosos capaces de actuar como sistemas nanofluídicos funcionales para diversas aplicaciones. En este contexto, uno de los fines clave será establecer si existe una correlación directa entre la nanoarquitectura de la matriz y la dinámica de infiltración, lo cual permitirá inferir el tipo de mesoestructura en función del carácter de imbibición o bien, a la inversa, predecir comportamientos de infiltración de acuerdo a las características estructurales de la matriz.

El desarrollo de sistemas nanofluídicos a partir de PDM requiere como etapa inicial y fundamental la elección de las nanoarquitecturas adecuadas de las matrices mesoporosas funcionales sobre las que se llevarán a cabo los estudios teóricos y procesos aplicados. Por lo tanto, resulta fundamental realizar una caracterización exhaustiva de los nanomateriales desde al menos dos perspectivas diferentes. Por este motivo, por un lado se caracterizarán las PDM

desde un punto de vista clásico, enfocado hacia la estructura y morfología de las matrices. Y por otro lado, se caracterizará el sistema desde una perspectiva nanofluídica, estudiando la dinámica de imbibición de los fluidos en el sistema. Los estudios teóricos y la contrastación experimental que se presentan a lo largo de este Capítulo contribuirán a lograr un conocimiento más acabado del sistema que permitirá afrontar investigaciones más complejas para abordar nuevas potencialidades tecnológicas en PDM.

#### 1. <u>Síntesis y Caracterización Estructural de las Películas Delgadas</u> <u>Mesoporosas</u>

#### 1.1. Síntesis de las Películas Delgadas Mesoporosas

Tanto las características estructurales así como muchas de las propiedades funcionales de las PDM quedan determinadas desde el momento de su síntesis. Tanto la morfología porosa de las matrices como otras características de las películas, quedan definidas desde que se seleccionan los parámetros básicos para el procesamiento de las mesoestructuras como películas delgadas. Por ello, se describirán detalladamente las condiciones de síntesis bajo las cuales se fabricaron las PDM, así como los tratamientos posteriores que fueron necesarios para desarrollar cada una de las mesoestructuras.

Se sintetizaron PDM de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) combinando la técnica sol-gel con el proceso de autoensamblado inducido por evaporación, utilizando para ambos materiales Pluronic<sup>®</sup> F127 como agente surfactante y etanol (EtOH) como solvente. El F127 es un copolímero formado por bloques hidrofóbicos de polipropilenglicol (PPG) e hidrofílicos de polietilenglicol (PEG) en un arreglo estructural tribloque: PEG-PPG-PEG. Las soluciones precursoras se prepararon a partir de TiCl<sub>4</sub> y TEOS como precursores inorgánicos de titania y sílice, respectivamente. De esta manera, siguiendo los protocolos reportados en la literatura.3-5 se prepararon soles con una relación molar de TiCl4:EtOH:H2O:F127 igual a 1:40:10:0,05 para el caso de las PDM de TiO<sub>2</sub> y soles compuestos de TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O:F127 con una relación molar igual a 1:40:5:0,04 para el caso de las muestras de SiO<sub>2</sub>. Los procedimientos para preparar las soluciones precursoras son distintos en cada uno de los casos. Para elaborar el sol de TiO<sub>2</sub> se preparó inicialmente una solución de TiCl<sub>4</sub> en etanol, en relación molar TiCl₄:EtOH=1:40. Luego se agregó el surfactante y finalmente el agua. Seguidamente, se dejó la mezcla en agitación durante 60 minutos hasta que el surfactante estuviera completamente disuelto. En cambio, la solución precursora de SiO<sub>2</sub> se preparó mezclando todos los componentes y dejando en agitación durante 12 horas. Cabe destacar que en este último caso el agua utilizada contenía una proporción de HCI en concentración 0,5M que cumple la función de catalizador.

El depósito de las películas delgadas se realizó sobre sustratos de silicio previamente lavados con agua destilada, acetona e isopropanol y secados con nitrógeno (N<sub>2</sub>) gaseoso. La técnica

empleada para el depósito fue *dip coating*. Mediante este proceso, para una solución dada, el espesor final de la película queda determinado por la velocidad de extracción del sustrato. Así, cuanto mayor es la velocidad con la que se extrae, mayor es el espesor resultante.<sup>6,7</sup>

En el presente trabajo, los depósitos de TiO<sub>2</sub> se realizaron a una velocidad de 3 mm/s manteniendo la humedad por debajo del 20% en la cámara del equipo *dip coater* y controlando que la temperatura del sol estuviera entre 35 y 40°C, dado que se optimizó el proceso en esas condiciones para lograr un recubrimiento uniforme sobre el sustrato. Los depósitos de SiO<sub>2</sub> se llevaron a cabo a 1,5 mm/s manteniendo el sol a temperatura ambiente y la cámara del equipo a humedad ambiente (~40-50%). En todos los casos, se utilizó silicio (100) como sustrato soporte para las PDM.

Esencialmente, a lo largo de esta tesis, se trabajó con cuatro tipos de morfologías porosas que fueron obtenidas variando los tratamientos post-síntesis: dos mesoestructuras de TiO<sub>2</sub> (titania) y dos de SiO<sub>2</sub> (sílice). En el caso de Titania (T) se obtuvieron morfologías con una Mesoestructura de tipo Esponja (MTE) y otras con una Mesoestructura de tipo Canales (MTC). En el caso de Sílice (S), se trabajó con una Mesoestructura de tipo Canales (MSC) y con una Mesoestructura que se asemeja a una Huella digital (MSH). Para sintetizar estas PDM de morfologías variadas se llevaron a cabo diferentes tratamientos térmicos luego del recubrimiento. En el caso de las morfologías MTE y MSC se colocaron las muestras *overnight* en una atmósfera de humedad relativa del 50% y luego se sometieron a un tratamiento de 2 horas a 60°C seguido de 2 horas a 130°C. Finalmente, se calcinaron a 450°C durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/minuto. En el caso de las MTC y MSH las muestras se calcinaron directamente a 450°C durante 10 minutos en ausencia de pasos previos de consolidación. Cabe señalar, que todas las PDM obtenidas mediante las metodologías descriptas, no presentaron grietas y exhibieron un espesor uniforme.

En todos los casos, luego de la etapa de calcinación, las muestras fueron enjuagadas con etanol 96% y colocadas a 130°C durante 30 minutos, con el fin de quitar del interior de los poros los residuos carbonosos que pudieran haber quedado luego de la calcinación. De esta manera, los poros se encontrarían libres de obstrucciones al momento de llevar a cabo los experimentos de imbibición capilar.

#### 1.2. Caracterización Estructural de las Películas Delgadas Mesoporosas

Conocer la estructura y morfología de las PDM sintetizadas resulta clave para estudiar las potencialidades del sistema y su alcance para diversas aplicaciones. A lo largo de este trabajo de tesis, se caracterizaron las muestras por Elipsoporosimetría Ambiental, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). Se determinó además, el ángulo de contacto para todas las mesoestructuras. La elección de estas técnicas de caracterización radica en su complementariedad; las contribuciones individuales de cada una de estas herramientas

permiten conocer el sistema de manera integral, desde sus dimensiones físicas hasta su aspecto morfológico y estructural.

La *Elipsometría* es una técnica óptica no destructiva que opera a presión y temperatura ambiente y permite caracterizar superficies, interfases, películas delgadas y materiales nanoestructurados.<sup>8</sup> A su vez, la *Elipsoporosimetría Ambiental* es una extensión particular de la Elipsometría. En términos generales, la Elipsometría permite conocer las propiedades ópticas de un material sobre el que incide un haz de luz polarizada, a partir de los cambios de fase y amplitud en la luz reflejada, parámetros denotados como  $\Delta$  (delta) y  $\Psi$ (psi). A partir de esta información, se modelan los parámetros medibles  $\Delta$  y  $\Psi$  para finalmente vincular las determinaciones experimentales con parámetros físicos como el índice de refracción *n*, el coeficiente de extinción *k* y el espesor de la muestra.

Al igual que la Elipsometría, la variante de Elipsoporosimetría Ambiental es una técnica que permite conocer el índice de refracción y espesor de la película delgada a partir de los mismos fundamentos y modos de operación, pero con la particularidad de que otorga información adicional acerca del volumen poroso y del tamaño de poros y cuellos (interconexiones entre poros) de una PDM. $^9$  Para ello, se coloca la muestra en una cámara de humedad y se realizan mediciones elipsométricas sucesivas aumentando paulatinamente la presión de vapor de agua. Luego, se realiza el proceso inverso efectuando mediciones a medida que disminuye la presión de vapor en la cámara. De esta manera, se obtiene la variación en el índice de refracción nmodelando los parámetros elipsométricos  $\Delta$  y  $\Psi$  obtenidos durante las distintas instancias de llenado y vaciado de los poros. Finalmente, conociendo los valores de índice de refracción del aire, del agua y de la matriz y las mediciones elipsométricas durante los ciclos de adsorción y desorción, puede calcularse el volumen de agua adsorbido. De este modo, se obtienen gráficos conocidos como isotermas. En los gráficos de este tipo se representa el volumen de agua adsorbido en función de las distintas presiones de vapor. Luego, tomando en consideración la medición experimental del volumen máximo adsorbido, puede determinarse el volumen poroso de la mesoestructura. Por otro lado, asumiendo que la nanoarquitectura de la matriz presenta poros esféricos y estudiando las pendientes de las curvas de adsorción y desorción, pueden desarrollarse modelos para obtener la distribución de poros y cuellos, respectivamente. De esta manera, se obtienen gráficos que describen la porosidad de la mesoestructura y permiten conocer la distribución de tamaño de poros y cuellos en la matriz.

En el Apéndice A están contemplados los detalles del modelado teórico para la interpretación de las mediciones elipsométricas, así como otras características particulares de la técnica. Cabe destacar, que las muestras únicamente deben ser enjuagadas con etanol y secadas en estufa antes de ser estudiadas por la técnica de Elipsoporosimetría Ambiental; no se requiere de ninguna otra preparación específica.

Por lo tanto, esta técnica elipsométrica permite conocer el sistema desde un punto de vista cuantitativo, brindando detalles precisos a partir de la información recolectada de una superficie

25

representativa de la muestra, otorgando finalmente valores de espesor, porosidad y tamaños de poros y cuellos con una precisión de ~0,5nm. Por otro lado, la exploración de las muestras por microscopía electrónica de barrido y transmisión, proporciona información cualitativa en relación a la morfología y nanoarquitectura que adquieren las matrices porosas, dado que permite conocer la distribución espacial de los poros no sólo en sentido superficial sino también



Figura 2.1: Ángulo de Contacto. Gota de agua depositada sobre distintos sustratos. La superficie en (a) es más hidrofílica que la superficie en (b). La medición del ángulo se realiza a partir de las líneas trazadas en las imágenes.

en profundidad, lo cual hace posible comprender los mecanismos de conectividad nanofluídica dentro de la matriz en todas sus direcciones.

Por otro lado, se determinó el valor del ángulo de contacto para las morfologías estudiadas con el fin de complementar la caracterización en el contexto de los estudios de imbibición capilar. El valor de ángulo de contacto se obtiene depositando una gota de agua sobre la superficie a analizar y midiendo el ángulo que forma la gota con dicha superficie. Este parámetro aporta información sobre la mojabilidad de los materiales,<sup>10</sup> es decir que permitirá determinar el carácter hidrofóbico/hidrofílico de las distintas mesoestructuras. En particular, cuanto menor es el valor del ángulo de contacto, más hidrofílica es la superficie en estudio. Por ejemplo, considerando las superficies presentadas en la Figura 2.1, el sustrato de la Figura 2.1a tiene un carácter más hidrofílico que el de la Figura 2.1b.

A continuación, se presentan los análisis de las muestras de titania (MTE y MTC) y sílice (MSC y MSH) por Elipsoporosimetría Ambiental (Elipsómetro SOPRA GES5A), Microscopía Electrónica de Barrido (Carl Zeiss NTS SUPRA 40) y Transmisión (Philips CM200). Se determinaron en todos los casos el volumen poroso de las muestras, el espesor de la película depositada, el tamaño de poros y cuellos en la matriz y se describieron las morfologías mediante las imágenes de microscopía electrónica. Además, se determinó el valor del ángulo de contacto (Goniómetro Ramé-Hart) para las distintas mesoestructuras.

#### 1.2.1. Mesoestructuras de Titania de tipo Esponja (MTE) y de tipo Canales (MTC)

#### 1.2.1.1. Dimensiones críticas de las matrices a partir de Elipsoporosimetría Ambiental

En el gráfico insertado en la Figura 2.2a se muestran las isotermas de adsorción y desorción obtenidas por Elipsoporosimetría Ambiental para las MTE. Estas curvas brindan información sobre el volumen poroso, el cual puede inferirse observando la fracción de volumen adsorbido correspondiente a la máxima saturación de vapor de agua. En el caso de las MTE se obtuvo un volumen poroso alto, alrededor del 45%. Por otro lado, a partir del modelado de estas curvas, se obtuvo la distribución de poros y cuellos presentada en la Figura 2.2a. A partir de los picos

máximos de la distribución, se determinó un tamaño de poros centrado en 12 nm y de cuellos centrado en 4,5 nm.

La isoterma de adsorción-desorción para las MTC se presenta en el inserto de la Figura 2.2b. Puede observarse que en este caso también se obtuvo un volumen poroso alto, cercano al 50% y comparable con el valor obtenido para las MTE. Por otro lado, a partir de las curvas que representan la distribución de poros y cuellos (Figura 2.2b) pudo establecerse para las MTC un tamaño de poro centrado en 6nm y cuellos de 4,1nm aproximadamente.



Figura 2.2: Elipsoporosimetría Ambiental en muestras de titania. Distribución de tamaño de poros y cuellos para las muestras MTE (a) y MTC (b). En los gráficos insertados en la esquina superior derecha de cada figura se presentan las isotermas de adsorción (verde) - desorción (rojo) de agua y el valor correspondiente al volumen poroso de la muestra.

A modo comparativo, se puede apreciar que los dos tipos de PDM de titania presentaron un tamaño de cuello similar, lo cual indica que la dimensión física de la conexión entre poros en las MTE y MTC es comparable. Sin embargo, dado que en el caso de las MTC el tamaño de poro se asemeja más al de cuellos (6 *vs* 4,1nm), estas muestras presentan una histéresis menor en comparación con las MTE, donde el tamaño de poros casi triplica al de cuellos (12 *vs* 4,5nm). Más adelante, se estudiará la influencia de la relación entre el tamaño de poro y el tamaño de cuello en el transporte nanofluídico a través de cada una de las matrices.

Por otra parte, los resultados de Elipsoporosimetría Ambiental arrojaron un valor de espesor cercano a 180nm para ambas mesoestructuras. En principio, este resultado era esperable dado que ambos tipos de películas delgadas fueron sintetizados a partir de la misma solución precursora y el recubrimiento por *dip coating* fue realizado a una misma velocidad de extracción. Todas las determinaciones previamente descriptas se encuentran resumidas más adelante en la Tabla 2.1.

#### 1.2.1.2. Morfología a partir de Microscopía Electrónica

En la Figura 2.3a se observan micrografías de SEM y TEM correspondientes a las MTE. En ambos tipos de imágenes puede visualizarse la estructura de poros distribuidos en toda superficie de la muestra y la homogeneidad de tamaño entre los mismos. Aquí, los poros están

bien definidos y adquieren una forma casi esférica, lo cual fue reflejado en la mayor histéresis observada en la isoterma de adsorción-desorción en comparación con las MTC.

En cambio, las estructuras MTC (Figura 2.3b), a pesar de presentar una dimensión de la conexión entre poros comparable a las MTE, exhiben una morfología sustancialmente distinta, dado que los poros se asemejan en tamaño a los cuellos y se origina una distribución espacial de tipo conductos que otorga el nombre para la identificación de la muestra.



Figura 2.3: Microscopía Electrónica en muestras de titania. Imágenes de la Caracterización por SEM (superior) y TEM (inferior) para las muestras MTE (a) y MTC (b).

Una de las primeras observaciones que se destaca en la imagen de SEM de la Figura 2.3b es la presencia de dominios claramente diferenciados, con un área promedio de aproximadamente 70x10<sup>3</sup> nm<sup>2</sup> en cada uno de ellos, donde quedan agrupados poros que en su conjunto adoptan una morfología similar a canales, orientados entre ellos de manera paralela. El cálculo del área



Figura 2.4: Canales agrupados en dominios en MTC. En la micrografía de SEM se señalan las agrupaciones de canales que fueron utilizadas para el cálculo del área promedio mediante el programa *ImageJ*.

se realizó seleccionando los dominios en micrografías de SEM que abarcaban mayor campo visual, calculando el área promedio a partir del programa *ImageJ*. En la Figura 2.4 se ejemplifican los dominios que agrupan canales orientados en una misma dirección. Asimismo, la presencia de poros contiguos que adoptan la morfología de tipo canales también puede apreciarse en la micrografía de TEM (imagen inferior en la Figura 2.3b). Cabe destacar que los dominios, los cuales fueron originados espontáneamente a partir
del autoensamblado de las moléculas durante el proceso de síntesis, se encuentran distribuidos de manera homogénea en toda la muestra y presentan dimensiones de área comparables entre sí. Además, son dominios que contienen un gran número de poros agrupados en canales de longitud variable, de 200nm aproximadamente, equivalente a un número de poros de entre 30 y 35. Sin embargo, los conductos de cada dominio se entrecruzan de manera aleatoria con los del dominio contiguo y se interrumpen, lo cual probablemente le otorgue tortuosidad la mesoestructura en el contexto de circulación de fluidos.

Por otra parte, en la Figura 2.5 se presenta a modo de ejemplo una micrografía que corresponde a un corte transversal de una película delgada de titania de tipo MTC donde puede observarse la uniformidad del recubrimiento por *dip coating* y estimarse un espesor de la película de alrededor de 200nm, lo cual es coherente con la determinación mediante Elipsoporosimetría Ambiental.



Figura 2.5: Microscopía Electrónica de Barrido. Corte transversal de una película MTC donde se observa la uniformidad del recubrimiento sobre un sustrato de silicio.

## 1.2.2. Mesoestructuras de Sílice de tipo Canales (MSC) y de tipo Huella digital (MSH)

1.2.2.1. Dimensiones críticas de las matrices a partir de Elipsoporosimetría Ambiental

En la Figura 2.6a se muestra la distribución de poros y cuellos y la isoterma de adsorcióndesorción (gráfico insertado en la esquina superior) de las muestras MSC. Se obtuvo un volumen poroso alto de alrededor de 47%, y poros y cuellos de aproximadamente 7,4nm y 5,3nm; respectivamente. En este caso, el espesor de las muestras fue de aproximadamente 110nm. La isoterma para las muestras MSH se presenta en el gráfico insertado en la Figura 2.6b, donde se observa un volumen poroso de aproximadamente 43%, similar al valor obtenido para MSC. A partir de las curvas del gráfico de distribución de tamaño de poros y cuellos pudo determinarse que en las muestras MSH los poros son de aproximadamente 8nm, con una distribución bimodal de cuellos centrada en 3 y 5nm. Esta particularidad en la distribución de tamaño de cuellos proviene de la curva de desorción de la isoterma que presenta dos pendientes diferenciadas. Para estas mesoestructuras se determinó un espesor cercano a los 100nm. A continuación, las imágenes de microscopía electrónica aportarán detalles de la morfología que contribuirán a interpretar estos resultados.



Figura 2.6: Elipsoporosimetría Ambiental en muestras de sílice. Distribución de tamaño de poros y cuellos para las muestras MSC (a) y MSH (b). En los gráficos insertados en la esquina superior derecha de cada figura se presentan las isotermas de adsorción (verde) - desorción (rojo) de agua y el valor correspondiente al volumen poroso de la muestra.

#### 1.2.2.2. Morfología a partir de Microscopía Electrónica

En la Figura 2.7a se presenta una fotografía de SEM representativa de las muestras MSC donde se observan poros agrupados conformando canales paralelos entre sí. Estos "canales" presentan una longitud variable de ~400nm. A su vez, en el centro de la fotografía se observa un gran dominio de canales orientados en una dirección preferencial, con un área de aproximadamente 15x10<sup>4</sup> nm<sup>2</sup>, considerablemente superior en comparación con las áreas de dominios determinadas para las muestras MTC. En la imagen de SEM también pueden apreciarse otros canales de menor longitud alrededor del dominio central que se encuentran agrupados y orientados en otras direcciones, lo cual sugiere que este tipo de mesoestructura, al igual que MTC, también presentaría cierto grado de tortuosidad para el transporte de fluidos.

En la Figura 2.7 se presentan micrografías de SEM (b) y TEM (c) donde puede apreciarse la morfología de las muestras MSH con poros alineados a lo largo de canales ondulados. Estos canales, presentan una longitud considerablemente mayor (~1µm) en comparación con las estructuras de titania y sílice de tipo canales (MTC y MSC, respectivamente), donde se observó que la longitud de los conductos más extensos no supera los 200 o 400nm y se muestran entrecruzados entre ellos a nivel de los dominios. En el inserto de la Figura 2.7b se observa un corte de perfil de la película delgada de tipo MSH donde quedan expuestos los canales desde distintos planos, lo cual permite inferir que la distribución morfológica de tipo "huella digital" no se limita sólo a la superficie de la PDM, sino que también se obtiene en todo el espesor de la película.

Por otro lado, vale decir que la distribución bimodal de cuellos de acuerdo a lo destacado en el gráfico de la Figura 2.6b podría atribuirse a dos conexiones entre poros diferenciadas: por un lado la mesoestructura presentaría una conectividad entre los poros de un mismo canal ondulado y otra entre canales contiguos que se orientan paralelamente (Figura 2.7d).



Figura 2.7: Microscopía Electrónica en muestras de sílice. a) Micrografía de SEM representativa de las muestras MSC donde las líneas punteadas indican las distintas direcciones preferenciales de orientación de los poros agrupados en canales. b) y c) Imágenes de SEM y TEM, respectivamente, de las muestras MSH. El inserto en b) corresponde a una micrografía de un corte de perfil de la muestra MSH. c) Esquema representativo de los dos tipos de interconexiones entre poros presentes en la morfología MSH: entre poros de un mismo canal (rojo) y entre poros de canales contiguos (verde).

Cabe destacar que estas conexiones diferenciadas se observan no sólo en la superficie sino también a lo largo de todo el espesor de la PDM (inserto en la Figura 2.7b).

En resumen, los resultados de la caracterización estructural de las muestras se presentan en la Tabla 2.1. Cabe destacar que en todos los casos, los valores de espesor y tamaño de poros determinados por Elipsoporosimetría Ambiental están en concordancia con las imágenes de Microscopía Electrónica. Las técnicas resultaron adecuadas para obtener una caracterización exhaustiva de las muestras, ya sea desde el punto de vista de las dimensiones estructurales como desde el aspecto morfológico y descriptivo de las matrices.

Muestra	Porosidad	Espesor	Poro	Cuello	Ángulo de contacto
MTE	45 %	184 nm	12 nm	4,5 nm	53°
МТС	50 %	180 nm	6 nm	4,1 nm	61°
MSC	47 %	110 nm	7,4 nm	5,3 nm	30°
MSH	43 %	100 nm	8 nm	3 - 5 nm	24°

Tabla 2.1: Caracterización estructural. Se resumen las determinaciones de porosidad, espesor, tamaño de poro y de cuello y ángulo de contacto para las cuatro mesoestructuras de estudio: MTE, MTC, MSC y MSH.

#### 2. Caracterización Nanofluídica de las Películas Delgadas Mesoporosas

#### 2.1. Infiltración capilar en Películas Delgadas Mesoporosas

Con el objetivo de caracterizar las PDM en el contexto de la circulación de fluidos, se iniciaron estudios de imbibición capilar a partir de sencillos experimentos exploratorios. En este sentido, una de las primeras aproximaciones consistió en colocar una gota de agua sobre una PDM y observar el comportamiento a través de un microscopio óptico.

Cuando se colocó una gota de agua sobre la superficie de una PDM se observó un anillo alrededor de la gota depositada que avanzó radialmente en el tiempo hasta que se detuvo a los pocos segundos, independientemente del tipo de matriz mesoporosa considerada (Figura 2.8a). Este fenómeno, en cambio, no se observó en sustratos que no poseen el material mesoporoso depositado (Figura 2.8b), lo cual en principio permite asegurar que el fenómeno observado se debe a la infiltración capilar dentro de la matriz mesoporosa.



Figura 2.8: Imbibición capilar en PDM. Fotografías de microscopía óptica donde se observa el anillo de imbibición que genera el agua cuando se coloca una gota sobre una PDM (a), mientras que en ausencia de una mesoestructura porosa no se manifiesta dicho anillo de imbibición (b). El fenómeno es apreciable gracias a la variación en el índice de refracción de la película, el cual se modifica en función de la presión parcial de vapor (llenado de los poros) (c).

Las imágenes de la Figura 2.8 corresponden a fotografías tomadas a través de un microscopio óptico convencional, donde la región infiltrada de la película presenta un índice de refracción distinto al de la región seca, generando un contraste ópticamente visible que permite distinguir el área de imbibición de la zona seca de la muestra. A modo de ejemplo, en el gráfico de la Figura 2.8c se presenta la variación del índice de refracción efectivo  $(n_{ef})$  en función del llenado de los poros a partir del vapor de agua que rodea el microambiente de una PDM típica. De acuerdo a lo que puede observarse, existe un rango de variación de  $n_{ef}$  entre 1,60 y 1,85 para la PDM completamente seca y completamente llena, respectivamente. En principio, este rango es suficiente para poder distinguir ópticamente las regiones húmeda y seca de la matriz mesoporosa cuando se realizan los experimentos de imbibición capilar.

Con el objetivo de caracterizar el comportamiento nanofluídico de las distintas mesoestructuras, se obtuvieron determinaciones cuantitativas de la posición del frente de avance en función del tiempo. Para ello, se examinaron las muestras por microscopía óptica y se realizaron filmaciones del movimiento del anillo de imbibición, desde el depósito de una gota de agua de

2µl sobre la superficie de la PDM (t = 0), hasta que comenzó a apreciarse visualmente la evaporación de la misma. Luego, se utilizó el software de uso libre *Tracker* para el análisis de los videos. Este programa permite registrar movimientos puntuales a través del tiempo haciendo previamente las calibraciones de escala necesarias. El método de seguimiento consiste en analizar directamente el archivo de video y seleccionar una zona de interés que será el "rastro" que el software perseguirá en el tiempo detectando su posición. En este caso, se seleccionó como "rastro" o "pista" la interfase zona húmeda-zona seca de la muestra, dado que exhibe una diferencia de contraste ópticamente visible. De esta manera, pudo obtenerse información sobre la distancia recorrida por el fluido en función del tiempo. Todos los experimentos se efectuaron en un ambiente de temperatura y humedad relativa ambiente controladas (23°C y 46%, respectivamente). Los valores numéricos de las posiciones *x* registradas durante los ensayos corresponden a un promedio de diez mediciones efectuadas en distintas posiciones alrededor del perímetro de la gota de agua.

En la Figura 2.9 se presentan los resultados obtenidos para cada mesoestructura; se representa gráficamente la posición (x) en función del tiempo (t) para las muestras MTE (a), MTC (b) y MSC (c). La morfología MSH será estudiada más adelante hacia el final de este Capítulo debido a que presentó características particulares en su comportamiento de imbibición.



Figura 2.9: Dinámica del frente de imbibición. Se grafica la posición (x) en función del tiempo (t) para las muestras MTE (a), MTC (b) y MSC (c). Las líneas azules son una guía visual para los datos experimentales graficados.

Una de las características más llamativas de estos resultados es que la imbibición capilar en las PDM estudiadas no presentó la clásica dinámica lineal que puede describirse a partir de la Ley de Lucas-Washburn, sino que exhibió un comportamiento diferencial que se caracteriza por un avance rápido en los primeros segundos seguido de una fase estacionaria en la que el fluido mantiene la misma posición en el tiempo. A su vez, si bien esta dinámica es una característica en común entre todas las mesoestructuras, se observaron algunas diferencias en el comportamiento de imbibición según las distintas morfologías. Principalmente, las mesoestructuras se diferenciaron en la cinética del avance del frente y en la posición estacionaria a la que llega el anillo de imbibición, siendo mayor en MSC en comparación con MTC y MTE.

Frente a estas observaciones, se propuso que, al tratarse de sistemas porosos procesados como películas delgadas, la imbibición se encuentra altamente influenciada por el fenómeno de evaporación, que en estos sistemas no es despreciable.<sup>11</sup> Esto provoca que la expresión clásica de Lucas-Washburn ya no describa satisfactoriamente por sí misma el comportamiento de los fluidos en este tipo de sistemas. Además, cabe señalar que el fenómeno de evaporación no sólo ocurre sobre la superficie expuesta, sino que también se manifiesta en el interior de la matriz. Por este motivo, tanto la química del material como la nanoarquitectura de la matriz, serán factores determinantes durante la dinámica de imbibición.

Cabe destacar, que el fenómeno de infiltración en PDM ya ha sido abordado en un trabajo reciente<sup>12</sup>. Ceratti *et al.* determinaron experimentalmente que la evaporación influye en la dinámica de imbibición. No obstante, los autores no han efectuado determinaciones cuantitativas ni propuestas concretas o modelos teóricos respecto al rol de la evaporación en la infiltración capilar. Por otro lado, otros autores han reportado un modelo teórico<sup>13</sup> que describe el comportamiento de llenado capilar en materiales porosos donde la evaporación es un factor limitante. Sin embargo, este trabajo no presenta resultados experimentales.

En este contexto, se decidió abordar de manera teórica y experimental, el problema complejo de la dinámica de capilaridad-evaporación del agua en PDM, con el fin de explicar por qué el anillo de imbibición se detiene y la variabilidad en el comportamiento de acuerdo a las mesoestructuras utilizadas. Se propuso entonces, que la capilaridad y la evaporación actúan simultáneamente con efectos opuestos sobre la dinámica de imbibición en PDM.

#### 2.2. Hacia un Modelo Teórico de la Dinámica de Imbibición: Capilaridad vs Evaporación

Una de las primeras aproximaciones que se efectuaron para abordar el problema, radicó en asumir que el frente de avance del anillo de imbibición es plano, dado que el radio de la gota es mucho mayor que el ancho *w* del anillo de imbibición. Asimismo, por simplicidad, se consideró el modelado del flujo en una única dimensión, obteniendo un esquema de estudio como el de la Figura 2.10.



Figura 2.10: Aproximación al problema de la imbibición en PDM. El esquema representa la coexistencia de los fenómenos de capilaridad y evaporación que actúan conjuntamente durante la imbibición de agua en PDM.

En el esquema se representa el frente de avance plano a lo largo de un eje x perpendicular a la gota depositada, considerando una película delgada de espesor h y un frente de avance de ancho w. Se ilustran además, los efectos contrapuestos de los fenómenos de capilaridad y evaporación sobre la cinética del anillo de imbibición.

Básicamente, cuando se minimiza la evaporación, los medios porosos exhiben una cinética de infiltración capilar que responde a la ecuación clásica de Lucas-Washburn (Ecuación 1.3, Capítulo 1), con lo cual, para un dominio poroso de sección uniforme, la tasa de infiltración puede escribirse como (Ecuación 2.1):<sup>1,2</sup>

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{x}$$
 2.1

donde *x* representa la posición del frente a tiempo *t* y *c* es el coeficiente de infiltración capilar  $(c = k\Delta P/\mu\phi)$ .

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la evaporación juega un rol importante en la dinámica de imbibición capilar en PDM. En este contexto, la velocidad de evaporación  $\vec{m_{ev}}$  se define como la pérdida de masa en el tiempo por unidad de área (Ecuación 2.2):

$$\dot{m}_{ev} = \frac{1}{A_{ev}} \frac{dm}{dt}$$
 2.2

Cabe aclarar, que para un determinado líquido en condiciones de temperatura y humedad relativa ambiente constantes, se asumirá que la velocidad de evaporación por unidad de área húmeda de PDM ( $A_{ev}$ ) permanece constante en el tiempo.<sup>14</sup> Por otro lado, considerando *V* como el volumen del medio poroso donde está el líquido y que el signo negativo denota la pérdida de masa por evaporación, se puede reescribir la ecuación anterior como (Ecuación 2.3):

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{\dot{m}_{ev}}{\rho\phi}A_{ev}$$
2.3

donde  $\emptyset$  es la fracción porosa de la matriz y  $\rho$  es la densidad del fluido, ambos parámetros constantes.

Dado que la posición del frente del fluido es la variable medible en estos sistemas, resulta útil reescribir la Ecuación anterior en función de la distancia *x*, considerando que  $A_{ev} = wx$  y que el volumen *V* puede expresarse como V = whx. Además, se reduce el problema a una dimensión, asumiendo que  $h \ll w$  y que los bordes no contribuyen significativamente con la evaporación. De esta manera, la Ecuación 2.3 queda representada como (Ecuación 2.4):

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\dot{m}_{ev} x}{\rho \phi h}$$
 2.4

A partir de esta última expresión, se define el tiempo característico de evaporación  $\tau$  de la siguiente manera (Ecuación 2.5):

$$\tau = \frac{\rho \phi h}{\dot{m}_{ev}}$$
 2.5

Si se concibe la dinámica de imbibición capilar en PDM de manera global, ocurre que a medida que el frente avanza en dirección x, la velocidad de evaporación crece, dado que se incrementa el área expuesta, lo cual tiende a disminuir globalmente la distancia alcanzada por el fluido dentro de la matriz porosa. Al mismo tiempo, la imbibición capilar cuya velocidad está determinada por la Ley de Lucas-Washburn hace crecer el frente de avance. Tomando ambos fenómenos en consideración, se obtiene la velocidad resultante según la Ecuación 2.6:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{x} - \frac{x}{\tau}$$
2.6

La Ecuación 2.6 coincide con expresiones recientemente reportadas para modelar la infiltración capilar en presencia de evaporación en otros medios porosos, como paredes en la industria de la construcción<sup>15</sup>, tejidos metálicos<sup>16</sup> y películas compuestas por redes de nanohilos<sup>17</sup>. A partir de la Ecuación 2.6 puede observarse que a distancias menores prevalece la infiltración, mientras que a mayores distancias cobra importancia el proceso de evaporación. Así, cuando las velocidades de los fenómenos de capilaridad y evaporación se compensan, el frente del líquido se detiene (dx/dt = 0) en una posición de estado estacionario ( $x_{ee}$ ), la cual queda definida como (Ecuación 2.7):

$$x_{ee} = \sqrt{c\tau}$$
 2.7

Luego, integrando la Ecuación 2.6 con condiciones iniciales t = 0 y x = 0, se obtiene la solución que se plantea en la Ecuación 2.8:

$$x^{2} = x_{ee}^{2}(1 - exp(-2t/\tau))$$
2.8

Esta última expresión describe la posición del frente de avance del fluido en función del tiempo, x(t), es decir, el ancho de la zona húmeda alrededor de la gota, representada por el anillo de imbibición. Además, permite obtener información relevante acerca de la dinámica de infiltración, dado que proporciona los valores de  $\tau$  y  $x_{ee}$  característicos de cada mesoestructura, los cuales a su vez permiten calcular el coeficiente de infiltración *c* y la velocidad de evaporación  $\vec{m}_{ev}$  en cada caso particular. De esta manera, el modelo pretende conducir a un estudio teórico integral del comportamiento de los nanoflujos en PDM de estructuras disímiles, donde sea considerado el rol de la evaporación y las características estructurales propias de cada matriz (h y  $\phi$ ). En la Figura 2.11 se muestra un gráfico cualitativo que describe las predicciones del modelo frente a valores arbitrarios de los parámetros  $\tau$  y  $x_{ee}$ . Para tiempos cortos todas las curvas presentan un comportamiento lineal que se describe a partir de la dinámica de Lucas-Washburn; mientras que para tiempos largos la posición del fluido se acerca a la de estado estacionario ( $x_{ee}$ ). Como

puede observarse, en ausencia de evaporación (valor  $\tau$  muy elevado, ver Ecuación 2.5) el comportamiento del fluido se corresponde con la dinámica clásica de imbibición y virtualmente no se detiene.



Figura 2.11: Predicciones del modelo teórico de capilaridad-evaporación. Se grafican las predicciones del modelo de acuerdo a parámetros arbitrarios.

Con el objetivo de contrastar este modelo teórico con los resultados experimentales de las muestras MTE, MTC y MSC se realizó un ajuste de las mediciones de posición en función del tiempo para las tres mesoestructuras estudiadas.

#### 2.2.1. Aplicación a las Mesoestructuras de Titania y Sílice

En la Figura 2.12 se muestran los gráficos obtenidos de posición al cuadrado ( $x^2$ ) en función del tiempo (t) para las muestras MTE (a), MTC (b) y MSC (c). Los círculos vacíos corresponden a los resultados experimentales y la línea roja representa las predicciones del modelo cinemático propuesto (Ecuación 2.8).





Figura 2.12: Dinámica de imbibición en PDM. Se grafica la posición al cuadrado  $(x^2)$  en función del tiempo (t) para las muestras MTE (a), MTC (b) y MSC (b). Los círculos vacíos son las determinaciones experimentales y la línea roja representa el ajuste de los datos al modelo teórico propuesto. Las fotografías insertadas corresponden a la posición de estado estacionario  $(x_{ee})$  del frente de avance.

Como puede observarse en todos casos, el frente del fluido alcanza una posición de estado estacionario, tal cual predice la Ecuación 2.8. Este comportamiento no es usual en otros materiales porosos donde la evaporación es despreciable y la fuerza capilar conduce rápidamente al llenado de la matriz porosa en su totalidad, sin que el fluido se detenga.<sup>18</sup> Fundamentalmente, la dinámica de infiltración presenta dos estadíos: primero, la respuesta instantánea del fluido a la acción capilar y luego, a tiempos mayores, la respuesta del fluido al efecto de la evaporación. Estas observaciones denotan la importancia de la evaporación en la dinámica de infiltración del agua en PDM.

Es preciso señalar que en todas las mesoestructuras, la dinámica del fluido pudo describirse satisfactoriamente a partir del modelo fenomenológico, el cual en primera instancia permitió obtener los parámetros de ajuste  $\tau$  y  $x_{ee}$  para todas muestras estudiadas. Seguidamente, a partir de la Ecuación 2.7 y contando con el valor de  $\tau$  y  $x_{ee}$ , se obtuvo el valor del coeficiente de infiltración *c* para ambos tipos de mesoestructuras. Luego, se calculó la velocidad de evaporación  $m_{ev}$  a partir de la Ecuación 2.5 utilizando el valor correspondiente de  $\tau$ , la densidad del fluido ( $\rho_{agua}$ =10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>) y los datos estructurales de cada película delgada (h y  $\phi$ , informados en la Tabla 2.1). Los parámetros nanofluídicos obtenidos del ajuste y los calculados a partir de las Ecuaciones 2.5 y 2.7 se resumen en la Tabla 2.2.

Muestra	x <sub>ee</sub> (µm)	τ (s)	<i>с</i> (µm²/s)	ḿ <sub>ev</sub> (kg/(m²s))
MTE	42	0,6	3046	1,4 x 10 <sup>-4</sup>
МТС	63	5,3	755	1,7 x 10 <sup>-5</sup>
MSC	87	9,8	772	6,3 x 10 <sup>-6</sup>

Tabla 2.2: Parámetros nanofluídicos. Resumen de los parámetros obtenidos para cada una de las mesoestructuras a partir del modelo teórico que describe la dinámica de imbibición.

En primer lugar, puede realizarse un análisis comparativo entre las mesoestructuras de titania por ser las que presentan un espesor similar (~180nm), ya que dicho factor es uno de los que influye directamente en la tasa de evaporación del sistema (Ecuación 2.5). En este sentido, de acuerdo a los resultados obtenidos para estas muestras, se observó que el fluido alcanza una posición de estado estacionario ligeramente mayor en las MTC (63 *vs* 42µm). Sin embargo, las muestras MTE presentaron un coeficiente de infiltración 4 veces mayor que el de las muestras MTC (3046 *vs* 755µm<sup>2</sup>/s). Posiblemente, esto se deba a la tortuosidad que presentan las matrices porosas de las muestras tipo canales, lo cual fue observado en las micrografías de SEM y TEM correspondientes. Esta característica le otorga a las mesoestructuras MTC una resistencia hidrodinámica mayor en comparación con las MTE. Cabe destacar que el valor *c* calculado para las MTE se encuentra dentro del rango de valores experimentales ya reportados en la literatura para PDM de características similares sintetizadas con Pluronic<sup>®</sup> F127 como surfactante.<sup>12</sup>

Asimismo, el valor de velocidad de evaporación obtenido para MTE (1,4x10<sup>-4</sup> kg/(m<sup>2</sup>s)) se encuentra en concordancia con aquellos reportados en la literatura para películas delgadas nanoestructuradas<sup>17</sup> y rocas sedimentarias.<sup>19</sup> Por otra parte, el menor valor de velocidad de evaporación hallado para MTC (1,7x10<sup>-5</sup> kg/(m<sup>2</sup>s)) es esperable si se considera que esta mesoestructura presenta poros de menor tamaño, lo cual favorecería el confinamiento del agua dificultando la evaporación. A su vez, esto se condice con la mayor posición de estado estacionario que se obtuvo para las muestras MTC, ya que el líquido se evapora significativamente menos por unidad de tiempo y permite que el frente avance hasta distancias mayores.

Es interesante analizar comparativamente los efectos de la capilaridad y la evaporación en las PDM de titania. Mientras la capilaridad impulsa al fluido a moverse más rápido por la matriz de las MTE, la evaporación contrarresta el efecto y provoca que el frente se detenga antes, en comparación con las MTC, es decir en una posición de estado estacionario menor. En cambio, mientras el fluido encuentra un medio tortuoso al impulsarse por capilaridad dentro de la matriz de las MTC, la menor tasa de evaporación provoca un efecto "a favor" del frente de avance y promueve que éste se adelante hasta distancias mayores.

Respecto a los resultados obtenidos para las muestras MSC, cabe destacar que dicha morfología presentó prácticamente el mismo coeficiente de infiltración c que las MTC (772 vs 755 μm²/s). En particular, este resultado es esperable considerando que ambas mesoestructuras son de tipo canales y que el comportamiento de imbibición podría estar siendo influenciado, en ambos casos, por la presencia de conductos que se entrecruzan otorgándole tortuosidad a las mesoestructuras. Por otra parte, las muestras tipo MSC presentaron un valor de posición de estado estacionario mayor en comparación con las otras morfologías analizadas (87 vs 63 y 42µm). Posiblemente, la menor velocidad de evaporación obtenida para estas muestras (6.3x10<sup>-6</sup> kg/(m²s)) contribuiría con el avance del fluido hasta distancias mayores, dado que el agua evaporaría menos por unidad de tiempo y aumentaría la permanencia del fluido dentro de los poros. Asumiendo que el grado de mojabilidad es inherente a la matriz, la menor velocidad de evaporación podría atribuirse a esta característica de las mesoestructuras MSC que estaría desempeñando un rol importante durante el proceso de evaporación. Principalmente, la mayor retención de agua en los nanoporos debido a la afinidad entre el material y el fluido, daría como resultado una menor tasa de evaporación para MSC en comparación con las otras muestras estudiadas. Por otra parte, el carácter hidrofílico de esta mesoestructura podría también estar favoreciendo la infiltración del agua dentro de la matriz. Estas características permitirían explicar la mayor posición de estado estacionario obtenida para las MSC.

Globalmente, puede concluirse que mesoestructuras de tipo canales (MTC y MSC), a diferencia de mesoestructuras como MTE, presentan coeficientes de infiltración y velocidad de evaporación por fuera de los rangos ya reportados en la literatura para otros medios porosos similares, lo cual probablemente pueda atribuirse a su particular distribución de poros que le

39

confiere una nanoarquitectura distintiva y con ello una dinámica de imbibición diferenciada del resto. Cabe recordar, que las MTC y MSC presentan una distribución morfológica de poros organizados en conductos y a su vez en dominios contiguos, cuyos canales se enfrentan a otros aleatoriamente, otorgándole tortuosidad a estas mesoestructuras.

En resumen, estos estudios demuestran que el modelo teórico propuesto resultó satisfactorio para describir el comportamiento de los fluidos en PDM de titania y sílice con estructuras disímiles y permitió establecer que la dinámica de infiltración en estos sistemas refleja por un lado, el efecto de la capilaridad durante los primeros segundos del avance del fluido y por otro, el efecto de la evaporación a medida que transcurre el tiempo. Sin embargo, el problema que persiste aún a la luz de estos resultados, es vincular las dimensiones físicas de las distintas morfologías (tamaño de poros y cuellos) con las características propias de la imbibición capilar en cada mesoestructura, lo cual será abordado hacia el final de este Capítulo.

## 2.2.2. Comportamiento de Imbibición en las Mesoestructuras de Sílice tipo Huella digital (MSH): Oscilaciones Espontáneas

Dos propiedades distintivas de las mesoestructuras MSH en comparación con las ya estudiadas, son la morfología de poros alargados distribuidos a lo largo de canales ondulados y extensos y el mayor grado de hidrofilicidad en su superficie. Cabe señalar que el comportamiento de imbibición en las estructuras tipo MSH resultó complejo e impredecible en el marco del modelo teórico propuesto.

Cuando se deposita una gota de agua sobre la superficie de estas muestras, se observa una rápida infiltración y la expansión del frente de avance hasta aproximadamente 500µm, una distancia significativamente mayor respecto a lo observado hasta el momento en las PDM ya estudiadas. Sin embargo, el fluido no se detiene en una posición de estado estacionario, sino que la infiltración exhibe un movimiento oscilatorio uniforme alrededor de toda la gota de agua con una amplitud de aproximadamente de 100µm y un período oscilatorio de ~12 segundos (Figura 2.13). Cabe señalar que este comportamiento oscilatorio no estaba descripto en la literatura.

Frente a este escenario, se plantearon algunas hipótesis para tratar de explicar la particular respuesta del fluido en estas mesoestructuras. Vale decir que aún no se han propuesto explicaciones unívocas para tratar de comprender esta dinámica de imbibición de manera exhaustiva. En líneas generales, una de las posibles interpretaciones radica en que el fenómeno puede ser consecuencia de un desequilibrio entre los procesos de capilaridad y evaporación que actúan dirigiendo el fluido en sentidos opuestos.



<u>Figura 2.13</u>: Comportamiento de imbibición en muestras MSH. Se grafica la posición del frente de avance (x) en función del tiempo (t) para muestras de sílice de tipo MSH. Las fotografías insertadas son imágenes de microscopía óptica que representan la posición del fluido en los puntos máximos y mínimos de la curva. La línea llena de color azul es una guía visual para los puntos experimentales graficados.

Por otro lado, considerando el problema fuera de un contexto isotérmico, la "inestabilidad" del sistema puede tener un origen en cambios bruscos de temperatura debido a la evaporación. Es sabido que en las películas delgadas porosas ocurre un enfriamiento hasta 4 veces mayor en comparación con sistemas *bulk*<sup>11,20</sup> cuando se evaporan los fluidos. En consecuencia, la viscosidad del fluido podría estar siendo alterada considerablemente en lapsos muy cortos y con ello la tasa de infiltración. Por lo tanto, en estas estructuras de tipo MSH, podrían estar ocurriendo cambios locales de temperatura debido a ciclos de evaporación/condensación dentro de los poros y estas alteraciones en la permeabilidad de la matriz se reflejarían en el comportamiento oscilatorio de la posición del fluido. Actualmente, se está estudiando el problema considerando los cambios en la atmósfera de vapor de agua que rodea la gota,<sup>21</sup> abordando el fenómeno desde el análisis de las isotermas de adsorción-desorción de las MSH. Hacia el final de la Tesis, en la sección de Conclusiones y Perspectivas a Futuro, se retomarán las discusiones sobre este novedoso fenómeno.

En resumen, este comportamiento oscilatorio descripto en las estructuras de tipo MSH, abre nuevas perspectivas de trabajo, no sólo desde el punto de vista básico enfocando estudios en el entendimiento de este fenómeno complejo, sino también desde el aspecto tecnológico, dado que proporciona un novedoso mecanismo de operación en micro y nanodispositivos fluídicos, donde los iones o moléculas presentes en los líquidos puedan ser transportados y distribuidos espontáneamente en forma de "oleadas" en las PDM.

#### 2.3. Correlación entre la Infiltración Capilar y las Dimensiones características de la Matriz Porosa

El modelo teórico propuesto permitió describir la dinámica de imbibición en PDM de diversas morfologías a partir de la acción conjunta de la capilaridad y la evaporación. Particularmente, en esta sección, se pondrá énfasis en el estudio de la infiltración capilar para analizar la correlación entre dicho fenómeno y las dimensiones críticas de las matrices mesoporosas.

Hasta aquí, los resultados experimentales y las aproximaciones teóricas han demostrado que la dinámica de infiltración en PDM es altamente sensible a las características morfológicas del sistema. Sin embargo, aún no se han incluido las dimensiones físicas de las mesoestructuras en el modelo teórico que describe la dinámica de imbibición en PDM. En este sentido, resultaría interesante correlacionar la nanoarquitectura de la matriz y sus dimensiones (tamaño de poros y cuellos) con las propiedades de transporte nanofluídico. De esta manera, se podría obtener una herramienta valiosa para caracterizar estructuralmente la matriz a partir de sencillos experimentos de infiltración capilar.

Cuando los estudios se enmarcan dentro del comportamiento de los fluidos en la nanoescala, es relevante la distinción entre los conceptos de *radio de poro* y *radio efectivo de poro* ( $r_{ef}$ ). El primero corresponde al valor *real* que se desprende como resultado de una caracterización cuantitativa del sistema, por ejemplo a través de microscopía o elipsoporosimetría, y que resulta clave para entender las dimensiones físicas de la estructura. En cambio, el *radio efectivo de poro* corresponde al radio característico de un sistema poroso que produciría el mismo efecto hidrodinámico, como la misma velocidad de infiltración o el mismo tiempo de llenado. Ambas dimensiones, no necesariamente coinciden: poros de un mismo tamaño físico pueden presentarse conectados de distintas maneras en matrices diferentes, lo cual otorga propiedades distintivas a cada estructura desde el punto de vista nanofluídico, como diversas capacidades de infiltrar los líquidos. Así, el *radio efectivo de poro* en cada matriz será distinto en función de esa característica. Cuando se estudia una matriz porosa en este contexto, se le asignan determinadas geometrías a los sistemas porosos involucrados con el objetivo de modelar y hallar una representación física que sea coherente con las observaciones experimentales vinculadas a la velocidad de infiltración en cada matriz.

En primer lugar, se estudió la geometría de las matrices porosas de las PDM en el contexto de uno de los modelos de permeabilidad más simples ya conocido. La representación física más sencilla del espacio poroso es la del modelo del manojo de tubos capilares (*capillary bundle model*), el cual fue propuesto por primera vez por Washburn.<sup>2</sup> Este modelo propone que los medios porosos se comportan como capilares alargados con determinado  $r_{ef}$  y están ubicados paralelos a la dirección del flujo, sin conexión entre ellos (Figura 2.14).<sup>22</sup>



<u>Figura 2.14</u>: Modelo de manojo de tubos capilares. a) Medio poroso de longitud *L* y área transversal *A*, a través del cual circula un fluido en la dirección L. b) Representación esquemática del medio poroso bajo el concepto del modelo *capillary bundle* propuesto por Wahsburn. Extraído de Ref. [22] <sup>A</sup>

De acuerdo a esta representación, la infiltración capilar  $c_{CB}$  adquiere un valor dado por (Ecuación 2.9):

$$c_{CB} = \frac{\gamma cos\theta r_{ef}}{4\mu}$$
 2.9

donde  $\gamma$  es la tensión superficial,  $\theta$  es el ángulo de contacto y  $\mu$  es la viscosidad.

Cuando se analizan las mesoestructuras estudiadas en el contexto de este modelo, se obtiene un  $r_{ef}$  para las muestras MTE, MTC y MSC de 0,3; 0,07 y 0,04nm respectivamente (considerando  $\gamma$ =0,072 N/m,<sup>23</sup>  $\mu_{20^{\circ}c}$ =0,00089Pa.s<sup>23</sup> y los valores *c* y  $\theta$  experimentales para cada caso, mencionados en la Tabla 2.1). Estos valores de  $r_{ef}$  son físicamente irreales, incluso menores a la dimensión de un átomo, lo cual sugiere que es necesario replantear una geometría y distribución de poros alternativas para modelar los medios porosos de las películas mesoporosas y reflexionar el problema desde otra perspectiva. A la luz de estas observaciones, en un trabajo reciente<sup>24</sup> se abordó manera teórica la problemática que vincula la nanoescala de la matriz con las determinaciones experimentales de llenado capilar en PDM.

#### 2.3.1. Modelo de Tubos Periódicamente Constrictos (TPC)

De acuerdo a la información aportada por las herramientas de caracterización de las películas mesoporosas (Microscopía Electrónica y Elipsoporosimetría Ambiental), la trayectoria del flujo dentro de este tipo de mesoestructuras, atraviesa una serie de cambios periódicos a medida que avanza dentro de la matriz (Figura 2.15a y 2.15b). Si se considera como primera aproximación, un arreglo de nanocanales similar al del modelo de manojo de tubos capilares pero con segmentos que presentan variaciones periódicas en el radio ( $r_i$ ), se obtendría un esquema de representación como el de la Figura 2.15c, donde los segmentos de longitud  $\lambda_i$  conforman Tubos que pueden pensarse como Periódicamente Constrictos (TPC).



Figura 2.15: Representación esquemática del movimiento del fluido a través de las mesoestructuras porosas. Las flechas indican la trayectoria arbitraria que sigue el fluido durante la imbibición (a), atravesando una serie de cambios periódicos entre los poros y cuellos (b). En c) se representa la geometría simplificada que fue utilizada para abordar los cálculos teóricos.

En este tipo de estructuras, la velocidad u (l) en el primer segmento se calcula de acuerdo a la predicción de Lucas-Washburn para capilares uniformes (Ecuación 2.10):<sup>1,2</sup>

$$u(l)_{i=1} = \frac{r_1^2 \Delta p_1}{8\mu l}$$
 2.10

donde  $\Delta p_1 = 2\gamma cos\theta/r_1$  es la presión de Laplace. Cuando el fluido se dirige hacia el segundo segmento, experimenta un cambio de velocidad pero manteniendo el mismo flujo. Ahora, la velocidad en este nuevo segmento se calcula como (Ecuación 2.11):

$$u(l)_{i=2} = \frac{r_2^2 \Delta p_2}{8\mu [\lambda_1 (r_2/r_1)^4 + l - \lambda_1]}$$
 2.11

donde  $\Delta p_2 = 2\gamma cos\theta/r_2$  es la presión de Laplace en ese tramo.

Para los segmentos sub-siguientes el procedimiento es el mismo, y el resultado se puede expresar mediante una relación de recurrencia que contabiliza la suma de resistencias en series desde el inicio (i = 1) hasta un segmento arbitrario i = j,

$$u(l)_{i=j} = \frac{\beta r_j}{l + \sum_{i=1}^{j-1} \lambda_i [(r_j/r_i)^4 - 1]}; j \ge 2$$
2.12

donde  $\beta = \gamma \cos\theta/(4\mu)$ . A continuación se puede suponer que todos los segmentos tienen la misma longitud  $\lambda$  y debido a que las observaciones se hacen para distancias *l* mucho mayores que el tamaño de cada segmento, entonces la posición del menisco se puede escribir como  $l \approx j\lambda$ . Esto simplifica la sumatoria presente en el denominador de la ecuación previa, el cual resulta  $l[(r_j/r_i)^4 - 1]$ , y permite reescribir la velocidad como (Ecuación 2.13):

$$u(l)_j \approx \frac{\beta r_j}{l(r_j/r_i)^4}$$
 2.13

Matemáticamente,  $r_j$  y  $r_i$  corresponderían a  $r_{max}$  y  $r_{min}$ , respectivamente, con lo cual la velocidad promedio queda expresada como (Ecuación 2.14):

$$u(l) = \frac{\gamma \cos\theta}{4\mu l} \frac{r_{min}^{4}}{r_{max}^{3}}$$
 2.14

Cabe señalar que, dado que u(l) es inversamente proporcional a l, se obtiene la relación cinemática  $l^2 \sim t$  para el comportamiento del fluido en el contexto de este modelo propuesto. Por lo tanto, el coeficiente de infiltración  $c_{TPC}$  para Tubos Periódicamente Constrictos (TPC) puede definirse como:

$$c_{TPC} = \frac{\gamma \cos\theta}{4\mu} \frac{r_{min}^{4}}{r_{max}^{3}}$$
 2.15

De esta manera, relacionando directamente la Ecuación 2.9 con la 2.15, el radio efectivo  $r_{ef}$  puede expresarse como (Ecuación 2.16):<sup>24</sup>

$$r_{ef} = \frac{r_{min}}{(r_{max}/r_{min})^3} = \frac{r_{min}^4}{r_{max}^3}$$
 2.16

De acuerdo a esta última expresión, el exponente 4 en el valor de  $r_{min}$  denota que la resistencia hidrodinámica global es controlada por los segmentos de menor radio (cuellos- $r_{min}$ ), mientras que el tiempo total que demora el fluido en infiltrar la matriz es controlado por los segmentos de mayor radio (poros- $r_{max}$ ). Esto último sucede debido a que el fluido transita de manera alternada segmentos de mayor (poro) y menor (cuello) radio, con lo cual, para mantener el caudal volumétrico, necesariamente la velocidad del flujo debe disminuir cuando el líquido atraviesa un área transversal de mayor tamaño (poros). Por lo tanto, la velocidad decrece drásticamente cuando el fluido transita a través de estos segmentos y, consecuentemente, el tiempo que demora el fluido en atravesar la matriz queda finalmente determinado por el tamaño de los poros. Por otro lado, es importante notar que el radio efectivo de poro  $r_{ef}$ , nunca será mayor que el radio mínimo  $r_{min}$  del tubo capilar periódicamente constricto. Cabe señalar que la tendencia expresada en la Ecuación 2.16 ha sido previamente observada de manera empírica en otros sistemas de medios porosos que presentan una distribución bimodal de tamaño de poros en la nanoescala.<sup>25,26</sup>

#### 2.3.2. Validación Universal del Modelo en Películas Mesoporosas de tipo TPC

En el marco de este modelo teórico, los radios efectivos de las MTE, MTC y MSC resultaron 0,12; 0,65 y 0,97nm respectivamente. Dicho cálculo se realizó considerando los  $r_{max}$  como los tamaños de poro y los  $r_{min}$  como los tamaños de cuellos, según los datos obtenidos a partir de la Elipsoporosimetría Ambiental de cada mesoestructura (ver Tabla 2.1). Este dato, junto al valor experimental de *c* para cada muestra (Tabla 2.2), se utilizó para representar ambas mesoestructuras en el contexto del modelo propuesto (puntos verdes en la Figura 2.16).



**Figura 2.16**: Validación del modelo de TPC. Se grafican los coeficientes de infiltración (experimental  $c_{exp}$  y el que predice el modelo TPC  $c_{TPC}$ ) en función del radio efectivo  $r_{ef} = r_{min}^{4}/r_{max}^{3}$  para distintas PDM. Los puntos azules corresponden a datos experimentales extraídos de la Ref [12] y los verdes a las mesoestructuras estudiadas en esta Tesis. Se añade la recta (rojo) que representa de predicción del modelo. Para los cálculos se consideraron los datos del agua:  $\gamma = 71,5$  mN/m y  $\mu = 0,89$  mPa.s.

En el caso particular de las MTE, puede observarse que el coeficiente de infiltración obtenido experimentalmente se encuadra satisfactoriamente dentro de la tendencia del modelo TPC. Asimismo, en la nanoarquitectura de estas muestras se puede percibir la homogeneidad de la estructura y una conexión periódica entre los poros, con radios mínimos y máximos alternados. En cambio, las muestras tipo MTC y MSC se ubican por fuera de las predicciones del modelo, con un valor de c significativamente menor al esperado. Una de las razones a las que puede atribuirse esta observación está relacionada con la morfología de la matriz y la principal suposición del modelo teórico. El modelo asume que los poros adquieren una distribución de tubos periódicamente constrictos alineados a lo largo del eje del flujo. Sin embargo, los tubos o canales en MTC y MSC no podrían considerarse periódicamente constrictos, dado que no se evidencian grandes diferencias entre el tamaño de poros y cuellos por Elipsoporosimetría Ambiental (Figuras 2.2b y 2.6a) y tampoco se advierte tal periodicidad cuando se observan las micrografías de estas muestras por microscopía electrónica (Figuras 2.3b y 2.7a). Además, si bien la morfología de las muestras MTC y MSC presenta una distribución similar a canales, éstos están distribuidos en dominios entrecruzados cuya longitud no supera los 200-400nm. Esto provocaría mayor tortuosidad en estas mesoestructuras y con ello un valor de crelativamente bajo en comparación con las otras PDM.

Cabe destacar que es necesario recopilar otros antecedentes y contrastarlos con la nueva propuesta, ya que las determinaciones previas no resultan suficientes para legitimar el modelo teórico. Por este motivo, con el objetivo de validar el modelo, se utilizaron datos experimentales provenientes de un trabajo reciente basado en estudios de infiltración capilar en PDM.<sup>12</sup> En este trabajo, los autores correlacionaron la mesoestructura de diversas PDM con determinaciones empíricas del coeficiente de infiltración ( $c_{exp}$ ). Las PDM que utilizaron fueron sintetizadas por la técnica sol-gel utilizando separación de fases de polímeros para moldear los poros o bien F127 o Brij C10 como surfactantes. En la Figura 2.16 se incorporaron los valores experimentales de los distintos coeficientes de infiltración cexp obtenidos por los autores en función del radio efectivo calculado para cada muestra. El cálculo de radio efectivo se realizó considerando que los tamaños de poros y cuellos determinados por Elipsoporosimetría Ambiental (ver datos en Ref. [12]) son los radios extremos en el contexto del modelo actual. Como puede observarse, hay una concordancia notable entre el modelo y los experimentos, y una tendencia que se mantiene en cuatro órdenes de magnitud, tanto para  $c_{exp}$  como para  $r_{ef}$ . Además, cabe destacar que en el gráfico de la Figura 2.16 no se ajustaron los parámetros del modelo, sino que se consideraron los valores tabulados de  $\mu$  y  $\gamma$  para el agua pura.

Es importante resaltar que la mayoría de los valores de radio efectivo  $r_{ef}$  de todas las PDM consideradas para el análisis son anormalmente pequeños, físicamente irreales (menores a dimensiones atómicas en algunos casos) y que la gran resistencia hidrodinámica en PDM puede deberse al tiempo que necesita el fluido para llenar los poros ( $r_{max}$ ) a través de las conexiones entre poros que se comportan como cuellos de botella ( $r_{min}$ ). Esto explica la lentitud en el proceso de llenado que se observa en algunas mesoestructuras que presentan

valores de infiltración capilar ( $c_{exp}$ ) pequeños y un gran tamaño de poro, lo cual en principio no resulta intuitivo. Por otro lado, este modelo teórico permite comprender la dinámica lenta de llenado en estos sistemas: para un dado tamaño de cuello ( $r_{min}$ ), el tiempo de infiltración se incrementa conforme aumenta el tamaño de poro ( $\sim r_{max}^3$ ), tal como se verificó experimentalmente en Ceratti *et al.*<sup>12</sup> De esta manera, el modelo logró establecer una explicación razonable para esclarecer la compleja dinámica de infiltración en PDM y comprender esa aparente contradicción entre los tamaños de poro y la infiltración capilar.

En este sentido, la aproximación teórica mediante el modelo de TPC permite un acercamiento al estudio de PDM desde una perspectiva novedosa, dado que se introduce como herramienta complementaria de caracterización en el aspecto nanofluídico y establece un vínculo preciso entre las características dimensionales de las nanoestructuras (poros y cuellos) y su rol en el transporte de fluidos. No obstante, las limitaciones se presentan cuando las morfologías de los sistemas se asemejan a canales, como las MTC y MSC, y no resultan adecuadas las aproximaciones de este modelo para explicar el comportamiento fluídico en estas nanoarquitecturas. Es posible que además sea necesario considerar nuevos factores asociados con la tortuosidad o bien plantear una propuesta alternativa para sistemas mesoestructurados de esas características, cuyos poros se agrupan en forma de conductos que no presentan cuellos de botella y que se ordenan en dominios nanométricos.

#### 3. Conclusiones

El modelo teórico propuesto que plantea la acción conjunta entre capilaridad y evaporación resultó de utilidad para describir la dinámica de imbibición en PDM que presentan conformaciones estructurales disímiles. En este sentido, se lograron determinar parámetros nanofluídicos relevantes del sistema de estudio y correlacionar los resultados con la propuesta del modelo de TPC, la cual aporta una mirada alternativa al sistema relacionando las dimensiones estructurales de las matrices con los valores de coeficientes de infiltración para un dado fluido. Esto brinda, potencialmente, la posibilidad de inferir la naturaleza estructural de una mesoestructura a partir de sencillos experimentos de imbibición capilar. Por otro lado, desde la perspectiva de la infiltración necesaria para una dada aplicación, podría abordarse el diseño racional de la matriz mesoporosa según la relación de sus dimensiones críticas (radio de poro y cuello). O bien, a la inversa: conociendo la matriz mesoporosa en todas sus dimensiones, podría predecirse el comportamiento de imbibición de un determinado fluido de acuerdo al valor del coeficiente de infiltración. Además, la imbibición diferencial de fluidos con distintas características contribuiría con la identificación de los mismos de acuerdo a su dinámica de infiltración. Conjuntamente, estos resultados no sólo revelan la complejidad de la dinámica de imbibición sino que también consolidan el camino hacia el desarrollo de sistemas nanofluídicos con aplicaciones concretas en base a PDM, aportando nuevos conocimientos del sistema en estudio desde una perspectiva teórica basada en estudiar la dinámica de los nanoflujos, que aún no había sido exhaustivamente explorada.

Por otra parte, se reportó un fenómeno interesante en las películas delgadas de sílice, donde se observó un comportamiento oscilatorio en el movimiento del frente de avance que podría responder a desequilibrios entre los fenómenos de evaporación e infiltración capilar. En este contexto, el principal interrogante que se plantea es por qué este comportamiento oscilatorio ocurre en este tipo de mesoestructuras y no en las otras morfologías. Por el momento, el fenómeno continúa siendo investigado desde sus fundamentos teóricos. En esta línea, se están realizando análisis de imágenes más sofisticados para comprender esta particular dinámica de imbibición en las MSH, basando los estudios en el comportamiento de adsorción/desorción de esta mesoestructura y su relación con la atmósfera de agua que rodea a la gota. No obstante, desde el punto de vista práctico, el fenómeno genera una visión más amplia en el área de micro y nanodispositivos, dado que proporciona un concepto novedoso que podría incorporarse como mecanismo de operación para el movimiento de fluidos. De hecho, hemos demostrado recientemente en nuestro grupo de investigación que el movimiento oscilatorio espontáneo en estas PDM puede ser explotado para generar corriente eléctrica en el sistema.<sup>27</sup>

Por otro lado, considerando que uno de los objetivos principales de esta Tesis es utilizar las películas mesoporosas como medios comunicantes entre fluidos, resulta esencial que el comportamiento de imbibición dentro de la matriz no se limite a distancias acotadas. Sin embargo, las observaciones detalladas hasta el momento, revelan que el alcance del anillo de imbibición a través de la matrices mesoporosas estudiadas es de relativo corto alcance, dado que la posición de estado estacionario  $x_{ee}$  para cada mesoestructura se definió en valores menores a los 100µm. Desde el punto de vista práctico, esta característica podría ocasionar dificultades al momento de afrontar desarrollos tecnológicos, encareciendo y complejizando los procesos de fabricación y/u operación de los dispositivos. Por ejemplo, dos reservorios líquidos destinados a comunicarse mediante la matriz porosa tendrían que posicionarse entre ellos a distancias muy cortas para lograr que sus anillos de imbibición entren en contacto, lo cual requeriría métodos de colocación de líquidos o depósito de gotas con precisión micrométrica. De igual manera, transportar especies químicas dentro de los nanoporos a expensas de la imbibición espontánea estaría restringido a cubrir áreas extremadamente pequeñas y no resultaría de utilidad. En este sentido, obtener avances del fluido a distancias mayores podría conducir hacia novedosas aplicaciones y facilitar los desarrollos. En función del modelo teórico propuesto, existen básicamente dos vías alternativas que podrían abordarse para lograr desplazamientos más extensos del frente de imbibición. Por un lado, alterar la influencia de la capilaridad en el sistema y por el otro, la tasa de evaporación.

En primer lugar, modificar la capilaridad en estos sistemas de películas mesoporosas implicaría directamente modificar la muestra en sí misma, es decir, las dimensiones críticas de la mesoestructura. Teniendo en cuenta que  $x_{ee}$  se encuentra influenciada por factores geométricos como el espesor de las películas h y el radio de poro  $r_p$  podrían alterarse estas características de las matrices para lograr desplazamientos diferenciales.

48

Otra de las vías posibles para lograr un mayor avance del fluido, consiste en abordar la problemática desde el control de la evaporación. Por ejemplo, recurrir a soluciones acuosas de iones o moléculas implicaría una reducción en la velocidad de evaporación del fluido que se utiliza y eso conduciría a desplazamientos mayores porque se reduciría la tasa de evaporación en el sistema. Más aún, considerando que las potenciales aplicaciones del sistema seguramente se orientarán hacia el empleo de fluidos distintos al agua pura para establecer conexiones nanofluídicas mediadas por las PDM, esta última alternativa constituye un camino más versátil hacia otras potencialidades que pueda adquirir el desarrollo. Además, en este contexto, el fenómeno de evaporación a diferencia del fenómeno de capilaridad, es susceptible de ser alterado en el tiempo, es decir, a medida que ocurre la imbibición del fluido. En cambio, recurrir al predominio de la capilaridad para promover avances hasta distancias mayores, implicaría un sistema con menos versatilidad, dado que el grado de capilaridad se incrementaría a causa de la mesoestructura, que es un componente invariable cuando el sistema ya está en funcionamiento. Cabe destacar que los hallazgos reportados a lo largo de este Capítulo demostraron que la evaporación es un fenómeno clave en sistemas de películas delgadas y desempeña un rol fundamental en la dinámica de imbibición. Por este motivo, de aquí en adelante, se pondrá énfasis en alterar la influencia de la evaporación para lograr el desplazamiento del fluido hasta distancias mayores.

Particularmente, en el Capítulo 3 se afrontará el desafío de establecer posicionamientos mayores para los anillos de imbibición utilizando soluciones acuosas que intrínsecamente presentan menor velocidad de evaporación, lo cual ampliará las capacidades del sistema frente a esta nueva propuesta. Por otro lado, en el Capítulo 4 se abordará un enfoque novedoso con el objetivo de demostrar el dinamismo que puede adquirir el sistema cuando se altera el grado de evaporación de un fluido durante la imbibición. Específicamente, se recurrirá a modificar la temperatura del sistema para alterar el grado de evaporación. De esta manera, se propone el desafío de abordar ambas perspectivas con miras a descubrir nuevas potencialidades tecnológicas en estos sistemas nanoestructurados.

#### 4. Referencias

- Lucas, R. Ueber Das Zeitgesetz Des Kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. Kolloid-Z. 1918, 23, 15–22.
- (2) Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.* **1921**, *17* (3), 273–283.
- (3) Violi, I. L.; Perez, M. D.; Fuertes, M. C.; Soler-illia, G. J. A. A. Highly Ordered, Accessible and Nanocrystalline Mesoporous TiO 2 Thin Films on Transparent Conductive Substrates. *Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4320–4330.
- (4) Angelomé, P. C.; Cecilia Fuertes, M.; Soler-Illia, G. J. A. A. Multifunctional, Multilayer, Multiscale: Integrative Synthesis of Complex Macroporous and Mesoporous Thin Films with Spatial Separation of Porosity and Function. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (18), 2397–2402.
- (5) Malfatti, L.; Bellino, M. G.; Innocenzi, P.; Soler-Illia, G. J. A. A. One-Pot Route to Produce Hierarchically Porous Titania Thin Films by Controlled Self-Assembly, Swelling,

and Phase Separation. Chem. Mater. 2009, 21 (13), 2763-2769.

- (6) Grosso, D. How to Exploit the Full Potential of the Dip-Coating Process to Better Control Film Formation. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (43), 17033–17038.
- (7) Scriven, L. E. Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating. *MRS Proc.* **1988**, *121*, 717–729.
- (8) Losurdo, M.; Hingerl, K. *Ellipsometry at the Nanoscale*; Springer: U.S.A, 2013.
- (9) Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21* (26), 12362–12371.
- (10) Mittal, K. L. Contact Angle, Wettability and Adhesion, Vol. 6.; Brill: The Netherlands, 2009.
- (11) Plawsky, J. L.; Fedorov, A. G.; Garimella, S. V.; Ma, H. B.; Maroo, S. C.; Chen, L.; Nam, Y. Nano- and Microstructures for Thin-Film Evaporation—A Review. *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **2014**, *18* (3), 251–269.
- (12) Ceratti, D. R.; Faustini, M.; Sinturel, C.; Vayer, M.; Dahirel, V.; Jardat, M.; Grosso, D. Critical Effect of Pore Characteristics on Capillary Infiltration in Mesoporous Films. *Nanoscale* **2015**, 7 (12), 5371–5382.
- (13) Liu, M.; Wu, J.; Gan, Y.; Hanaor, D. a. H.; Chen, C. Q. Evaporation Limited Radial Capillary Penetration in Porous Media. *Langmuir* **2016**, *32* (38), 9899–9904.
- (14) Scherer, G. W. Theory of Drying. J. Am. Ceram. Soc. 1990, 73 (1), 3-14.
- (15) Hall, C.; Hoff, W. Rising Damp: Capillary Rise Dynamics in Walls. *Proc. R. Soc. A* 2007, 463 (April), 1871–1884.
- (16) Fries, N.; Odic, K.; Conrath, M.; Dreyer, M. The Effect of Evaporation on the Wicking of Liquids into a Metallic Weave. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *321* (1), 118–129.
- Rogacs, A.; Steinbrenner, J. E.; Rowlette, J. a.; Weisse, J. M.; Zheng, X. L.; Goodson, K. E. Characterization of the Wettability of Thin Nanostructured Films in the Presence of Evaporation. *J. Colloid Interface Sci.* 2010, 349 (1), 354–360.
- (18) Gruener, S.; Hermes, H. E.; Schillinger, B.; Egelhaaf, S. U.; Huber, P. Capillary Rise Dynamics of Liquid Hydrocarbons in Mesoporous Silica as Explored by Gravimetry, Optical and Neutron Imaging: Nano-Rheology and Determination of Pore Size Distributions from the Shape of Imbibition Fronts. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *496*, 13–27.
- (19) Prime, N.; Housni, Z.; Fraikin, L.; Léonard, a.; Charlier, R.; Levasseur, S. On Water Transfer and Hydraulic Connection Layer During the Convective Drying of Rigid Porous Material. *Transp. Porous Media* **2015**, *106* (1), 47–72.
- (20) Su, F.; Ma, H.; Han, X.; Chen, H. H.; Tian, B. Ultra-High Cooling Rate Utilizing Thin Film Evaporation. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101* (11), 3–5.
- (21) Hu, H.; Larson, R. G. Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate. J. Phys. Chem. B 2002, 106 (6), 1334–1344.
- (22) Jiang, L.; Liu, Y.; Teng, Y.; Zhao, J.; Zhang, Y.; Yang, M.; Song, Y. Permeability Estimation of Porous Media by Using an Improved Capillary Bundle Model Based on Micro-CT Derived Pore Geometries. *Heat Mass Transf.* **2017**, *53* (1), 49–58.
- (23) Lide, D. R. Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004; CRC Press: U.S.A, 2003.

- (24) Berli, Claudio L. A.; Mercuri, Magalí; Bellino, M. G. Modeling the Abnormally Slow Infiltration Rate in Mesoporous Films. *Phys. Chem. Chem, Phys* **2017**, *19* (1), 1731– 1734.
- (25) Dullien, F. a L.; El-Sayed, M. S.; Batra, V. K. Rate of Capillary Rise in Porous Media with Nonuniform Pores. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *60* (3), 497–506.
- (26) Patro, D.; Bhattacharyya, S.; Jayaram, V. Flow Kinetics in Porous Ceramics: Understanding with Non-Uniform Capillary Models. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007, 90 (10), 3040–3046.
- (27) Gimenez, R.; Mercuri, M.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G. Electrical Current Nanogeneration Driven by Spontaneous Nanofluidic Oscillations. *Nanoscale* **2018**.

#### NOTAS

A Reprinted by permission from Springer Nature: Springer, Heat Mass Transfer. Jiang, L. et al. Permeability estimation of porous media by using an improved capillary bundle model based on micro-CT derived pore geometries. Copyright 2017.

# **CAPÍTULO 3**



"Mide lo que sea medible y haz medible aquello que no lo sea" Galileo Galilei

## Capítulo 3

# Una Herramienta Nanofluídica *a cielo abierto*: Química Localizada asistida por Películas Mesoporosas

Uno de los objetivos que forma parte del eje principal de la tesis es utilizar las películas mesoporosas como plataformas nanofluídicas funcionales para comunicar y transportar fluidos a través de la imbibición espontánea en los nanoporos. Hasta el momento, los resultados presentados en el Capítulo anterior comprendieron estudios de imbibición capilar en Películas Delgadas Mesoporosas (PDM) de estructuras disímiles únicamente en presencia de agua pura. Sin embargo, las potenciales aplicaciones que podrían desarrollarse a partir de este sistema, seguramente requerirán la utilización de soluciones acuosas con contenido iónico o molecular que presentarán un comportamiento diferencial respecto al estudiado para el agua pura. Por otro lado, una de las principales limitaciones del sistema en desarrollo consiste en el rango acotado de distancias a las que puede llegar el fluido por imbibición espontánea. En principio, esta característica obstaculiza seriamente el abordaje de pruebas de concepto para estudiar la comunicación nanofluídica medida por las matrices, dado que la imbibición está limitada a distancias muy cercanas al borde de la gota. Por este motivo, se dificultan los ensayos debido a la necesidad de depositar sobre la superficie gotas contiguas con separación micrométrica para que los anillos de imbibición entren en contacto espontáneamente. A su vez, esto obstaculiza el desarrollo de futuras aplicaciones específicas basadas en la interacción de reactivos a través de la matriz porosa.

Por otro lado, cabe destacar la relevancia del estudio de fenómenos biológicos y químicos que ocurren de manera localizada en el espacio. Esto es debido a las múltiples potencialidades que ofrece la química confinada en espacios controlados, como por ejemplo la posibilidad de manipular la cinética de las reacciones, monitorear procesos biológicos fundamentales y sintetizar nanomateriales de manera localizada.

Por este motivo, uno de los desafíos de este Capítulo es emprender una estrategia que permita el desplazamiento del anillo de imbibición hasta distancias mayores, conservando la autonomía del sistema, de modo que puedan desarrollarse aplicaciones a expensas del contacto

53

nanofluídico entre especies químicas dentro de la matriz. En este sentido, una de las alternativas consiste en explorar la dinámica de imbibición de soluciones acuosas, las cuales presentan menor velocidad de evaporación en *bulk* a causa de los iones o moléculas presentes en la solución. Si esta característica persiste cuando las soluciones se embeben en los nanoporos, podría alterarse el equilibrio entre la capilaridad y la evaporación y se lograrían posicionamientos del fluido hasta distancias mayores a causa de la menor evaporación. En consecuencia, esto facilitaría el contacto espontáneo entre reactivos a través de la matriz porosa. El siguiente desafío será evaluar si, de esta manera, el sistema adquiere mayor versatilidad y la capacidad de proyectar aplicaciones concretas basadas en la química localizada.

#### 1. <u>Soluciones Acuosas como Recurso para Incrementar la Imbibición</u> <u>Espontánea</u>

Una de las aproximaciones que resulta útil para abordar la problemática es entender las propiedades de las soluciones en estado *bulk* desde el punto de vista molecular. Cuando se añade un soluto no volátil al agua pura se obtiene una solución acuosa que presenta propiedades diferenciales a las del agua y a las del soluto en estado puro. Determinadas propiedades de la solución ahora se modifican en función de la proporción de soluto que se agrega; de hecho la presión de vapor es una de las propiedades coligativas que se altera como consecuencia de este proceso. Particularmente, el agregado de soluto conduce a una disminución en la presión de vapor del agua pura.<sup>1</sup> En la Figura 3.1 se ejemplifica la variación en la presión parcial de vapor de agua en función de la concentracion de soluto (HCI, NaOH y HNO<sub>3</sub>) para distintas soluciones acuosas a 20°C.<sup>2</sup> Cuando las concentraciones equivalen a cero, los puntos de las curvas corresponden a la presión de vapor del agua pura a 20°C (17,5 mmHg). En general, cuanto mayor es la cantidad de soluto, menor es la presión parcial de vapor de soluto mayor es la cantidad de soluto, menor es la presión parcial de vapor de agua en el sistema.



Figura 3.1: Presión de vapor en soluciones acuosas. Presión de vapor de agua a 20°C en función de la concentración de soluto (HCl, NaOH y HNO<sub>3</sub>).

Esta tendencia se puede explicar porque las moléculas de soluto disminuyen la proporción de moléculas de agua por unidad de área expuesta de solución. Por consiguiente, esto provoca que la velocidad de evaporación de agua en la solución resulte menor que la del agua pura. A su vez, la velocidad de condensación está en directa relación con la proporción de moléculas de agua presentes en el vapor que rodea la solución (presión de vapor). Por lo tanto, la menor velocidad de evaporación se equilibra con la menor velocidad de condensación y se obtiene una presión de vapor menor en el equilibrio.<sup>3</sup>

Cabe destacar que si bien estas propiedades están estudiadas exhaustivamente en sistemas *bulk*, el escenario no sería necesariamente el mismo para los sistemas nanoporosos. El mayor interrogante a resolver es establecer si esta propiedad de las soluciones acuosas en *bulk* se manifiesta de igual manera en la nanoescala favoreciendo el avance del frente hasta distancias mayores. En este sentido, uno de los desafíos principales de este Capítulo reside en evaluar el comportamiento de este tipo de soluciones dentro de las matrices y estudiar la potencialidad que ofrecen para desarrollar interacciones nanofluídicas mediadas por PDM.

#### 2. <u>Dinámica de Imbibición de Diferentes Soluciones Acuosas en las</u> <u>Películas Mesoporosas</u>

Una de las experiencias preliminares consistió en estudiar el comportamiento del anillo de imbibición utilizando soluciones iónicas que presentan intrínsecamente menor velocidad de evaporación, asumiendo que esa característica favorecería un avance más extendido del fluido dentro de la matriz porosa. Para los primeros ensayos, se optó por utilizar una solución acuosa de cloruro de sodio (NaCl), por tratarse de una solución conformada por elementos sencillos que son frecuentes en la naturaleza, así como en sistemas biológicos y en las actividades industriales en general. Se prepararon dos soluciones de NaCl de distinta concentración (1M y 0,1M) y se observó el comportamiento de imbibición en presencia de estos fluidos en las Mesoestructuras de Titania de tipo Canales (MTC).

En primer lugar, se observó que cuando se coloca una gota de 5µl de cada una de estas soluciones sobre las muestras MTC, en ambos los casos se genera un anillo de imbibición alrededor de la gota que es considerablemente mayor en comparación con el que manifiesta el agua pura en las mismas mesoestructuras. En la Figura 3.2 se muestran fotografías de microscopía óptica donde se observan los anillos de imbibición generados por las soluciones de NaCl 1M (a) y 0,1M (b). Ambas fotografías fueron tomadas luego de 120 segundos de haber depositado las gotas sobre las PDM, cuando el frente de avance aún no había alcanzado la posición de estado estacionario.

En principio, las fotografías sugieren que el fluido exhibe un comportamiento diferencial que depende fuertemente de la concentración de NaCl, registrándose a los 120 segundos un avance de 574µm para la solución más concentrada *versus* 385µm para el caso de NaCl 0,1M.



<u>Figura 3.2</u>: Comportamiento de imbibición de soluciones acuosas en PDM. Las imágenes de microscopía óptica muestran los anillos de imbibición capilar generados por soluciones de NaCl 1 M (a) y 0,1M (b) sobre muestras MTC. Las fotografías fueron tomadas luego de 2 minutos de haber depositado las gotas.

Con el objetivo de estudiar más detenidamente la dinámica de imbibición en cada uno de los casos, se registró la cinética de avance para las soluciones de NaCl 1M y 0,1 M y se obtuvieron los gráficos que se muestran en la Figura 3.3.





Con el fin de obtener un parámetro que permita estimar el grado de evaporación del sistema en presencia de estas soluciones, se realizó un ajuste al modelo que describe la dinámica de imbibición en las PDM (Ecuación 2.8, Capítulo 2). Los cálculos y parámetros de ajuste obtenidos se resumen en la Tabla 3.1 (se añadieron los datos para el agua pura para facilitar las comparaciones).

Muestra	x <sub>ee</sub> (µm)	τ (s)	<i>с</i> (µm²/s)	<i>m</i> <sub>ev</sub> (kg/(m²s))
Agua pura	63	5,3	755	1,7 x 10 <sup>-5</sup>
NaCI 1M	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	1260	9 x 10 <sup>-10</sup>
NaCI 0,1M	466	185	1173	5 x 10 <sup>-7</sup>

<u>Tabla 3.1</u>: Parámetros de ajuste para soluciones acuosas y agua pura. Los cálculos se efectuaron a partir de las Ecuaciones 2.5 y 2.7 (Capítulo 2) considerando  $\rho_{solución} = \rho_{agua} = 10^3 \text{ kg/m}^3$  y las características estructurales (*h* y Ø) de la muestra MTC (Tabla 2.1, Capítulo 2).

En primer lugar, una de las características más sobresalientes de estos resultados es que el comportamiento de imbibición de las soluciones acuosas resultó sustancialmente distinto al del agua pura, sobre todo en el caso del NaCl 1M, dado que el fluido no tiende a una posición estacionaria durante al menos los 3 minutos del ensayo. De acuerdo a los datos experimentales para este caso, se observa una tendencia a la dinámica clásica de Lucas-Washburn  $(x^2 \sim t)$ , ya que virtualmente parecería que el fluido no se detiene, lo cual queda reflejado en el valor obtenido para  $x_{ee}$ . Esto es consistente con lo reportado por Ceratti *et al.*  $^4$ en referencia a la imbibición capilar de soluciones iónicas en PDM. Al mismo tiempo, el valor elevado de  $\tau$  (10<sup>5</sup> s) y la reducida tasa de evaporación (9x10<sup>-10</sup> kg/(m<sup>2</sup>s)), dan cuenta de una de las características que era esperable para el sistema en estas condiciones, ya que al tratarse de una solución concentrada se reduce drásticamente la velocidad de evaporación en comparación con el agua pura y el sistema es capaz de presentar posiciones de avance hasta distancias significativamente mayores. En el caso del NaCl 0,1M, el sistema se asemeja más al agua pura en cuanto a su dinámica de imbibición, dado que los datos experimentales manifiestan una clara tendencia a una posición de estado estacionario durante los últimos segundos del ensayo, lo cual queda reflejado por el valor obtenido de xee (466µm) que es coincidente con lo que se muestra en el gráfico. Por otra parte, se obtuvo un valor de auconsiderablemente alto (185s) en comparación con el agua pura y una menor tasa de evaporación (4,9 x 10<sup>-7</sup> kg/(m<sup>2</sup>s)) que difiere del agua en casi dos órdenes de magnitud. Cabe destacar que los datos experimentales son coherentes con lo esperado para las soluciones acuosas con contenido iónico, ya que intrínsecamente presentan menor velocidad de evaporación en bulk; estos ensayos demostraron que esta característica persiste en la nanoescala. Por otro lado, cabe señalar que el coeficiente de infiltración resultó ser prácticamente el mismo para ambas soluciones (1260 vs 1173 μm²/s), lo cual es esperable considerando que se trata de la infiltración capilar del mismo tipo de fluido (NaCl en agua) en la misma matriz mesoporosa. Esencialmente, las diferencias en los avances son atribuibles a las distintas velocidades de evaporación debido a la concentración de soluto en cada solución.

De esta manera, los experimentos demostraron que el avance espontáneo de los fluidos con contenido iónico puede ocurrir hasta distancias casi milimétricas (>700µm para NaCl 1M), lo cual contribuyó a considerar la posibilidad de abordar estudios más complejos que proyecten el desarrollo de aplicaciones nanofluídicas a partir de la infiltración espontánea de soluciones acuosas.

En este contexto, se propone explorar el comportamiento de imbibición capilar de soluciones iónicas estudiando la interacción entre fluidos a través de la matriz porosa. Entonces, el principal interrogante que se plantea, consiste en establecer si las PDM pueden mediar como plataformas nanofluídicas comunicantes entre reactivos que no están en contacto físico, es decir, que se presentan en forma de gotas/reservorios aislados. En base a esto, otra de las cuestiones a resolver será determinar si las PDM pueden constituir una nueva concepción de dispositivo simple y autónomo a partir de una única superficie expuesta.

#### 3. <u>Interacción Nanofluídica "a cielo abierto" mediada por Películas</u> <u>Mesoporosas</u>

Gracias a los avances de los últimos años en tecnologías de micro y nanofabricación<sup>5,6</sup> se han desarrollado numerosas aplicaciones en el campo de los dispositivos nanofluídicos, en áreas tan diversas como separación, sensado, conversión energética y manipulación molecular.<sup>7-11</sup> A modo de ejemplo, en el área de biosensores, los esfuerzos se orientan continuamente a desarrollar dispositivos portables, fáciles de operar, que requieran pequeños volúmenes para su funcionamiento y que efectúen una detección rápida en cuestión de minutos.12 Históricamente, el test de embarazo<sup>13</sup> y el dispositivo para el control de glucemia<sup>14</sup> son ejemplos claros de dos sucesos comerciales que cumplen con las premisas básicas para garantizar el éxito de un dispositivo micro o nanofluídico. Dos de las cualidades que se destacan, por ejemplo, en el dispositivo para el test de embarazo, son la autonomía en su modo de operación y la portabilidad. Estas características los distingue de muchos dispositivos que suelen integrarse con sistemas de invección de fluidos, como bombas de jeringa o peristálticas,15-17 lo cual suele complejizar su operación y dificultar la portabilidad de los mismos, requiriendo el acople preciso y robusto de conectores y mangueras específicos para generar la conexión con el sistema de inyección. Por lo tanto, hay dispositivos como el test de embarazo que recurren al bombeo pasivo.<sup>18,19</sup> una alternativa interesante, cada vez más estudiada, basada en llenar los microcanales o sustratos porosos mediante fuerzas capilares, generando así un sistema autónomo. En relación a este punto, la imbibición espontánea de los fluidos en las PDM a partir del depósito de gotas sobre su superficie constituye una ruta novedosa hacia el desarrollo de sistemas nanofluídicos miniaturizados basados en modos de operación sencillos y autónomos.

Por otra parte, la posibilidad de desarrollar sistemas conectados nanofluídicamente abre nuevos horizontes en el campo de las aplicaciones tecnológicas, donde las PDM pueden protagonizar novedosos fenómenos de transporte en la nanoescala y ser explotadas como plataformas nanofluídicas para la comunicación y confinamiento de reacciones químicas.

Con el propósito de abordar una prueba de concepto que permita contrastar la hipótesis de la interacción nanofluídica mediada por PDM, fue necesario, inicialmente, determinar a partir de qué técnica iba a llevarse a cabo la detección de la conexión entre fluidos. Para ello, se optó por recurrir a una reacción química de precipitación entre dos soluciones cuya interacción genere un resultado prácticamente instantáneo y evidente a ojo desnudo cuando se realiza una prueba a escala de laboratorio. De este modo, podría asumirse que la detección óptica en las PDM sería relativamente sencilla, dado que la acumulación del compuesto precipitado dentro de los poros provocaría un cambio el índice de refracción que otorgaría mayor contraste para visualizar el fenómeno de conexión nanofluídica. En este sentido, se iniciaron estudios de imbibición capilar sobre muestras MTC y Mesoestructuras de Titania tipo Esponja (MTE), a partir de la infiltración de soluciones de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) y cloruro de sodio (NaCl), los

cuales reaccionan formando cloruro de plata (AgCl) de acuerdo a la reacción presentada en la Ecuación 3.1.

$$AgNO_{3(ac)} + NaCI_{(ac)} \rightarrow AgCI_{(s)} + NaNO_{3(ac)}$$
 3.1

Esta reacción química es ampliamente conocida y se evidencia típicamente por la presencia de un sólido blanco precipitado.<sup>20,21</sup>

En general, la metodología que se llevó a cabo consistió en depositar dos gotas, una de cada uno de los reactivos (AgNO<sub>3</sub> y NaCl), sobre las PDM y esperar la infiltración espontánea de los fluidos dentro de la matriz hasta poder evidenciar la ocurrencia (o no) de la conexión entre ambos frentes de avance. El comportamiento de imbibición se siguió continuamente a través de un microscopio óptico por reflexión. En la Figura 3.4 se esquematiza la metodología que se llevó a cabo para realizar las pruebas de concepto.



Figura 3.4: Metodología para estudios de interacciones nanofluídicas en PDM. A partir de una PDM limpia y seca (1) se depositan las gotas de los reactivos involucrados (2), realizando un seguimiento de los fenómenos a través de microscopía óptica por reflexión (3) y adquiriendo las imágenes y/o videos mediante un software (4).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para ambos tipos de mesoestructuras de titania.

#### 3.1. Reacciones Químicas Localizadas en las Plataformas Nanofluídicas

Se utilizaron soluciones acuosas de AgNO<sub>3</sub> 0,1M y NaCl 1M para llevar a cabo los ensayos de interacción nanofluídica a través de las PDM de titania. En este sentido, se colocó sobre cada una de las mesoestructuras una gota de 7µl de cada uno de los reactivos, manteniendo una distancia entre ellas de aproximadamente 10mm. En la Figura 3.5a se muestra lo que puede apreciarse a ojo desnudo en una muestra MTC cuando se realiza una inspección del fenómeno de forma macroscópica al cabo de 5 minutos. A la izquierda se ubica la gota de AgNO<sub>3</sub> 0,1M y a la derecha la gota de NaCl 1M. Cada uno de los líquidos genera su propio halo de imbibición capilar alrededor de la gota, los cuales pueden distinguirse porque la zona húmeda de la película produce un cambio en el índice de refracción en relación a la zona seca. En la región central de la fotografía puede apreciarse la precipitación localizada de AgCl, que se hace

evidente por la presencia de una línea blanca en la zona de contacto entre ambos anillos de imbibición. En el dibujo de la Figura 3.5b se esquematiza el fenómeno de infiltración dentro de la matriz.



**Figura 3.5**: **Química localizada en MTC**. a) Fotografía donde se observan las dos gotas de reactivos sobre la PDM (AgNO<sub>3</sub> a la izquierda y NaCl a la derecha) y la reacción de precipitación localizada de AgCl en la zona de contacto entre los anillos de imbibición. b) Representación esquemática de la química localizada. A partir de la imbibición capilar de cada reactivo dentro de los poros sucede la reacción localizada en la interfase entre los anillos de imbibición. c) Secuencia temporal de imágenes de microscopía óptica donde se observa la conexión nanofluídica entre los anillos de imbibición, desde la fase inicial donde no están en contacto (t=0) hasta que se produce la precipitación a lo largo de toda la zona de contacto (t=30s).

Una de las primeras observaciones que vale la pena destacar, es el grado de avance del anillo de imbibición de cada uno de los reactivos (~3mm), significativamente superior en comparación con el frente de avance registrado para el agua pura en los ensayos previos (~63µm) sobre las mismas PDM. En relación a esta distinción, cabe señalar que diversos estudios<sup>22</sup> indican que la velocidad de evaporación de las soluciones de NaCl en medios porosos decrece conforme aumenta la concentración, la actividad de la solución de NaCl se incrementa<sup>23</sup> y con ello aumenta la velocidad de evaporación. Estos datos sugieren que el mayor avance registrado para las soluciones iónicas en comparación con el agua pura puede atribuirse a que en esos casos se encuentra alterado el balance capilaridad-evaporación y las soluciones más concentradas (hasta ~1M para el NaCl) presentan menor velocidad de evaporación y con ello un balance a favor del avance del anillo de imbibición, tal cual se observó en los experimentos preliminares de la sección anterior. Por otro lado, volviendo al análisis de la fotografía de la Figura 3.5a, en la región intermedia ubicada entre las dos gotas puede observarse una delgada

línea blanca que se forma a lo largo de la juntura visible entre ambos anillos de imbibición. Esta es la zona de contacto físico entre ambos reactivos, los cuales interactuaron únicamente al ser transportados espontáneamente a través de la matriz mesoporosa. En efecto, esta zona que de aquí en adelante será considerada como la *zona de reacción*, corresponde a la región donde ocurre la reacción química de precipitación de AgCI, como consecuencia del contacto nanofluídico entre ambos reactivos.

Por otro lado, el fenómeno también se observó detenidamente a través de microscopía óptica para estudiar en detalle la zona de reacción. En la Figura 3.5c se muestra una secuencia de imágenes consecutivas que corresponden a fotografías donde se observa el avance de los halos de imbibición en función del tiempo hasta que sucede la reacción de precipitación abrupta de AgCl debido al contacto nanofluídico entre los reactivos. Además, verificando lo que se observa también a ojo desnudo (Figura 3.5a), el fenómeno sucede de manera localizada, de una manera bien definida, únicamente en la zona visible donde entran en contacto los anillos de imbibición. En esa región, se genera una línea oscura que corresponde a la presencia del compuesto precipitado, el cual produce un cambio notable en el índice de refracción de la matriz mesoporosa.

Por otra parte, en la Figura 3.6 se presenta una secuencia temporal de fotografías de microscopía óptica donde se muestra la ocurrencia del fenómeno en las MTE.



**Figura 3.6**: Química localizada en MTE. Secuencia temporal de imágenes de microscopía óptica donde se muestra la conexión nanofluídica entre reactivos (AgNO<sub>3</sub> a la izquierda y NaCl a la derecha) a partir de sus anillos de imbibición. El tiempo inicial t = 0 corresponde al momento en que se depositaron las gotas sobre la PDM. Cuando los frentes se encuentran próximos se observa la reacción de precipitación temprana de AgCl (señalada en cada imagen por la flecha amarilla a partir de los 85 segundos de haber colocado las gotas). Barras de escala: 50µm.

En primer lugar, cabe mencionar que los anillos de imbibición de cada reactivo (AgNO<sub>3</sub> a la izquierda y NaCl a la derecha) tienen un comportamiento similar en comparación a las MTC, dado que las soluciones iónicas avanzan significativamente más lejos en comparación con el agua pura. En principio, esta observación se condice con lo ya expuesto y de manera análoga puede atribuirse a las características propias de los fluidos iónicos en cuanto a su velocidad de evaporación en medios porosos. Principalmente, las imágenes demuestran que la reacción de precipitación ocurre nuevamente de manera localizada en la zona visible donde ambos frentes se conectan nanofluídicamente, demostrando que el fenómeno de localización no se limita a una mesoestructura en particular. Sin embargo, estos experimentos en las MTE dejan en evidencia un fenómeno adicional al de la precipitación localizada, el cual puede advertirse cuando los anillos llegan a estar próximos. En este experimento en particular, puede observarse a partir de la imagen que corresponde a los 85 segundos luego de haber colocado

las gotas sobre la superficie de las muestras (Figura 3.6). En esa fotografía pueden distinguirse tres regiones claramente diferenciadas. Por un lado, las zonas que presentan un color más oscuro y que se corresponden con los anillos de imbibición de cada reactivo; por otro lado, las zonas de color más claro representando el área seca de la película delgada; y por último, en el centro, una delgada línea de color oscuro intenso que corresponde a la reacción de precipitación. Las flechas en las imágenes señalan la región en donde puede observarse que la línea de color intenso que representa la precipitación se forma de manera anticipada, antes de que los anillos de imbibición entren en contacto. Esencialmente, lo que se reconoce en estas imágenes es la ocurrencia de una reacción de precipitación. En este contexto, se propone que podría tratarse del fenómeno de frente ensanchado o difuso que se presenta durante la imbibición espontánea de los fluidos en medios porosos.<sup>24–27</sup> Esto sucede porque el frente de avance ópticamente visible es precedido por una zona insaturada de líquido, la cual crece conforme avanza el tiempo (Figura 3.7c).

Esta zona insaturada, invisible ópticamente, contiene una cantidad de reactivos suficiente para



Distancia a lo largo de la trayectoria del flujo

Figura 3.7: Reacción de precipitación temprana. Imágenes de microscopía óptica donde se compara la reacción localizada en MTE (a) y en MTE (b). La flecha en b) señala la precipitación temprana. En c) se esquematiza el fenómeno de frente ensanchado o difuso que explica la reacción de precipitación temprana en MTE. que se produzca y evidencie ópticamente la reacción química pero no lo suficiente como para generar un cambio significativo en el índice de refracción que permita la visualización de los reactivos embebidos en esa área. En las Figuras 3.7a y 3.7b se presentan dos imágenes comparativas correspondientes a las reacciones químicas localizadas en ambas mesoestructuras. Allí, se observa que efectivamente en las MTE (b) la reacción de precipitación precede al contacto (ópticamente) visible de los anillos de imbibición de AgNO<sub>3</sub> y NaCl, contrariamente a lo que sucede en las MTC (a).

Cabe señalar, que el fenómeno de frente difuso ha sido ampliamente descripto en la literatura en sistemas porosos donde el espesor de los modelos de estudio excede ampliamente los 200nm, como en el caso del papel,<sup>24</sup> monolitos porosos de sílice<sup>26,27</sup> y rocas sedimentarias.<sup>28</sup> Sin embargo, el fenómeno no está evidenciado en PDM, con lo cual este hallazgo en las estructuras MTE cobra importancia en el campo de estudio de frentes difusos en medios porosos, contribuyendo como una herramienta útil para su análisis y detección.

Indudablemente, la geometría de las nanoestructuras es un aspecto relevante a considerar dentro de los factores influyentes en el fenómeno del frente ensanchado.<sup>26</sup> En el caso del presente estudio, podría establecerse una correlación simple entre la variable geométrica y el comportamiento de la interfase aire-líquido a partir de las dimensiones estructurales conocidas para ambos tipos de PDM (MTC y MTE). Así, a partir de estos últimos experimentos puede sugerirse que el efecto de frente ensanchado sería más pronunciado en matrices porosas que exhiben una relación mayor de tamaño de poro *vs* tamaño de cuello. En efecto, las MTC presentan una relación igual a 1,5 mientras que las MTE presentan una relación de 2,7 y manifiestan claramente la ocurrencia del fenómeno. Estas evidencias sugieren que la geometría nanoscópica de las matrices cumple un rol fundamental no sólo sobre los fenómenos de imbibición capilar sino también sobre el fenómeno de frente ensanchado.

Seguidamente, con el objetivo de verificar la presencia de AgCI en la zona de precipitación, se realizó un microanálisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) en dicha área, examinando las muestras en modo de electrones secundarios (SEM). De este modo, pudo corroborarse la presencia conjunta de los elementos Ag y Cl en la juntura visible entre



**Figura 3.8: Microanálisis en la zona de reacción**. Microanálisis de EDS realizado sobre la zona de precipitación localizada. Se muestran los picos de Ag y Cl que confirman la presencia del compuesto precipitado en una muestra MTC. La señal de Ti (titanio) se debe al componente de la matriz.

ambos frentes de avance. Los resultados representativos del microanálisis se exhiben en la Figura 3.8. En el gráfico se observan notoriamente los picos de energía correspondientes a los elementos presentes en los precipitados, Ag y Cl, así como la señal característica del Ti, principal componente de la matriz porosa.

#### 3.1.1. Química localizada extendida

Paralelamente, con la finalidad de extender la aplicabilidad de esta reacción de precipitación localizada a un sistema soportado por un sustrato transparente que permita estudiar los eventos por transmisión, se sintetizaron PDM de tipo MTC sobre un sustrato de vidrio, siguiendo la misma metodología de síntesis que en las películas depositadas sobre silicio (descripto en Capítulo 2). Luego, se realizaron los mismos experimentos de precipitación localizada sobre estas películas análogas a las MTC y se obtuvieron los resultados de la Figura 3.9 a partir de microscopía óptica, en esta oportunidad por transmisión.

En las imágenes se observa nuevamente que la reacción de precipitación de AgCI ocurre de manera localizada en la zona donde ambos anillos de imbibición entran en contacto directo. Además, puede distinguirse la formación de una banda de precipitación que se torna cada vez más oscura conforme avanza el tiempo, la cual se corresponde con la acumulación del compuesto precipitado en esa región.



Figura 3.9: Química localizada en PDM depositadas sobre vidrio. Secuencia temporal de imágenes de microscopía óptica por transmisión donde se muestra la localización de la reacción de precipitación de AgCl a partir de gotas de NaCl 1M y AgNO<sub>3</sub> 0,1M depositadas sobre una mesoestructura de titania de tipo canales sintetizada sobre vidrio.

Conjuntamente, estos ensayos demostraron que las estructuras de titania de tipo MTC, depositadas sobre vidrio o silicio, pueden actuar como plataformas nanofluídicas que permiten la interacción entre reactivos que no están en contacto físico directo. Puntualmente, se demostró la capacidad de las plataformas MTC y MTE de localizar la reacción química de precipitación de AgCl, a partir del depósito de gotas de AgNO<sub>3</sub> y NaCl sobre su superficie, gracias a la conexión nanofluídica generada a través de la matriz mesoporosa.

Siguiendo la misma línea de desarrollo, con el fin de generalizar la factibilidad de utilizar PDM como plataformas comunicantes para localizar reacciones químicas diversas, se realizaron experimentos a partir de otras soluciones acuosas. Los ensayos se efectuaron sobre PDM de titania con estructura tipo MTC, depositadas sobre un sustrato de silicio. En este sentido, se trabajó de forma análoga pero recurriendo a las reacciones presentadas en las Ecuaciones 3.2 y 3.3. En la Ecuación 3.2 se representa la formación de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Cu(OH)<sub>2</sub> a partir de CuSO<sub>4</sub> y NaOH, mientras que en la Ecuación 3.3 se presenta la formación de I<sub>2</sub> y KOH a partir de soluciones de KI y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + Cu(OH)_2 \qquad 3.2$$

$$2KI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2KOH \qquad 3.3$$

Las fotografías de microscopía óptica de la Figura 3.10 resumen los resultados obtenidos luego de haber reaccionado los anillos de imbibición de los reactivos correspondientes. Se utilizaron soluciones de CuSO<sub>4</sub> 0,1M y NaOH 1M (Figura 3.10a) y KI 7M y  $H_2O_2$  30% (Figura 3.10b), manteniendo una distancia de separación entre gotas de ~10mm. En ambos casos, puede observarse la ocurrencia de la reacción localizada en la zona de contacto entre los frentes de avance de cada reactivo.


En resumen, el empleo de soluciones iónicas para lograr extender el avance de los fluidos en las PDM brindó resultados satisfactorios tanto en las muestras MTC como en las MTE, dado que se detectó una diferencia notable entre los avances del agua pura y las soluciones, lo cual demuestra la posibilidad de emplear este tipo de soluciones para aumentar el desplazamiento de los fluidos en estos sistemas, explotando el nuevo balance capilaridad-evaporación que se logra en presencia de los iones. Además, se demostró que las PDM pueden ser utilizadas como plataformas nanofluídicas funcionales para localizar reacciones químicas a partir de gotas de reactivos que no están en contacto físico directo, sino que interactúan nanofluídicamente a expensas del transporte espontáneo dentro de la matriz mesoporosa.

Particularmente, cabe recordar que en las muestras MTE se observó una característica distintiva en relación al comportamiento de la interfase aire-líquido, dado que revelaron un frente ensanchado a partir de la imbibición espontánea de los fluidos, lo cual brinda nuevas perspectivas de estudio para fenómenos de este tipo.

Cabe señalar que la localización espacial de reacciones químicas está convirtiéndose en un requerimiento necesario para el estudio de diversos procesos, fundamentalmente como los que ocurren dentro de compartimentos celulares<sup>29–31</sup> o aquellos vinculados a la síntesis de novedosas nanoestructuras<sup>32</sup> y amplificación de material genético con altos rendimientos.<sup>33</sup> Esto posiciona a los sistemas basados en PDM como valiosos candidatos para mantener un control preciso de los reactivos en la nanoescala, de modo tal que puedan interactuar y mezclarse en posiciones espaciales bien definidas y ser monitoreados en tiempo real a medida que ocurren los procesos.

### 3.2. Localización de Reacciones Químicas en Patrones de Bandas de Precipitación

Los resultados de los ensayos previos abren nuevos caminos hacia la utilización de estas plataformas en diversas áreas de aplicación. A partir de esta nueva perspectiva se profundizará en estudios acerca del comportamiento de las soluciones iónicas en la nanoescala y las características de las reacciones localizadas en distintas condiciones de experimentación, como por ejemplo alterando las concentraciones de los reactivos involucrados. Por este motivo, se procedió a estudiar el fenómeno de precipitación de AgCI sobre las MTC, modificando en los ensayos la concentración de NaCI y manteniendo fija la concentración de AgNO<sub>3</sub>.

En este sentido, se utilizaron soluciones acuosas de NaCl 1M; 0,1M y 0,01M y se realizaron los ensayos sobre muestras MTC. Se colocaron gotas de 7µl de cada uno de los reactivos enfrentadas con gotas de AgNO<sub>3</sub> en concentración 0,1M. En la Figura 3.11 se presentan las fotografías de microscopía óptica correspondientes a la zona de reacción, es decir, a la región donde los halos de imbibición de cada reactivo se contactan nanofluídicamente generando la precipitación localizada de AgCl. Cada una de las imágenes es representativa del fenómeno a distintas concentraciones de NaCl con una concentración fija (0,1M) de AgNO<sub>3</sub>. En todas las fotografías la zona izquierda corresponde al frente de imbibición de AgNO<sub>3</sub> y la zona de la derecha al frente de NaCl.



Figura 3.11: Reacciones localizadas en bandas de precipitación en muestras MTC. Imágenes de microscopía óptica donde se observa el fenómeno de localización en distintos patrones de bandas utilizando NaCl 1M (a), NaCl 0,1M (b) y NaCl 0,01M; manteniendo fija la concentración de AgNO<sub>3</sub> 0,1M (reactivo correspondiente al lado izquierdo de las fotografías).

En primer lugar, cabe destacar que las reacciones sucedieron de manera localizada en todos los casos, con la particularidad de que el ancho de la zona de precipitación se fue incrementando a medida que se utilizaban soluciones de NaCl más diluidas, formándose un patrón interesante de bandas y sub-bandas en la zona de reacción para los casos de NaCl 0,1M y NaCl 0,01M. No obstante, en presencia de la solución más concentrada, el precipitado se extendió a lo largo de una estructura lineal que permaneció con un ancho definitivo de aproximadamente 15µm, significativamente menor a los 500µm y 240µm de ancho obtenidos para los casos de NaCl 0,01M y 0,1M, respectivamente.

Paralelamente, se estudió la formación del precipitado en función tiempo, cuantificando el crecimiento de la zona de reacción desde que los anillos de imbibición entran en contacto hasta que se establece de manera definitiva la región de bandas de precipitación. Los resultados de este análisis se presentan en el gráfico de la Figura 3.12a. De acuerdo a lo que puede observarse, los mayores tiempos de formación de las bandas corresponden a las soluciones más diluidas: ~160 segundos para NaCl 0,1M y ~450 segundos cuando se utiliza NaCl 0,01M.

En cambio, en el caso de NaCl 1M, la formación de la única banda observada es prácticamente instantánea, demorando apenas unos segundos en establecerse.



Figura 3.12: Dinámica de la formación de bandas de precipitación. a) Ancho de la zona de precipitación en función del tiempo para las distintas concentraciones de NaCl. b) Evolución escalonada del patrón de bandas de precipitación en función del tiempo. Barras de escala: 100µm.

En resumen, tanto el tiempo de reacción como el ancho de la zona de precipitación, son dependientes de la concentración de NaCI. Estas últimas determinaciones son relevantes dado que aportan información concreta al diseño racional de plataformas nanofluídicas útiles para localizar reacciones químicas en el espacio, contribuyendo a comprender algunos de los parámetros clave necesarios para el desarrollo de distintas aplicaciones, como la concentración de reactivos, los tiempos de reacción, las dimensiones de la reacción localizada, etc.

Por otro lado, una de las particularidades que vale la pena mencionar y ahondar en su interpretación, constituye la formación de bandas y sub-bandas en las zonas de reacción cuando se utilizan las concentraciones de NaCl más diluidas. Las imágenes de las Figuras 3.11b y c demuestran que las bandas se forman de manera ordenada a lo largo de la juntura visible de los anillos de imbibición y son paralelas entre ellas. Estos patrones de bandas característicos podrían atribuirse a la interpenetración de los frentes de avance de cada uno de los reactivos, quedando como resultado de esta superposición la formación del patrón de bandas. Cabe recordar que la infiltración global en las PDM es consecuencia de la acción conjunta entre el llenado capilar y la evaporación. Por lo tanto, a pesar de tener el mismo coeficiente de infiltración, el frente de avance de las soluciones más diluidas se desplaza a menor velocidad que el de las soluciones más concentradas por tener mayor tasa de evaporación (Figura 3.3). Esta menor velocidad de avance se ve reflejada en que los patrones provenientes de las soluciones más diluidas demoran más tiempo en establecerse formándose bandas de un ancho mayor en la zona de precipitación.

Cabe destacar que el caso de la formación de bandas periódicas en las estructuras MTC, responde a un avance del fluido secuencial en el tiempo, de forma escalonada, según lo detallado en la Figura 3.12b para el caso de NaCl 0,01M. En el gráfico se observa que las bandas surgen periódicamente en el tiempo y se van formando en la región del halo de

imbibición correspondiente al NaCl, lo cual sugiere que en este caso la interpenetración ocurre desde el frente de avance de AgNO<sub>3</sub> en dirección hacia el frente de NaCl. La formación de bandas con estas características recuerda a los patrones periódicos de Liesegang, tal como fueron observados en geles conformando membranas ultra-delgadas.<sup>34</sup> Por otra parte, si bien no se realizaron estudios concretos para evaluar el efecto de la acumulación del AgCl en estado sólido dentro de los poros, cabe destacar que la precipitación localizada podría introducir cambios en la resistencia hidrodinámica de la matriz y por consiguiente, provocar obstrucciones parciales que seguramente influencien el patrón de bandas obtenido.

Finalmente, estos resultados sugieren que las reacciones localizadas sobre PDM de tipo MSC se manifiestan definidamente según la concentración de reactivos, lo cual abre un panorama amplio de oportunidades para el desarrollo de aplicaciones de detección más versátiles, de cara a afrontar desafíos que conduzcan a detecciones no sólo cualitativas sino también (semi) cuantitativas, pudiendo establecerse potencialmente el rango de concentraciones más probable de una solución incógnita que al reaccionar produce un patrón de bandas característico.

#### 4. Conclusiones

Los resultados experimentales expuestos a lo largo de este Capítulo, contribuyeron notablemente a generar una visión aún más amplia de las perspectivas tecnológicas que ofrecen las PDM desde el punto de vista de las aplicaciones nanofluídicas. En primer lugar, se comprobó que la utilización de soluciones iónicas conduce a avances del fluido significativamente mayores en comparación con el agua pura. Al mismo tiempo, la trascendencia de los resultados fue más allá de estas observaciones, ya que logró encauzarse el desarrollo de una plataforma nanofluídica con potenciales aplicaciones concretas. Se propuso un enfoque alternativo y novedoso, basado en técnicas de síntesis y fabricación sencillas y de bajo costo, que prescinde de los procesos convencionales de microfabricación. Esta propuesta condujo a un nuevo concepto de dispositivo autónomo capaz de conectar nanofluídicamente reservorios de reactivos químicos que no están en contacto directo entre ellos, sin necesidad de utilizar sistemas de bombeo o inyección de fluidos. Este nuevo enfoque surgió "a cielo abierto", sobre una PDM que actúa como plataforma nanofluídica capaz de localizar reacciones químicas en el espacio simplemente a partir del depósito de gotas sobre su superficie, aprovechando el movimiento espontáneo de los fluidos para crear zonas de mezclado bien definidas donde podría confinarse la síntesis de nanomateriales. En líneas generales, la propuesta "a cielo abierto" presenta ventajas frente a los enfoques tradicionales de las disciplinas micro y nanofluídicas aplicadas. Por un lado, el enfoque prescinde de las etapas complejas de sellado de dispositivos y la conexión con sistemas externos para invectar y transportar los fluidos. Además, admite que de acuerdo al tipo de reacción ésta pueda ser evidenciada a partir de diversos métodos de detección. Esta última característica de la herramienta "a cielo abierto" es relevante dado que le otorga versatilidad, porque en principio la plataforma puede ser acoplada a diversos métodos de detección dependiendo de la reacción

química de estudio. Cabe destacar, que los resultados experimentales fueron concluyentes independientemente del material utilizado para el sustrato y de los reactivos involucrados en las reacciones químicas. Además, esta nueva perspectiva logró desarrollarse sobre al menos dos mesoestructuras disímiles y el fenómeno de química localizada se manifestó de manera evidente en ambos casos. Considerando además, que la morfología y características dimensionales de las mesoestructuras determinan fuertemente las propiedades de infiltración de cada matriz, resulta valioso destacar que en un aspecto, la versatilidad de las plataformas estará directamente vinculada con las condiciones iniciales de síntesis y procesamiento de los nanomateriales. Adicionalmente, la posibilidad de funcionalizar las plataformas con partículas metálicas,<sup>35</sup> enzimas<sup>36,37</sup> u otras moléculas en general,<sup>38,39</sup> abre nuevas perspectivas hacia aplicaciones interesantes en el área de la detección de marcadores moleculares o bien diagnósticos específicos basados en la cuantificación del avance de los fluidos.<sup>40</sup> Esta característica distintiva sumada a las factibilidades descriptas, posiciona a las plataformas nanofluídicas basadas en PDM como potenciales sensores para el desarrollo de estudios biológicos confinados y soportes funcionales para la síntesis controlada de novedosas nanoestructuras.

Desde otro aspecto, el desarrollo también contribuyó al campo de estudio de fenómenos de imbibición en medios porosos, como el efecto de frente ensanchado, aportando información hasta el momento no reportada sobre el comportamiento de la interfase aire-líquido en estos sistemas mesoestructurados. Esta cualidad sitúa al enfoque "a cielo abierto" como una ruta alternativa y novedosa para el estudio de fenómenos de infiltración capilar en PDM.

Sin embargo, la herramienta "a cielo abierto" aún posee ciertas limitaciones que deben ser afrontadas para conferirle valor agregado a la propuesta. Por un lado, si bien es espontánea la imbibición en estas condiciones, ésta no puede manipularse y siempre se logra un posicionamiento del fluido que es estático en el tiempo para una dada solución, condicionando a su vez, el tiempo de permanencia de los reactivos en la zona de reacción y con ello la cantidad de moléculas que forman parte de la interacción. En este sentido, en el próximo Capítulo se abordará esta problemática con el objetivo de alterar la imbibición del fluido en las matrices porosas. Para ello, se recurrirá a los fundamentos teóricos introducidos en el Capítulo anterior con el fin de alterar la imbibición en el sistema, modificando de manera dinámica el balance entre la capilaridad y la evaporación. De esta manera, se pretende perturbar el comportamiento espontáneo del fluido y lograr un control preciso del posicionamiento del frente.

Por otra parte, los reservorios consisten en gotas que "a cielo abierto" suelen evaporarse totalmente en unos 12 minutos,<sup>41,42</sup> por lo cual resulta indispensable recurrir a una estrategia que permita imbibiciones capilares más prolongadas en el tiempo. Además, todas las gotas presentan una morfología similar y eso conduce a frentes de imbibición que no pueden configurarse geométricamente en el espacio, ya que siempre adoptan naturalmente la morfología dada por la gota. Esto provoca que las reacciones químicas no puedan ser

localizadas con una configuración espacial determinada. Estos aspectos serán tratados en el Capítulo 5, donde se integrarán sinérgicamente la microfluídica basada en papel con el transporte nanofluídico en las PDM y se evaluará la posibilidad de moldear geométricamente los frentes de imbibición para obtener reacciones localizadas con diseños racionales programables en el espacio. Esto resolverá además, otra dificultad actual del sistema en estudio vinculada con el modo de operación para lograr distancias de separación precisas entre reservorios.

El desafío vigente radica en inspirarse en los modelos exitosos para desarrollar dispositivos nanofluídicos cada vez más simples, desde su fabricación hasta su modo de operación. Hasta el momento, el sistema en desarrollo pretende orientarse en esta dirección y los Capítulos 4 y 5 intentarán resolver los desafíos antes planteados con el objetivo de continuar la optimización de estas plataformas nanofluídicas basadas en PDM.

#### 5. <u>Referencias</u>

- (1) Guggenheim, E. A. The Theoretical Basis of Raoult's Law. *Trans. Faraday Soc.* **1937**, 33, 151.
- (2) Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th. ed.; McGraw-Hill: USA, 1997.
- (3) McQuarrie, Donald A.; Rock, Peter A.; Gallogly, E. B. *General Chemistry*, 4th ed.; University Science Books: California, USA, 2011.
- (4) Ceratti, D. R.; Faustini, M.; Sinturel, C.; Vayer, M.; Dahirel, V.; Jardat, M.; Grosso, D. Critical Effect of Pore Characteristics on Capillary Infiltration in Mesoporous Films. *Nanoscale* **2015**, 7 (12), 5371–5382.
- (5) Duan, C.; Wang, W.; Xie, Q. Review Article: Fabrication of Nanofluidic Devices. *Biomicrofluidics* **2013**, 7 (2), 026501–026540.
- (6) Zhang, H.; Tian, Y.; Jiang, L. Fundamental Studies and Practical Applications of Bio-Inspired Smart Solid-State Nanopores and Nanochannels. *Nano Today* **2016**, *11*, 61–81.
- (7) Sparreboom, W.; van den Berg, A.; Eijkel, J. C. T. Principles and Applications of Nanofluidic Transport. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4* (11), 713–720.
- (8) Fu, Jianping; Schoch, Reto B.; Stevens, Anna L.; Tannenbaum, Steven R.; Han, J. A Patterned Anisotropic Nanofluidic Sieving Structure for Continuous-Flow Separation of DNA and Proteins. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (2), 121–128.
- (9) Guan, W.; Fan, R.; Reed, M. A. Field-Effect Reconfigurable Nanofluidic Ionic Diodes. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 506.
- (10) Huh, D.; Mills, K. L.; Zhu, X.; Burns, M. A.; Thouless, M. D.; Takayama, S. Tuneable Elastomeric Nanochannels for Nanofluidic Manipulation. *Nat. Mater.* 2007, 6 (6), 424– 428.
- Koltonow, A. R.; Huang, J. Two-Dimensional Nanofluidics. Science (80-. ). 2016, 351 (6280), 1395–1397.
- (12) Prakash, S.; Pinti, M.; Bhushan, B. Theory, Fabrication and Applications of Microfluidic and Nanofluidic Biosensors. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2012**, 370

(1967), 2269-2303.

- (13) Wide, L. Inventions Leading to the Development of the Diagnostic Test Kit Industry-from the Modern Pregnancy Test to the Sandwich Assays. Ups. J. Med. Sci. 2005, 110 (3), 193–216.
- (14) Newman, J. D.; Turner, A. P. F. Home Blood Glucose Biosensors: A Commercial Perspective. *Biosens. Bioelectron.* **2005**, *20* (12), 2435–2453.
- (15) Xu, P.; Chen, C.; Li, X. Mesoporous-Silica Nanofluidic Channels for Quick Enrichment / Extraction of Trace Pesticide Molecules. Sci. Rep. 2015, 5, 17171.
- (16) Wang, S.; Liu, C.; Wang, H.; Chen, G.; Cong, M.; Song, W.; Jia, Q.; Xu, S.; Xu, W. A Surface-Enhanced Raman Scattering Optrode Prepared by in Situ Photoinduced Reactions and Its Application for Highly Sensitive on-Chip Detection. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6 (14), 11706–11713.
- (17) Wang, M. S.; Nitin, N. Rapid Detection of Bacteriophages in Starter Culture Using Waterin-Oil-in-Water Emulsion Microdroplets. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2014**, 98 (19), 8347– 8355.
- (18) Juncker, D.; Schmid, H.; Drechsler, U.; Wolf, H.; Wolf, M.; Michel, B.; De Rooij, N.; Delamarche, E. Autonomous Microfluidic Capillary System. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (24), 6139–6144.
- (19) Zimmermann, M.; Hunziker, P.; Delamarche, E. Valves for Autonomous Capillary Systems. *Microfluid. Nanofluidics* **2008**, *5* (3), 395–402.
- (20) Davies, C. W.; Jones, A. L. The Precipitation of Silver Chloride from Aqueous Solutions. Part I. Discuss. Faraday Soc. 1949, 5, 103–111.
- Mellish, C. E. Nucleation and Precipitation of Silver Chloride Solutions. *Talanta* 1964, *11* (7), 1091–1092.
- (22) Rad, M. N.; Shokri, N. Nonlinear Effects of Salt Concentrations on Evaporation from Porous Media. *Geophys. Res. Lett.* **2012**, 39 (4), 1–5.
- (23) Pitzer, K. S.; Peiper, J. C.; Busey, R. H. Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13* (1), 1–102.
- (24) Buldyrev, S. V.; Barabási, A. -L.; Caserta, F.; Havlin, S.; Stanley, H. E.; Vicsek, T. Anomalous Interface Roughening in Porous Media: Experiment and Model. *Phys. Rev. A* **1992**, *45* (12), R8313.
- (25) Dubé, M.; Rost, M.; Alava, M. Conserved Dynamics and Interface Roughening in Spontaneous Imbibition: A Critical Overview. *Eur. Phys. Jorunal B* **2000**, *15*, 691–699.
- (26) Gruener, S.; Sadjadi, Z.; Hermes, H. E.; Kityk, A. V.; Knorr, K.; Egelhaaf, S. U.; Rieger, H.; Huber, P. Anomalous Front Broadening during Spontaneous Imbibition in a Matrix with Elongated Pores. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (26), 10245–10250.
- (27) Gruener, S.; Hermes, H. E.; Schillinger, B.; Egelhaaf, S. U.; Huber, P. Capillary Rise Dynamics of Liquid Hydrocarbons in Mesoporous Silica as Explored by Gravimetry, Optical and Neutron Imaging: Nano-Rheology and Determination of Pore Size Distributions from the Shape of Imbibition Fronts. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *496*, 13–27.
- (28) Cnudde, V.; Dierick, M.; Vlassenbroeck, J.; Masschaele, B.; Lehmann, E.; Jacobs, P.; Van Hoorebeke, L. High-Speed Neutron Radiography for Monitoring the Water Absorption by Capillarity in Porous Materials. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2008**, 266 (1), 155–163.
- (29) Miller, O. J.; Bernath, K.; Agresti, J. J.; Amitai, G.; Kelly, B. T.; Mastrobattista, E.; Taly,

V.; Magdassi, S.; Tawfik, D. S.; Griffiths, A. D. Directed Evolution by in Vitro Compartmentalization. *Nat. Methods* **2006**, *3* (7), 561–570.

- (30) Kang, S.; Douglas, T. Some Enzymes Just Need a Space of Their Own. Science (80-. ).
  2010, 327 (5961), 42–43.
- (31) Whitesides, G. M. The "right" Size in Nanobiotechnology. *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21* (10), 1161–1165.
- (32) Marre, S.; Jensen, K. F. Synthesis of Micro and Nanostructures in Microfluidic Systems. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (3), 1183–1202.
- (33) Metzker, M. L. Sequencing Technologies the next Generation. *Nat. Rev. Genet.* **2010**, *11* (1), 31–46.
- (34) Jiang, J.; Sakurai, K. Formation of Ultrathin Liesegang Patterns. *Langmuir* **2016**, 32 (36), 9126–9134.
- (35) Martínez, E. D.; Bellino, M. G.; Soler-Illia, G. J. A. A. Patterned Production of Silver-Mesoporous Titania Nanocomposite Thin Films Using Lithography-Assisted Metal Reduction. ACS Appl. Mater. Interfaces 2009, 1 (4), 746–749.
- (36) Bellino, M. G.; Tropper, I.; Duran, H.; Regazzoni, A. E.; Soler-Illia, G. J. A. A. Polymerase-Functionalized Hierarchical Mesoporous Titania Thin Films: Towards a Nanoreactor Platform for DNA Amplification. *Small* **2010**, 6 (11), 1221–1225.
- (37) Bellino, Martín G.; Regazzoni, Alberto E.; Soller-Illia, G. J. A. A. Amylase-Functionalized Mesoporous Silica Thin Films as Robust Biocatalyst Platforms. ACS Appl. Mater. Interfaces 2010, 2 (2), 360–365.
- (38) Innocenzi, P.; Malfatti, L. Mesoporous Thin Films: Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 4198–4216.
- (39) Schmidt, S.; Alberti, S.; Vana, P.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O.; Göttingen, U.; Chemie, P.; E-mail, G. Thermosensitive Cation-Selective Mesochannels: PNIPAM-Capped Mesoporous Thin Films as Bioinspired Interfacial Architectures with Concerted Functions. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1–8.
- (40) Tian, T.; Li, J.; Song, Y.; Zhou, L.; Zhu, Z.; Yang, C. J. Distance-Based Microfluidic Quantitative Detection Methods for Point-of-Care Testing. *Lab Chip* **2016**, *16* (7), 1139– 1151.
- (41) Liu, C.; Bonaccurso, E.; Butt, H. J. Evaporation of Sessile Water/Ethanol Drops in a Controlled Environment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (47), 7150–7157.
- (42) Cachile, Mario; Bénichou, O.; Poulard, C.; Cazabat, A. M. Evaporating Droplets. *Langmuir* **2002**, *18*, 8070–8078.

# **CAPÍTULO 4**



"La práctica debe estar siempre basada en el buen conocimiento de la teoría" Leonardo da Vinci

## Capítulo 4

### Películas Mesoporosas para Manipulación de Fluidos

El control dinámico de los fluidos en la nanoescala es uno de los mayores desafíos vigentes en diversas áreas científicas y en la ingeniería.<sup>1,2</sup> Actualmente, existen numerosas estrategias que permiten impulsar el movimiento de los fluidos dentro de un dispositivo. Probablemente algunas de las más conocidas sean mediante microbombas<sup>3,4</sup> y bombas de jeringa o peristálticas.<sup>5,6</sup> En estos casos se aplica una diferencia de presión para conducir el fluido a través de los microcanales y dirigirlo hacia las regiones de interés dentro del dispositivo. Otros mecanismos muy utilizados y que se llevan a cabo aplicando un campo eléctrico, son la electroosmosis y la electroforesis capilar, ya sea para generar el movimiento del fluido respecto a la superficie cargada de un microcanal o un capilar o bien para movilizar las especies cargadas en un líquido, respectivamente.<sup>7</sup> Existe también, el método de *electromojado*, que consiste en modificar el ángulo de contacto de una gota depositada sobre una superficie conductora para movilizarla a partir de aplicar una diferencia de potencial en la interfase.<sup>7,8</sup> Esta última técnica ha revolucionado el campo de la microfluídica digital permitiendo la manipulación de microgotas de fluidos diversos en plataformas Lab-on-a-Chip.<sup>9-11</sup> Sin embargo, todas estas herramientas presentan ciertas desventajas. Por un lado, en el caso de la electroosmosis, la técnica requiere de sustratos que desarrollen cargas en las interfases sólido-líquido (pared de los canales). Por otro lado, para llevar a cabo procesos de electroforesis capilar es un requisito fundamental contar con líquidos que contengan elementos cargados para transportar. Y además, la técnica de electromojado se restringe a aplicaciones basadas en el movimiento de las microgotas en sí mismas y no a impulsar la circulación de fluidos confinados. Por lo tanto, surge en este contexto, la necesidad de plantear estrategias novedosas y versátiles para movilizar y controlar los fluidos en la nanoescala, así como las especies iónicas o moleculares contenidas en los fluidos, independientemente de su naturaleza eléctrica y de la carga superficial del sistema.

Tecnológicamente, las potencialidades de las Películas Delgadas Mesoporosas (PDM) han sido exhaustivamente estudiadas, desde áreas como biocatálisis<sup>12</sup> y electroquímica<sup>13</sup> hasta en sensado óptico.<sup>14,15</sup> No obstante, si bien se han reportado estudios de imbibición capilar en estos sistemas,<sup>16</sup> no se han explorado las propiedades de estas nanoestructuras en el contexto del transporte controlado de los fluidos. Hasta aquí, el sistema desarrollado en este trabajo de

Tesis presenta limitaciones en este aspecto, dado que aún no es posible controlar la dinámica de imbibición ni el avance del frente, que actualmente están gobernados por el movimiento espontáneo del fluido. De acuerdo a lo desarrollado en el Capítulo anterior, se obtuvieron mayores desplazamientos en el frente depositando soluciones iónicas sobre las mesoestructuras, pero aún así, estos desplazamientos no pudieron ser controlados. Por lo tanto, surge el desafío de idear una estrategia que permita manipular dentro de las matrices mesoporosas el desplazamiento del fluido en tiempo y espacio, ya sean líquidos cargados o neutros, de modo que se pueda adquirir un control directo sobre el comportamiento espontáneo de los fluidos durante la imbibición. De esta manera, considerando que los principios básicos que rigen la dinámica de imbibición en PDM se basan en una acción conjunta entre la capilaridad y la evaporación, a continuación se aborda la problemática desde la perspectiva de estos fundamentos.

#### 1. Concepto de Manipulación de la Dinámica de Imbibición

En el Capítulo 2 se demostró que la dinámica de imbibición en PDM refleja la coexistencia de los fenómenos de capilaridad y evaporación. El efecto de la capilaridad se manifiesta principalmente a través de las características intrínsecas del sistema, como el grado de permeabilidad de la matriz. Por ello, cuando se alteran las propiedades estructurales de las matrices es posible influenciar el fenómeno de capilaridad y lograr desplazamientos diferenciales. Sin embargo, una vez que los fluidos llegan a su posición de estado estacionario, permanecen estáticos en el tiempo y no hay posibilidad de modificar la capacidad de imbibición durante los ensayos, lo cual restringe considerablemente las potenciales aplicaciones. Entonces, dado que los primeros estudios revelaron que la dinámica de infiltración está fuertemente influenciada por la evaporación, se optó por alterar la prevalencia de este fenómeno con el objetivo de generar cambios en la posición del frente de imbibición a lo largo del tiempo.

El abordaje de la problemática requiere considerar los factores que afectan directamente la evaporación de un determinado fluido en una nanoestructura, entre los que pueden citarse: la saturación del aire circundante, la presión atmosférica, y la temperatura.<sup>17</sup> Por un lado, alterar la presión del aire circundante y/o su composición, es decir, trabajar en un entorno distinto al de la presión atmosférica, conllevaría a grandes variaciones en el montaje experimental y el sistema dejaría de estar enmarcado dentro de un enfoque "a cielo abierto" y perdería las ventajas que este enfoque le otorga. Por lo tanto, con el fin de abordar los estudios de imbibición en un contexto donde la evaporación pueda ser influenciada de manera práctica, se optó por recurrir a una estrategia que altere la temperatura del sistema y de esa manera el grado de evaporación del fluido.

Una de las alternativas más elementales para modificar la temperatura consiste en someter el sistema a un ambiente de temperatura controlada. Pero este escenario conduciría nuevamente

a perder las ventajas operacionales sobre la herramienta "a cielo abierto" y se dificultarían además las observaciones por microscopía óptica u otros métodos de detección. Entonces, surge la necesidad de implementar una estrategia que permita modificar la temperatura de manera localizada, es decir, directamente sobre el sustrato. En esta línea, uno de los recursos más utilizados en el desarrollo de micro y nanodispositivos es la utilización de resistencias calefactoras.<sup>18</sup> Pero esta herramienta sólo permitiría aumentos de temperatura en el sistema y esto limitaría los estudios de imbibición a situaciones con temperaturas mayores a la ambiente. Por ello, se propuso un mecanismo de control termoeléctrico que consiste en aplicar tensiones variables de manera controlada para regular la temperatura del sistema, tanto por encima como por debajo de la temperatura ambiente. La estrategia consistió en colocar las PDM en contacto con una celda de tipo Peltier, un dispositivo comercial que permite modificar la temperatura del sustrato a partir de tensiones de entrada variables.<sup>19,20</sup> Así, se lograrían cambios en el posicionamiento de la interfase líquido-vapor a través de un mecanismo sencillo de actuación termoeléctrica.

En el contexto del modelo teórico propuesto en el Capítulo 2, para una dada temperatura y humedad relativa se define la posición de estado estacionario que alcanza el frente de avance del fluido cuando se deposita una gota sobre una PDM. Entonces, teniendo en cuenta las variables del modelo dependientes de la temperatura (tensión superficial, viscosidad del fluido, densidad, velocidad de evaporación), sería factible esperar cambios considerables en el desplazamiento del fluido en función de los cambios de temperatura por actuación termoeléctrica. En este marco, se propone que la perturbación del balance capilaridad-evaporación a través de la variación de temperatura mediante impulsos de voltaje, ejercería una acción directa sobre el posicionamiento del fluido dentro de la red porosa.

#### 2. Montaje Experimental para Control Termoeléctrico

El esquema representativo del montaje experimental para el control termoeléctrico se presenta en la Figura 4.1.

Una celda termoeléctrica (SF-COM-10080, Sparkfun Electronics, 40 x 40 x 3,6 mm) se conectó a una fuente de tensión variable (SMU Keithley 2612A) y la temperatura sobre la superficie de la muestra fue monitoreada a través de un termoresistor de tipo Pt100 que se ubicó en contacto con el sustrato y se conectó a un multímetro digital de banco (Agilent 34410A, configurado para actualizar el valor de temperatura cada 2 segundos), permitiendo la adquisición de valores de temperatura con una precisión de  $\pm$  0,01°C. Cabe destacar que en todo momento, los experimentos se llevaron a cabo realizando un seguimiento de los fenómenos de imbibición a través de un microscopio óptico, registrando los eventos con una cámara digital de alta resolución.



<u>Figura 4.1</u>: Montaje experimental para el control termoeléctrico. La muestra se coloca sobre una celda termoeléctrica, la cual a su vez está conectada a una fuente de tensión (SMU). Mediante un termoresistor se mide la temperatura sobre la superficie de la muestra. Se realiza un seguimiento continuo por microscopía óptica.

De esta manera, teniendo control sobre la temperatura del sustrato, la estrategia consiste en regular el balance entre la acción capilar que conduce al llenado de los nanoporos a partir de la gota depositada y la masa perdida por evaporación hacia el ambiente. Globalmente, el método resulta en una actuación termoeléctrica sobre la posición de la interfase líquido-vapor.

A continuación, con la finalidad de evaluar los alcances de la estrategia propuesta para la manipulación de los fluidos, se exponen los resultados obtenidos en los distintos experimentos desarrollados.

#### 3. Actuación Termoeléctrica sobre el Desplazamiento del Fluido

#### 3.1. Control de la Imbibición Espontánea

Uno de los primeros ensayos que se realizaron para evaluar la factibilidad del método, consistió en estudiar el efecto de la tensión aplicada sobre el movimiento del frente de avance de agua en Mesoestructuras de Titania de tipo Canales (MTC), colocándolas en el montaje experimental de la Figura 4.1. Para ello, en primer lugar, se depositó una gota de agua de 5µl sobre la muestra y se observó al microscopio óptico el grado de avance espontáneo del fluido dentro de estas matrices. Seguidamente, se aplicaron tensiones variables y se registraron los

movimientos del anillo de imbibición. A modo de ejemplo, se expone en la Figura 4.2 un gráfico representativo que muestra la posición del anillo de imbibición en función del tiempo, donde principalmente se ilustra el comportamiento del fluido de acuerdo a la variación de temperatura generada por la tensión aplicada. Antes de suministrarle tensión al sistema, se monitoreó la temperatura ambiente y de la muestra, registrándose un valor de 23,3°C. Para estos experimentos, se aplicaron tensiones de entrada controladas en el rango de 0-1-0V (0,00826Hz; 0,0165 V/s); correspondiendo a 0V la posición a temperatura ambiente (~271 $\mu$ m) al tiempo inicial (*t*=0).



Figura 4.2: Control sobre la imbibición espontánea. Posición dirigida del frente de avance en función del tiempo. Se añade la señal de voltaje utilizada como estímulo (rojo) y los cambios de temperatura en función del tiempo (azul). Las líneas llenas de color negro y azul son guías visuales para los puntos experimentales.

En general, se observa en el gráfico que la respuesta térmica del sistema presentó una relación inversa con el voltaje aplicado, es decir, el incremento de voltaje generó disminución de la temperatura y viceversa. Sin embargo, el estímulo de tensión y la respuesta térmica no estuvieron exactamente correlacionados en el tiempo, ya que se registró una diferencia de unos 20 segundos entre el máximo de voltaje (1V) y el mínimo de temperatura (21,7°C). Es decir, recién a partir de los 80 segundos la temperatura comenzó a aumentar en respuesta a la señal de disminución de voltaje que ocurrió con 20 segundos de antelación; lo cual se debe al tiempo de respuesta termoeléctrica del sistema, que se determinó en ~21,5 segundos (Ver Apéndice B).

Por otro lado, se manifestó una clara tendencia del frente de imbibición, cuyo comportamiento está correlacionado con la respuesta térmica. En síntesis, puede observarse en el gráfico que el desplazamiento del anillo de imbibición respondió activamente a los cambios de temperatura generados por el voltaje aplicado. Más precisamente, el frente se desplazó hasta distancias mayores conforme disminuía la temperatura del sistema, llegando a un máximo de 490µm

cuando la temperatura presentó su valor mínimo. Durante esta primera etapa del experimento, el enfriamiento (de 23,3 a 21,7°C) aminoró el efecto de la evaporación y prevaleció el llenado de los poros, generando un efecto que se visualiza como un avance neto de 219µm en el frente de imbibición. Luego, se invirtió el potencial aplicado sobre el sistema con la finalidad de aumentar la temperatura y estudiar la reversibilidad del efecto termoeléctrico, registrándose un calentamiento desde 21,7 hasta 23,3°C (temperatura ambiente). En estas condiciones, el anillo de imbibición manifestó un "retorno" hasta su posición inicial a causa del incremento en la tasa de evaporación. Cabe señalar que en el contexto de estos ensayos, los términos "avance" y "retroceso" referidos a la posición del frente hacen mención a la evidencia observable del comportamiento de la interfase, es decir, al movimiento aparente de "avance" y "retroceso" que exhibe el frente. Vale decir que el flujo ser origina desde la gota y se dirige dentro de las matrices siempre en el mismo sentido. Sin embargo, se evidencia un "retroceso" del frente de imbibición debido al incremento en la velocidad de evaporación al generarse una mayor pérdida de moléculas de agua desde la matriz hacia el ambiente en la zona de la interfase líquido-vapor. Mientras que el frente manifiesta un "avance" cuando se reduce la velocidad de evaporación.

En la Figura 4.3 se resume esquemáticamente el efecto del control termoeléctrico sobre el frente de avance del fluido en PDM.



**Figura 4.3:** Actuación termoeléctrica. Bajo la configuración adoptada para el sistema, el aumento de voltaje conduce a un descenso de temperatura y el frente avanza. En cambio, cuando el voltaje disminuye, la temperatura aumenta y el frente retrocede. La actuación termoeléctrica sobre la posición del fluido es reversible. En resumen, el aumento del voltaje conduce a una disminución en la temperatura y eso provoca que el frente exhiba un posicionamiento a distancias mayores; mientras que la disminución del voltaje conduce a mayores temperaturas generando un posicionamiento del frente más cercano al borde de la gota.

De esta manera, se demostró la factibilidad de la estrategia diseñada para manipular fluidos en PDM, basada en la alteración del grado de evaporación a partir del control de la temperatura de la superficie. A partir de estos experimentos, se demuestra la capacidad de posicionar el frente del agua pura hasta distancias considerablemente mayores. Además, queda en evidencia la posibilidad de efectuar posicionamientos a distancias menores cuando se incrementa la temperatura, lo cual se

manifiesta como un retroceso aparente del fluido. Estos resultados abren numerosas oportunidades para diversas aplicaciones en el área de transporte iónico y molecular a través de los fluidos, dado que iones y moléculas podrían ser distribuidos de manera controlada dentro de la matriz. Cabe destacar, que los cambios en la posición del frente, tanto en

"avances" como en "retrocesos", se manifestaron en el orden de 200µm a expensas de variaciones de 1,6°C; lo cual revela la sensibilidad que presenta el sistema frente a las alteraciones de temperatura. Además, los desplazamientos a través de la matriz porosa se lograron de manera rápida y reversible. Por último, es importante señalar que las tensiones de entrada aplicadas de acuerdo a la celda termoeléctrica utilizada son relativamente bajas (entre 0 y 1V), lo cual indica que no se requiere de un equipamiento electrónico sofisticado para el manejo de esta herramienta.

#### 3.2. Ciclado de la Posición del Frente de Imbibición

A partir de los últimos ensayos, se comprobó la factibilidad de la estrategia termoeléctrica para manipular los fluidos en PDM, tanto en el sentido de "avance" como en el "retroceso". Por ello, el desafío de esta sección consiste en evaluar la respuesta del fluido frente a un determinado esquema de tensiones de entrada. En este caso, con el fin de ciclar el posicionamiento del frente de imbibición, se aplicaron tensiones de entrada variables en el tiempo con forma de onda triangular. En este sentido, se aplicaron voltajes cíclicos en el rango de 0 a 2V (0,0165Hz), con una rampa de 0,0661 V/s, cuatro veces mayor a la utilizada en el experimento anterior, y se estudió el comportamiento del frente en estas condiciones. Se seleccionaron estas condiciones experimentales para poder realizar un número apreciable de ciclos en un tiempo corto antes de que se evidencien signos de evaporación en la gota. Para ello, se utilizaron muestras de tipo MTC colocadas en el montaje experimental ya descripto, depositando una gota de agua de 5µl sobre su superficie.

En primer lugar, se esperó la infiltración espontánea del fluido a temperatura ambiente (24,3°C) hasta su posición de estado estacionario (~100µm). Luego, se aplicó la señal triangular de voltajes cíclicos (cinco ciclos) y se observó la respuesta del frente de imbibición a través del microscopio óptico. De acuerdo a los resultados obtenidos en la sección anterior, se espera que el frente manifieste un posicionamiento mayor cada vez que el voltaje aumenta y que el frente manifieste un "retroceso" cada vez que el voltaje disminuye (siempre que se mantenga la misma polaridad en la celda termoeléctrica). En efecto, en la Figura 4.4 se presenta un gráfico que describe la posición ciclada del frente de avance en función del tiempo en conjunto con el gráfico que muestra las tensiones de entrada aplicadas y la respuesta térmica del sistema. Por simplicidad y para lograr una visualización más clara de los resultados, se graficaron únicamente los puntos máximos y mínimos de la posición del frente de avance a lo largo del ensayo.

En general, a partir de los datos presentados en el gráfico, se advierte un fenómeno que en principio no era esperable en el contexto de los experimentos previos. Se registraron cambios en la posición del frente aún cuando la temperatura se mantuvo prácticamente constante a lo largo de todo el ensayo. Y por otro lado, se observó que el comportamiento cíclico del fluido

manifestó una buena correlación con la señal de voltaje aplicada para tiempos cortos pero se presentó desfasado con la señal eléctrica para tiempos largos.



Figura 4.4: Ciclado de la posición del frente de avance. Posición del anillo de imbibición en función del tiempo en respuesta a la señal de voltaje aplicada con forma de onda triangular (rojo). Se añade el comportamiento de la temperatura a lo largo de los ciclos (azul).

Bajo la hipótesis de que el fluido responde al cambio de temperatura a la que se encuentra sometida la muestra, se esperaba que los cambios de temperatura en el sistema se reflejen como alteraciones en la posición del frente. Sin embargo, en el gráfico se observa que a los 30 segundos (Voltaje=2V) ocurre un primer descenso marcado de temperatura (-1,5°C) y que a partir de ese momento ésta se mantiene prácticamente estable durante el desarrollo de todo el experimento, en un valor medio de 22,5°C; independientemente del voltaje aplicado. En otras palabras, las variaciones de tensión aplicadas bajo este esquema triangular no habrían provocado cambios en la temperatura que se registra directamente sobre el sustrato. Por un lado, la primera disminución brusca de temperatura podría deberse a que el esquema de voltajes se aplica "abruptamente" en un sistema que no está previamente estimulado, sino que se encuentra en su estado basal de no-estimulación y se generaría un efecto similar al de una señal en escalón en el tiempo inicial. Por otro lado, la respuesta invariable de la temperatura a lo largo de todo el ensayo, estaría vinculada con la frecuencia utilizada para llevar a cabo los ciclos, dado que se trabajó en el límite del tiempo de respuesta del sistema. Bajo la configuración adoptada en este esquema de tensiones triangulares, medio ciclo (ej.: 0-2V) tiene una duración de 30 segundos, un valor muy cercano al tiempo característico del sistema que se determinó en ~21,5 segundos (Apéndice B). Por este motivo, el sistema no cuenta con el tiempo suficiente para responder ante la señal ciclada de voltajes en curso, lo cual deriva en una temperatura constante a lo largo del tiempo.

Sin embargo, sí se evidenciaron cambios en la posición del frente de imbibición, lo cual implica que el comportamiento del fluido responde activamente a una variable que en principio no sería la temperatura. El modelo teórico (Capítulo 2) que describe la dinámica de imbibición capilar en PDM permite explicar el comportamiento de los fluidos en estados estacionarios, es decir, cuando se alcanza una cierta temperatura en el sistema. Sin embargo, es importante mencionar que durante todo el proceso existen cambios en el flujo térmico provocados por la señal eléctrica que no están siendo medidos y que pueden no llegar a manifestarse como alteraciones en la temperatura. Más precisamente, durante la fase de extracción de calor, el flujo térmico hacia la celda altera el equilibrio evaporación-condensación sobre la PDM, produciendo una mayor adsorción de agua en los poros. Si bien estos procesos transitorios no están contemplados en el modelo teórico (de estado estacionario) que describe la dinámica de imbibición, es importante considerar la transferencia de calor como causa más probable de los cambios evidenciados en el posicionamiento del frente. Por este motivo, el sistema sería altamente sensible a las variaciones de flujo térmico y esta hipótesis permitiría explicar la respuesta notable en el posicionamiento aún frente a pequeñas o nulas variaciones de temperatura. Desde el punto de vista práctico, resulta interesante que puedan lograrse grandes cambios en el desplazamiento a expensas de pequeños cambios en la tensión aplicada, aún cuando éstos ni siguiera provoquen alteraciones medibles en la temperatura del sustrato.

Además, otra de las particularidades que se evidenció dentro de los resultados del comportamiento cíclico del fluido, es el desfasaje que manifestó la posición del frente en relación a los máximos y mínimos de tensión que provocan las alteraciones en el flujo térmico. Respecto a esto, se evidencia un pequeño retraso de 7 segundos que impide una correlación temporal exacta entre el estímulo eléctrico y la respuesta del fluido. Más precisamente, esa diferencia de 7 segundos ya se registra al final del primer ciclo: mientras que el primer máximo sucede alrededor de los 30 segundos tanto en tensión como en posición, el mínimo de posición que corresponde a 0V se presenta a los 67 segundos, cuando en realidad el estímulo de voltaje=0V sucede a los 60 segundos. Luego, el tiempo de retraso se incrementa a lo largo del experimento, acumulándose ciclo a ciclo. Esta divergencia temporal representaría el tiempo de respuesta de la posición del frente ante a los cambios en el flujo térmico que son inducidos por la señal eléctrica bajo este esquema de ondas triangulares.

En conclusión, el fluido responde activamente a los cambios de flujo térmico dentro del sistema sin necesidad de que éstos se manifiesten como alteraciones medibles de temperatura. El esquema de voltajes cíclicos aplicado sobre el sistema provocaría una alteración en el flujo térmico que genera los cambios cíclicos en el posicionamiento del frente de imbibición, aún en ausencia de cambios de temperatura. Cabe destacar que a pesar del pequeño retraso de unos segundos, el comportamiento cíclico de la posición del fluido tiene una buena sincronización con los estímulos eléctricos aplicados bajo este esquema de ondas triangulares.

En líneas generales, estas observaciones coinciden con lo expuesto en la sección anterior y confirman que el frente se posiciona a distancias mayores cuando el sistema se somete a tensiones que tienden a disminuir la temperatura de la superficie de la muestra, ya que es menor el grado de evaporación. Por otro lado, se realizó una caracterización de la celda termoeléctrica que permite diseñar experimentos a futuro con mayor precisión y anticipar la

respuesta del sistema frente a ciertos estímulos de tensión (Ver Apéndice B). Además, los resultados de estos experimentos en ciclos señalan que la estrategia termoeléctrica resulta útil para generar movimientos alternados y reproducibles en el frente de avance, el cual oscila entre estados estacionarios a temperatura ambiente (0V) y estados activados a temperaturas menores (2V) sobre la superficie de la muestra. Gracias a este mecanismo, el sistema sería potencialmente útil para manipular depósitos de iones o moléculas dentro de la matriz mesoporosa, desarrollar *patternings* controlados o bien constituir sistemas más complejos de *delivery* y liberación controlada de reactivos.

#### 3.3. Switch on/off de la Conexión Nanofluídica a través de la Matriz Porosa

Uno de los principales logros hasta el momento fue haber establecido una conexión nanofluídica a través de PDM entre dos reactivos que no están en contacto físico directo (Capítulo 3). Sin embargo, modular la conexión nanofluídica entre los reactivos continúa siendo uno de los desafíos más importantes. En este sentido, se diseñó un experimento sencillo para evaluar el alcance de la estrategia termoeléctrica en el control de las conexiones a través de las matrices porosas. Para ello, se depositaron dos gotas de agua de 5µl, separadas entre ellas aproximadamente 2mm, sobre una película de tipo MTC soportada por el montaje experimental ya descripto. A temperatura ambiente, cada una de las gotas generó espontáneamente a su alrededor su propio anillo de imbibición de aproximadamente 300µm (Figura 4.5a), los cuales en principio no estaban en contacto físico entre ellos. Seguidamente, con la finalidad de promover el avance y posterior conexión entre los frentes de imbibición, se aplicaron tensiones variables en el rango de 0-1V (0,00826 Hz) para disminuir la temperatura de la muestra. Inmediatamente, el fluido fue transportado a través de la matriz mesoporosa desde ambos reservorios de agua y al cabo de 70 segundos se observó claramente que los frentes de avance estaban estrechamente conectados (Figura 4.5b), es decir, se había "activado" una conexión entre los nanoflujos provenientes de cada reservorio. Luego, se invirtió el potencial (1-0V) y se observó que instantáneamente los frentes de avance comenzaron a separarse, hasta que finalmente a los 244 segundos ya estaban completamente fuera de contacto (Figura 4.5c), en una posición similar a la que presentaban al tiempo inicial (ver Figura 4.5a). En otras palabras, la conexión nanofluídica se había "desactivado".

Cabe destacar, que tanto la conexión como la desconexión fueron manipuladas arbitrariamente aplicando tensiones variables sobre el sistema, gobernando la imbibición espontánea del fluido bajo el enfoque "a cielo abierto" y sin necesidad de algún otro estímulo adicional.



Figura 4.5: Switch on/off de la conexión nanofluídica. Fotografías de microscopía óptica que ilustran la conexión/desconexión entre los anillos de imbibición por actuación termoeléctrica. En a) se observa la separación inicial entre anillos, en b) el momento de la conexión y en c) la desconexión. Barras de escala: 50µm.

Con el propósito de ilustrar este comportamiento en el tiempo se estableció una relación entre el grado de conexión nanofluídica y las intensidades de luz en las fotografías, realizando un análisis de las imágenes capturadas mediante el programa *ImageJ*. En primer lugar, se asumió que la intensidad de luz es proporcional a la cantidad de agua dentro de los poros.<sup>21</sup> Luego, se trazó un perfil de intensidades en la zona media entre gotas, a lo largo de una línea recta de 800µm (Figura 4.5a). De esta manera, fue posible asociar directamente el perfil de intensidades con los frentes de imbibición de cada una de las gotas y realizar un seguimiento en el tiempo donde pueda estudiarse la dinámica de la conexión/desconexión nanofluídica en función de los perfiles que se "acercan" o "separan", respectivamente.

La intensidad lumínica *I* de cada imagen se normalizó de acuerdo a:  $I_n = (I_{max} - I)/(I_{max} - I_{min})$ , donde  $I_{max}$  e  $I_{min}$  representan las intensidades de luz máximas y mínimas obtenidas, respectivamente. El resultado de este análisis puede visualizarse en la Figura 4.6, donde se exhiben ocho momentos seleccionados que describen temporalmente la secuencia de los sucesos de activación/desactivación de la conexión nanofluídica, desde que se comienza a aplicar el esquema de tensiones variables (t = 0s, 0V) hasta que se vuelve al estado inicial sin tensión aplicada (t = 244s, 0V).

En estos gráficos se representan los valores normalizados de intensidades a lo largo de la distancia inter-gota que fue considerada para el análisis (800µm en total). Esta representación provee una analogía visual con el perfil del frente de imbibición, donde el valor de intensidad 1 representa la matriz porosa llena de líquido y el valor cero corresponde a los nanoporos vacíos. En primer lugar, a partir de la primera figura de la serie queda establecida la distancia inicial entre los anillos de imbibición, que es de aproximadamente 250µm (zona de intensidad cero), donde las áreas de alta intensidad en los extremos analizados representan los anillos de imbibición de cada una de las gotas. Conforme transcurrió el tiempo, se observó que a los 70 segundos se unificaron las zonas coloreadas y la intensidad de color fue máxima y homogénea a lo largo de toda la distancia analizada. En este punto, se logró determinar la ocurrencia de la conexión entre los anillos debido al llenado casi completo de la matriz mesoporosa. Luego, a partir de los 130 segundos comenzó a observarse un descenso en los valores de intensidad de la región media entre las gotas, hasta que finalmente se obtuvo un perfil similar al inicial, a los 244 segundos, correspondiente a la separación de los anillos de imbibición. Aquí, nuevamente,

pueden observarse en los extremos del gráfico las áreas coloreadas que representan a los anillos en su posición de imbibición espontánea, cuando ya no se aplica tensión en el sistema.

De esta manera, se logró una representación visual más clara de los eventos, donde puede apreciarse por ejemplo, la cinética de "avance" y "retroceso" del frente del fluido. En relación a esto, se observó que la cinética de "avance" no es la misma que la de "retroceso", dado que el fluido demoró unos 70 segundos en transportarse a través de la matriz y posicionarse hasta establecer la conexión; mientras que la separación definitiva y el retorno a la posición inicial tuvo una duración de aproximadamente unos 140 segundos, a pesar de haberse estimulado con una señal de voltaje de igual frecuencia tanto para el descenso como para el aumento de temperatura.

Cabe destacar que este comportamiento también fue evidenciado anteriormente, aunque en menor grado, durante el ensayo representado en la Figura 4.2. En aquel experimento puede observarse que el fluido demora unos 70 segundos en alcanzar la posición máxima mientras



Figura 4.6: Grado de conexión nanofluídica correlacionado con la intensidad lumínica de las fotografías. Secuencia temporal de la intensidad normalizada a lo largo de la distancia considerada para el análisis. Se seleccionaron ocho secuencias que representan el grado de conexión antes, durante y después de la interacción entre los anillos de imbibición. El color amarillo representa la conexión y el blanco la desconexión nanofluídica.

que el retroceso hasta la posición original conlleva unos 100 segundos. De igual modo, en el experimento del ciclado de la posición del frente (Figura 4.4) se manifestaron unos segundos de retraso durante las etapas de "retorno" a la posición inicial del frente. Estas observaciones señalan que la diferencia registrada en los tiempos de cada suceso (avance y retroceso) se debe a la cinética diferencial de cada uno de los mecanismos que participan del proceso de llenado y vaciado de los poros, que particularmente en el contexto del experimento de la Figura 4.6 representan la conexión y desconexión nanofluídica, respectivamente. Más precisamente, esto podría estar relacionado con el comportamiento de histéresis de las PDM, el cual se observa en las isotermas de adsorción-desorción: cuando disminuye la presión de vapor, el sistema de desplaza en una línea horizontal (igual saturación) hasta llegar a la curva de descenso. Cabe destacar que se puede variar la presión de vapor en un cierto rango (entre las isotermas) y

mantener el mismo nivel de saturación de agua en las PDM. Entonces, para recuperar el nivel inicial de saturación hay que disminuir la presión de vapor a valores menores que los iniciales.

En este marco, el retroceso del frente del fluido, es decir la etapa en la cual predomina el vaciado de los poros, manifestaría una cinética más lenta en comparación con la etapa de llenado de los poros (avance). En particular, cabe destacar que para este experimento de conexión/desconexión (Figura 4.6), la presencia de dos gotas de agua próximas entre ellas, podría estar exacerbando la diferencia temporal entre las cinéticas de avance y retroceso en comparación con los experimentos anteriores, debido a que el proceso de evaporación (durante la etapa de desconexión nanofluídica) se encontraría afectado por la condensación de vapor de agua proveniente del microambiente de dos gotas simultáneamente.

Paralelamente, en la Figura 4.7 se muestra un gráfico que sintetiza la analogía entre la intensidad de color y el grado de conexión nanofluídica entre las gotas. En la Figura se representa la intensidad normalizada medida en el punto medio entre gotas, en función del tiempo. Aquí, es notable que las conexiones nanofluídicas se establecen cuando la intensidad de color se va incrementando hasta un máximo (~70 segundos) y que las desconexiones se inician en ese momento y culminan cuando la intensidad vuelve a los valores iniciales (cercanos a cero/color blanco).



Figura <u>4.7</u>: Grado de conexión nanofluídica en función del tiempo. Valores de intensidad normalizada en función del tiempo para los puntos medios entre los anillos de imbibición. La conexión nanofluídica ocurre cuando el color amarillo predomina en el punto medio entre gotas. Las fotografías de microscopía óptica insertadas en el gráfico representan el fenómeno a tiempo inicial (0s), en el máximo alcance (70s) y a tiempo final (250s). Barras de escala: 50µm.

En resumen, los resultados de este experimento corroboraron la actuación termoeléctrica sobre el fluido que se transporta a través de las PDM y demostraron que la estrategia resulta de utilidad para manipular la conexión entre los nanoflujos de dos reservorios en forma de gotas que no están en contacto físico. Además, estas evidencias, conjuntamente con las anteriores, abren paso a la utilización de las PDM como plataformas nanofluídicas para distribuir iones o moléculas espacio-temporalmente, dado que la estrategia permite modular el tiempo y grado de imbibición del fluido dentro de la matriz.

Si bien estos ensayos se realizaron con agua pura, uno de los próximos desafíos consistirá en evaluar si la actuación termoeléctrica también puede ejercerse para controlar el desplazamiento de soluciones acuosas que contienen iones o moléculas, lo cual es relevante desde la perspectiva de las aplicaciones de la plataforma.

#### 3.4. Transporte de lones Mediado por Actuación Termoeléctrica

Hasta aquí, las evidencias señalan que la estrategia termoeléctrica resultó eficaz para lograr posicionamientos arbitrarios del frente de agua pura en mesoestructuras de tipo MTC. Por otro lado, se demostró en el Capítulo anterior que es posible posicionar el frente en distancias mayores cuando se utilizan soluciones con contenido iónico, así como llevar a cabo reacciones químicas localizadas. En este contexto, los objetivos principales se orientan en dirección al desarrollo de aplicaciones que requieran la manipulación de fluidos con iones o moléculas, por lo cual sería interesante explorar los alcances de la estrategia termoeléctrica para controlar el transporte de soluciones acuosas dentro de las matrices.

Cabe recordar que las mesoestructuras MSH presentaron una imbibición espontánea mucho mayor en comparación con las otras muestras estudiadas en presencia de agua pura (~500µm *vs* ~64µm en promedio) y un novedoso comportamiento oscilatorio espontáneo en el posicionamiento del frente de imbibición, lo cual las convierte en unas matrices mesoporosas interesantes para realizar estudios de imbibición capilar en presencia de soluciones iónicas. En este sentido, dado que el comportamiento oscilatorio podría deberse a un desbalance entre los fenómenos de capilaridad y evaporación, se espera que en presencia de soluciones que posean intrínsecamente menor velocidad de evaporación el comportamiento oscilatorio se vea alterado.

De acuerdo a lo observado en el Capítulo anterior, cuando se deposita una gota de una solución iónica sobre las PDM, se genera un anillo de imbibición a su alrededor que contiene agua y los iones presentes en solución. Una vez establecido, este anillo permanece estático en el tiempo hasta que la gota comienza a evaporarse. En estas condiciones, una vez que el agua se evapora de los poros, quedan los iones depositados dentro de la matriz únicamente en la región de alcance del anillo de imbibición. En este contexto, se decidió aplicar la estrategia termoeléctrica para manipular la imbibición de este tipo de fluidos y de esa manera ejercer un control espacial sobre el transporte de los iones dentro de la matriz.

Una de las maneras en que pueden abordarse los estudios de manipulación de fluidos con contenido iónico, es transportando esas especies en solución hasta distancias mayores a las espontáneas y detectar su presencia en el interior de la matriz, específicamente en las regiones alcanzadas por la imbibición. Para llevar a cabo la prueba de concepto, se diseñó un experimento que consistió en depositar una gota de AgNO<sub>3</sub> sobre una PDM de tipo MSH y aplicar un esquema de tensiones variables para generar un posicionamiento controlado del frente de imbibición. De esa manera, se logaría regular espacialmente el depósito de iones Ag<sup>+</sup> dentro de la matriz (Figura 4.8).



Figura 4.8: Metodología experimental para el estudio de la actuación termoeléctrica en presencia de soluciones. La metodología consiste en depositar una gota de solución iónica sobre la PDM tipo MSH y aplicar una señal de V>0 para provocar un descenso de temperatura y con ello un avance de los iones contenidos en la solución.

En este sentido, se preparó una solución de  $AgNO_3 0,1 M$  y se colocó una gota de 7µl sobre la muestra. Inmediatamente, el líquido se infiltró dentro de la matriz porosa y se generó a temperatura ambiente (24,1°C) un anillo de imbibición de aproximadamente 715µm (Figura 4.9a), que no manifestó un comportamiento oscilatorio como sí ocurría cuando se infiltraba agua pura en las mismas mesoestructuras (Capítulo 2). Esto puede atribuirse a que la presencia de iones reduce la tasa de evaporación y se altera la dinámica del sistema para esta condición. Una vez establecido el anillo de imbibición, se aplicó una tensión variable entre 0 y 2V (0,01Hz; 0,02V/s) con el objetivo de posicionar el frente en una distancia mayor a la espontánea y promover el sembrado de iones en toda la región de alcance del anillo.



Figura 4.9: Actuación termoeléctrica en presencia de iones. Fotografías que representan el comportamiento del anillo de imbibición de una solución de AgNO<sub>3</sub> 0,1M sobre matrices MSH. Se muestra la posición a temperatura ambiente (a) y su comportamiento durante el descenso de temperatura (b,c) hasta que deja de aplicarse tensión y vuelve a la posición inicial (d).

Una vez que el sistema llegó a la temperatura impuesta por los 2V, se dejó durante 2 minutos en esa condición y luego se apagó la fuente de tensión. Este esquema experimental se aplicó durante diez veces consecutivas con el fin de generar una circulación del fluido de manera recurrente hasta la posición máxima, logrando la acumulación de mayor cantidad de iones en toda la extensión del anillo de imbibición. En las imágenes de la Figura 4.9b y 4.9c se presenta el comportamiento del anillo a medida que se incrementa el voltaje (disminución de la temperatura) hasta que se retorna a las condiciones iniciales (Figura 4.9d, 0V y 24°C). En primer lugar, lo que puede observarse es que a los 75 segundos, cuando la temperatura disminuye hasta 21°C (Figura 4.9b) el frente se posiciona a una distancia intermedia de 1,4mm desde el borde de la gota. Luego, a los 120 segundos, cuando el voltaje aplicado es el máximo (Figura 4.9c, 2V; 20,2°C), el borde del anillo de imbibición excede el campo visual, lo cual permite inferir que como mínimo se presenta a una distancia de 6mm del borde de la gota. Finalmente, a los 270 segundos, cuando deja de aplicarse tensión, el frente de avance vuelve a posicionarse como al inicio del experimento a temperatura ambiente, llegando a una distancia de aproximadamente 800µm (Figura 4.9d), ligeramente mayor a la inicial.

Al cabo de la finalización del experimento, una vez que la muestra estuvo completamente seca, se observó un anillo de imbibición concéntrico alrededor de la zona donde estuvo depositada la gota, que revela el área abarcada por el fluido a durante el experimento. En la Figura 4.10a se presenta una fotografía de la muestra utilizada, donde puede apreciarse que la imbibición abarca cerca de 1cm en su máxima extensión, desde el borde donde estuvo ubicada la gota.



**Figura 4.10**: Análisis del área embebida en MSH. a) PDM luego de haber colocado la gota para el experimento de actuación termoeléctrica. Se observa la impronta de la gota de AgNO<sub>3</sub> 0,1M depositada para el ensayo y la región de imbibición claramente diferenciada del área no infiltrada. b) Imagen de microscopía óptica donde se detalla el patrón de bandas obtenido en la región embebida donde se depositaron los iones. c) Resultados del análisis de EDS que verifica el depósito de Ag en el área embebida.

En esta fotografía se aprecian claramente tres regiones bien diferenciadas: por un lado, la zona donde estuvo depositada la gota, por otro lado el área del anillo de imbibición con iones depositados en forma de bandas (Figura 4.10b) y finalmente el área de la película que se mantuvo seca a lo largo del experimento, la cual no habría sido alcanzada por el fluido.

Con el objetivo de verificar el sembrado de los iones se realizó un microanálisis de Espectroscopía Dispersiva de Energía (EDS) inspeccionando las muestras a través de SEM. La preparación de las muestras consistió en raspar cada una de las zonas identificadas en la fotografía utilizando un bisturí previamente lavado con etanol. Los resultados demostraron la presencia de Ag en el área que había sido embebida por el fluido (Figura 4.10c), mientras que no se detectó ese elemento en la zona que se mantuvo seca durante el ensayo de actuación termoeléctrica.

De esta manera, mediante la actuación termoeléctrica, se logró que el frente de imbibición de la solución iónica se posicione abarcando una región considerablemente mayor a la región espontánea de imbibición y que los iones presentes en solución pudieran sembrarse en el interior de la matriz en toda la superficie de alcance. Un detalle que vale la pena mencionar es el depósito de los iones sembrados dentro de la matriz mesoporosa en forma de bandas bien definidas, lo cual se asemeja a los patrones periódicos de Liesegang.<sup>22</sup> A su vez, cabe recordar que este tipo de patrones también se observaron en el Capítulo 3, más específicamente en las bandas de precipitación localizadas en la zona de reacción durante los ensayos con distintas

concentraciones de NaCI. Esta particularidad resulta interesante y refleja el comportamiento de imbibición de las soluciones acuosas en la matriz.

Cabe señalar, que una de las principales implicancias de estos experimentos reside en haber demostrado que el avance espontáneo de un fluido con contenido iónico puede controlarse y dirigirse hasta distancias del orden del centímetro, lo cual le otorga versatilidad al sistema para futuras aplicaciones.

#### 3.5. Filtración de Especies Químicas

En esta sección, se utilizará como herramienta la actuación termoeléctrica para evidenciar la capacidad de la plataforma nanofluídica de filtrar especies en solución. Para ello, se agregarán nanopartículas de óxido de hierro a la solución iónica de AgNO<sub>3</sub> con el fin de que solamente sean transportados en la matriz aquellos elementos que sean capaces de atravesar los cuellos de los poros (iones) y sean excluidas las especies con tamaños mayores (nanopartículas). Se utilizará una matriz MSH, cuyo tamaño de cuello de 4nm es el limitante para la filtración.

Para ello, se preparó una solución de nanopartículas de óxido de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a partir del método de co-precipitación de sales de hierro, según el protocolo mencionado en Municoy *et al.*<sup>23</sup> En este sentido, se preparó una mezcla de cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 0.1M en H<sub>2</sub>O) y cloruro ferroso (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O 0.2M en HCl) a la cual se le fue agregando por goteo NaOH 0,15M. Se realizó el procedimiento en constante agitación y bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> para evitar la oxidación de las nanopartículas. Para remover los iones residuales de la síntesis, se realizaron cinco lavados sucesivos con agua destilada, centrifugando a 1500g durante 15 minutos en cada uno de los pasos. Finalmente, se resuspendió el precipitado en una solución de AgNO<sub>3</sub>, obteniéndose así una suspensión coloidal de magnetita en una solución acuosa de AgNO<sub>3</sub> 0,1M. Las nanopartículas se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX) (Figura 4.11a), SEM (Figura 4.11b), y Dispersión Dinámica de la Luz (DLS) (Figura 4.11c).



Figura 4.11: Caracterización de las nanopartículas de magnetita. Se presentan los resultados de DRX (a), SEM (b) y DLS (c), indicando el tamaño promedio de cristalita de 10 nm y *clusters* de ~35nm.

A partir de los patrones de DRX se determinó un tamaño promedio de cristalita de 10nm mediante la ecuación de Scherer.<sup>23</sup> Por otro lado, los resultados de DLS arrojaron una distribución de nanopartículas en solución formando *clusters* de ~35nm, lo cual indica que las

nanopartículas no serían capaces de ingresar a la matriz mesoporosa de tipo MSH. De esta manera, se obtuvo una mezcla que presenta dos especies diferentes en cuanto a sus tamaños: por un lado las nanopartículas en suspensión y por el otro, los iones Ag<sup>+</sup>. Así, se propone que la matriz mesoporosa MSH será capaz, simultáneamente, de excluir a las nanopartículas y de permitir el transporte de los iones a través de la red nanoporosa.

Con el objetivo de poner a prueba la hipótesis propuesta, se realizó un ensayo que consistió en depositar una gota de 8µl del fluido conteniendo  $AgNO_3$  y nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sobre la PDM de sílice aplicando el mismo esquema experimental de la sección anterior (Figura 4.8). La tensión aplicada generó una disminución de temperatura desde 24,1°C (Figura 4.12a) hasta 18,5°C (Figura 4.12b). Inmediatamente, se registró un avance considerable del frente de imbibición, hasta una distancia del orden del centímetro (Figura 4.12b). Se mantuvo el sistema durante dos minutos a 2V (18,5°C, Figura 4.12b) y luego se volvió a la posición inicial desactivando la tensión aplicada (Figura 4.12c). La Figura 4.12c corresponde al tiempo en que el sistema volvió a temperatura ambiente. Al igual que en la sección anterior, se repitió este esquema experimental durante 10 veces consecutivas con el fin de promover el sembrado de una mayor cantidad de iones en la matriz.



**Figura 4.12:** Actuación termoeléctrica para la filtración de especies por tamaño. En las fotografías se muestra el comportamiento del anillo de imbibición generado a partir de una gota que contiene una mezcla de nanopartículas de magnetita en suspensión en una solución de AgNO<sub>3</sub> 0,1M. Se muestran los cambios desde el depósito de la gota a temperatura ambiente (a) hasta el descenso de temperatura (b) y el retorno a la posición inicial cuando deja de aplicarse tensión en el sistema (c).

Luego de que la muestra se secara, se observaron tres regiones bien diferenciadas: la impronta de la gota depositada, la zona alcanzada por el fluido en forma de un anillo concéntrico al borde de dicha impronta y finalmente la región que se mantuvo seca durante el experimento (Figura 4.13a). Siguiendo la misma metodología que en la sección anterior, se prepararon las muestras para el microanálisis de EDS por SEM raspando cada una de las áreas diferenciadas, y se obtuvieron los espectros que se presentan insertos en la Figura 4.13. En efecto, en la región donde estuvo depositada la gota se detectó la presencia de Ag (plata) y Fe (hierro), mientras que en la zona del halo de imbibición solamente se observó la presencia de Ag. Además, no se detectó ninguno de estos elementos en la región seca de la PDM (gráfico no mostrado), lo cual es consistente con lo que se esperaba para este ensayo, considerando que la distancia máxima alcanzada por el fluido no abarca la totalidad de la muestra.

De este modo, se verifica que las plataformas nanofluídicas son capaces de filtrar las nanopartículas de  $Fe_3O_4$ , dado que el hierro está presente únicamente en la zona donde fue depositada la gota. Asimismo, se corroboró la factibilidad de depositar iones en la zona de imbibición y de controlar el avance del fluido hasta distancias del orden del centímetro mediante el método termoeléctrico.



**Figura** 4.13: Filtración de nanopartículas de magnetita en MSH. a) Fotografía de la PDM luego de haber realizado el ensayo de filtración. Los gráficos insertados corresponden a los espectros de EDS en las regiones señaladas y muestran los elementos detectados en cada una de las zonas analizadas. b) Esquema representativo del proceso de exclusión por tamaño a través de la matriz mesoporosa.

En resumen, estos resultados no sólo permitieron expandir las utilidades del método termoeléctrico en sí mismo, sino que también posibilitaron el estudio de esta nueva capacidad de filtración en la plataforma nanofluídica, vinculada estrechamente con las características estructurales de la PDM. Esta particularidad también le proporciona versatilidad al sistema, dado que sería factible modificar las mesoestructuras desde el momento de su síntesis y diseñar racionalmente sistemas personalizados de acuerdo a los elementos que se deseen filtrar.

### 3.6. Discusión de Resultados: Predicciones del Modelo de imbibición frente a los cambios de Temperatura

Cabe destacar que los cambios notables en las posiciones del frente a expensas de pequeñas alteraciones en la temperatura resultaron llamativos en el contexto del modelo teórico propuesto en el Capítulo 2. Considerando las variables del modelo dependientes de la temperatura (tensión superficial, viscosidad del fluido, densidad, velocidad de evaporación), es posible predecir cambios cuantitativos en el desplazamiento del fluido simplemente calculando la variación de los parámetros  $\tau$  y  $x_{ee}$  en función de la temperatura del sistema y asumiendo que la  $\vec{m_{ev}}$  es proporcional a la presión de vapor del líquido, la cual a su vez también depende de la temperatura. El gráfico presentado en la Figura 4.14 muestra la predicción de la posición del frente de imbibición de agua en función del tiempo para distintas temperaturas. Los datos, relativizados a temperatura ambiente (20°C), fueron obtenidos recalculando los valores de  $\tau$  y

 $x_{ee}$  a partir de los valores de las cuatro variables dependientes de la temperatura según los datos tabulados a 10, 20, 30, 40 y 50°C.<sup>24</sup>

De acuerdo a lo que puede observarse, por encima de la temperatura ambiente (30, 40 y 50°C) los anillos de imbibición se ven disminuidos porque la mayor temperatura genera un efecto a



<u>Figura 4.14</u>: Predicciones del modelo teórico frente a los cambios de temperatura. Se grafica la posición esperada al cuadrado  $x_{ee}^2$  en función del tiempo  $\tau$ . Ambas variables están relativizadas a la posición de estado estacionario  $x_{ee}$  y al tiempo característico  $\tau$  a 20°C.

favor de la evaporación; en cambio, cuando la temperatura es menor a la ambiente (10°C) se obtienen frentes de avance hasta distancias mayores, tal cual se observó en todas las evidencias experimentales ya presentadas. Sin embargo, las variaciones que se predicen son de alrededor del 20% cada 10°C, lo cual resulta significativamente menor en comparación con los resultados experimentales, donde se lograron incrementos de casi el 80% en el valor de la posición (desde 271µm a 490µm)

cuando las variaciones de temperatura rondaron los 1,6°C. Esta subestimación por parte del modelo no es sorprendente, dado éste solo contempla el influjo de agua desde la gota a través del medio poroso. Sin embargo, al disminuir la temperatura, simultáneamente ocurre un flujo de moléculas de agua desde el aire circundante hacia el medio poroso. En efecto, el mayor desplazamiento del borde del halo podría atribuirse a la contribución del fenómeno de condensación en los nanoporos, que se favorece cuando la temperatura disminuye respecto a la ambiente y se verifica que la presión  $p > p_{sat} exp(-p_c V_m/RT)^{25}$  donde  $p_c$  es la presión capilar,  $V_m$  es el volumen molar del líquido, R es la constante de los gases y T es la temperatura. En otras palabras, la extracción de calor que ejerce la celda termoeléctrica disminuye la temperatura superficial de la muestra y con ello la presión de saturación ( $p_{sat}$ ) a la cual condensa el vapor de la atmósfera que circunda la PDM. Esto finalmente se traduce en un flujo mayor de moléculas hacia el interior de la matriz porosa (condensación) y consecuentemente en una reducción en el grado de evaporación.<sup>21</sup> De esta manera, se visualiza un "avance" aparente del frente, el cual es reflejado por el efecto de la condensación en las cercanías del anillo de imbibición y por la reducción en la velocidad de evaporación.

Así, los resultados de este Capítulo señalan que la condensación juega un rol fundamental en la dinámica de imbibición en PDM, contribuyendo con el avance hasta distancias mayores. En consecuencia, el modelo teórico propuesto en el Capítulo 2 no resultaría suficiente para predecir la posición del frente de imbibición ante variaciones de temperatura debido a que no considera los cambios en el flujo térmico ni el efecto de la condensación.

#### 4. Conclusiones

Se desarrolló un método basado en modificar la temperatura de las mesoestructuras con el fin de alterar el grado de evaporación del fluido y su desplazamiento dentro de las matrices porosas. La estrategia termoeléctrica resultó ser una herramienta práctica y novedosa, de fácil operación, que permitió, satisfactoriamente, posicionar los frentes de imbibición de agua pura y soluciones con contenido iónico en regiones arbitrarias dentro de mesoestructuras de titania y sílice. Además, una de las cualidades más relevantes del desarrollo propuesto, es que se ejerce directamente un control electrónico sobre el sistema, lo cual le concede versatilidad y facilita su integración con procesos comúnmente utilizados en la industria electrónica y de sensores.

Una de las características más sobresalientes de este Capítulo es la utilización de los conceptos propuestos en el Capítulo 2 para abordar la aplicación de una herramienta concreta. Los resultados experimentales aquí expuestos contribuyen a revelar los principios básicos que rigen la dinámica de imbibición en PDM y, al mismo tiempo, demuestran la factibilidad de manipular los nanoflujos dentro de las mesoestructuras como una aplicación directa derivada de los conceptos teóricos iniciales.

El hecho de que el fluido manifieste cambios apreciables a expensas de pequeñas variaciones de temperatura es un rasgo distintivo que denota la sensibilidad del sistema frente a los cambios de tensión. Desde el punto de vista de la aplicabilidad de las plataformas, se facilitaría, por ejemplo, la utilización de moléculas termolábiles que resultan fundamentales para determinadas aplicaciones biológicas e industriales. Desde el punto de vista práctico, también se traduce en una ventaja operativa, ya que sería suficiente alterar la tensión aplicada en un pequeño rango (~1-2V) para generar cambios significativos en el posicionamiento. Cabe destacar que también existen estrategias termoeléctricas alternativas basadas en capas delgadas nanométricas que podrían acoplarse a la plataforma para manipular la posición del frente de imbibición,<sup>26,27</sup> aumentando la versatilidad del sistema.

Adicionalmente, el método termoeléctrico permitió definir posicionamientos alternados del fluido en función del tiempo, simulando un comportamiento "oscilatorio" en la posición en respuesta a una señal de tensión periódica. Un aspecto interesante que se observó a partir de estos ensayos es que bajo el esquema de tensiones aplicado, no se requirieron cambios en la temperatura para alterar el desplazamiento del fluido, sino que el comportamiento del frente respondió a los cambios en el flujo térmico que se sucedieron dentro de la matriz producto del estímulo eléctrico. Además, el comportamiento cíclico observado en el sistema se correspondió satisfactoriamente con la tensión aplicada, manteniendo una buena reproducibilidad ciclo a ciclo. Por otro lado, estos experimentos demostraron que, incluso existiendo un pequeño

retraso en la respuesta de posicionamiento, el efecto termoeléctrico es reversible y que a nivel práctico el sistema responde relativamente rápido a la señal de entrada y su respuesta puede correlacionarse con el estímulo eléctrico. Por otra parte, se obtuvo el tiempo de respuesta del sistema ajustando las determinaciones experimentales con un modelo teórico que rige el comportamiento de un sistema electrotérmico, obteniendo los parámetros necesarios para su caracterización. De esta manera, se complementa el estudio del sistema en desarrollo, ya que sería posible predecir el comportamiento en distintas condiciones experimentales, lo cual resulta de utilidad para planificar ensayos y evaluar la potencialidad de posibles aplicaciones.

Por otra parte, el control local de la temperatura del sustrato permitió modular la conexión nanofluídica entre dos gotas-reservorio aisladas físicamente, explotando el control sobre la competencia entre la evaporación, la capilaridad y la condensación. Esto abre nuevas posibilidades para el desarrollo de reacciones químicas reguladas temporalmente sobre plataformas mesoporosas, ya que podrían generarse patrones de nanomateriales depositados dentro de los nanoporos a expensas del control preciso del tiempo de reacción entre reactivos.

Por último, el método resultó de utilidad para encauzar el desarrollo de PDM nanofuncionales al depositar selectivamente iones o moléculas de interés en el interior de las matrices. Esto implica que puedan desarrollarse dispositivos o plataformas previamente funcionalizados de manera selectiva para generar reacciones químicas de interés diagnóstico o para detección, a través del simple depósito de una gota que eventualmente reaccione con los elementos previamente sembrados. En particular, esta característica le concede universalidad a la plataforma, dado que podría ser funcionalizada con distintos elementos de acuerdo a la aplicación que requiera el usuario.

A su vez, se demostró que la plataforma nanofluídica admite una cualidad interesante que consiste en la filtración por tamaño de los elementos constitutivos de un fluido determinado. Esta función se debe a las características estructurales de la matriz y no se limita únicamente a proveer una nueva aplicación a la plataforma, sino que contribuye directamente con el estudio y conocimiento de los sistemas basados en PDM, las cuales debido a su naturaleza cuentan intrínsecamente con la potencialidad de ser utilizadas como elementos filtrantes. De hecho, existen sistemas desarrollados en base a estas mesoestructuras donde éstas desempeñan un rol principal para excluir iones o partículas de determinado tamaño.<sup>28,29</sup> En este sentido, el método termoeléctrico ha contribuido a poner en evidencia esta nueva funcionalidad del sistema, posibilitando un avance controlado del fluido hasta distancias mayores y facilitando así, la detección de los elementos correspondientes. Aquí, vale la pena señalar que existe una distinción relevante entre una propiedad que adquiere el sistema a expensas de la herramienta termoeléctrica y una propiedad que presenta o podría presentar por sus características estructurales. Por ejemplo, la posibilidad de conectar y desconectar nanofluídicamente a través de la matriz los anillos de imbibición de fluidos que no están en contacto físico, es sin dudas una propiedad de la plataforma que se le concede gracias a la actuación termoeléctrica. Sin embargo, la posibilidad de filtrar elementos de acuerdo a su tamaño es una función que de

hecho también podría manifestarse a partir del depósito de una gota sin ejercer influencia sobre el movimiento espontáneo del anillo de imbibición. En esta situación, los iones se sembrarían en la región alcanzada por el movimiento espontáneo del frente de avance y, aún en ausencia de actuación termoeléctrica, también ocurriría el fenómeno de filtración y sembrado de iones en la zona embebida. La diferencia reside en que no habría un control preciso del alcance de la imbibición, lo cual podría ser requerido para ciertas aplicaciones. Además, en caso de ser necesario llevar a cabo la etapa de detección de los elementos sembrados/filtrados, ésta sería dificultosa si el grado de avance no es considerable, dado que el área embebida se encontraría físicamente muy cerca del reservorio inicial. Dentro de este escenario, el rol de la actuación termoeléctrica es transportar las especies a distancias mayores para evitar que la zona de interés sembrada con iones se encuentre muy próxima al reservorio y se corran riesgos de contaminación con las sustancias que desean filtrarse. Además, el método termoeléctrico permite establecer límites más precisos para el transporte de los iones y/o aumentar el área nanoporosa expuesta al material que se desea sembrar. En otras palabras, la estrategia termoeléctrica estaría también optimizando el sistema "a cielo abierto" desde el punto de vista de la capacidad intrínseca de las PDM para filtrar especies en solución de acuerdo a su tamaño.

Asimismo, cabe señalar que el sistema admite modificaciones y mejoras para la aplicación del método, como ser la integración de elementos locales de enfriamiento y/o calentamiento para desacoplar la actuación termoeléctrica de los distintos reservorios presentes en la plataforma. Estas modificaciones podrían introducirse mediante técnicas de microfabricación y sería un desafío poder acoplar la síntesis de PDM con las tecnologías estándares de microfabricación de la industria electrónica para dirigir el desarrollo de la plataforma nanofluídica hacia la fabricación de un dispositivo nanofluídico miniaturizado.

En resumen, esta nueva alternativa para manipular los flujos en redes nanoporosas, enmarcada dentro del enfoque "a cielo abierto", podría conducir al desarrollo de novedosos nanodispositivos con usos en actuadores y en diagnósticos químicos y biológicos, diversificando los modos de operación de los dispositivos micro y nanofluídicos en general.

Sin embargo, una limitación del método termoeléctrico es que no permite un control local del perfil de avance del fluido, es decir, cuando el fluido se desplaza éste lo hace indistintamente sobre el área porosa que encuentra en su trayectoria y el frente adopta formas que no se reproducen en cada ensayo (macroscópicamente el frente tiene la forma del borde de la gota, dado que el radio de la gota es mucho mayor que el ancho del anillo de imbibición). En este contexto, surge el desafío de idear una estrategia que permita "moldear" el frente del fluido y generar así, imbibiciones capilares con una morfología controlada en el espacio. Además, este nuevo enfoque posibilitaría la configuración espacial y arbitraria de reacciones químicas en PDM, y se optimizaría el desarrollo de las plataformas funcionales "a cielo abierto" para localizar reacciones. En el próximo Capítulo, se abordará la problemática del control espacial de la imbibición, así como también los alcances de la propuesta y las proyecciones a futuro.

#### 5. Referencias

- (1) Bocquet, L.; Tabeling, P. Physics and Technological Aspects of Nanofluidics. *Lab Chip* **2014**, *14* (17), 3143–3158.
- (2) Sparreboom, W.; van den Berg, A.; Eijkel, J. C. T. Principles and Applications of Nanofluidic Transport. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4* (11), 713–720.
- (3) Nisar, A.; Afzulpurkar, N.; Mahaisavariya, B.; Tuantranont, A. MEMS-Based Micropumps in Drug Delivery and Biomedical Applications. *Sensors Actuators, B Chem.* 2008, 130 (2), 917–942.
- (4) Laser, D. J; Santiago, J. G. A Review of Micropumps. *J. Micromechanics Microengineering* **2004**, *14* (1), 35–64.
- (5) Zhao, B.; Cui, X.; Ren, W.; Xu, F.; Liu, M.; Ye, Z.-G. A Controllable and Integrated Pump-Enabled Microfluidic Chip and Its Application in Droplets Generating. *Sci. Rep.* 2017, 7 (1), 11319.
- (6) Lake, J. R.; Heyde, K. C.; Ruder, W. C. Low-Cost Feedback-Controlled Syringe Pressure Pumps for Microfluidics Applications. *PLoS One* **2017**, *12* (4), e0175089.
- (7) Kirby, B. J. *Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics*; Cambridge University Press: New York, U.S.A., 2010.
- (8) Mugele, F.; Baret, J. C. Electrowetting: From Basics to Applications. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17* (28), 706–770.
- (9) Srinivasan, V.; Pamula, V. K.; Fair, R. B. An Integrated Digital Microfluidic Lab-on-a-Chip for Clinical Diagnostics on Human Physiological Fluids. *Lab Chip* **2004**, *4* (4), 310–315.
- (10) Pollack, M. G.; Shenderov, A. D.; Fair, R. B. Electrowetting-Based Actuation of Droplets for Integrated Microfluidics. *Lab Chip* **2002**, *2* (2), 96.
- (11) Pollack, M. G.; Fair, R. B.; Shenderov, A. D. Electrowetting-Based Actuation of Liquid Droplets for Microfluidic Applications. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77 (11), 1725–1726.
- (12) Bellino, M. G.; Tropper, I.; Duran, H.; Regazzoni, A. E.; Soler-Illia, G. J. A. A. Polymerase-Functionalized Hierarchical Mesoporous Titania Thin Films: Towards a Nanoreactor Platform for DNA Amplification. *Small* **2010**, *6* (11), 1221–1225.
- (13) Brezesinski, T.; Wang, J.; Polleux, J.; Dunn, B.; Tolbert, S. H. Templated Nanocrystal-Based Porous TiO Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (5), 1802–1809.
- (14) Hidalgo, N.; Calvo, M. E.; Bellino, M. G.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Míguez, H. Porous Supramolecularly Templated Optical Resonators Built in 1D Photonic Crystals. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (13), 2534–2540.
- (15) Martínez Gazoni, R.; Bellino, M. G.; Fuertes, M. C.; Giménez, G.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Martínez Ricci, M. L. Designed Nanoparticle–mesoporous Multilayer Nanocomposites as Tunable Plasmonic–photonic Architectures for Electromagnetic Field Enhancement. J. Mater. Chem. C 2017, 5 (14), 3445–3455.
- (16) Ceratti, D. R.; Faustini, M.; Sinturel, C.; Vayer, M.; Dahirel, V.; Jardat, M.; Grosso, D. Critical Effect of Pore Characteristics on Capillary Infiltration in Mesoporous Films. *Nanoscale* **2015**, 7 (12), 5371–5382.
- (17) Speight, J. G. *Environmental Inorganic Chemistry for Engineers*; Butterworth-Heinemann (Elsevier): Reino Unido, 2017.
- (18) Hwang, W. J.; Shin, K. S.; Roh, J. H.; Lee, D. S.; Choa, S. H. Development of Micro-

Heaters with Optimized Temperature Compensation Design for Gas Sensors. *Sensors* **2011**, *11* (3), 2580–2591.

- (19) Snyder, G. J.; Toberer, E. S. Complex Thermoelectric Materials. *Nat. Mater.* **2008**, 7 (2), 105–114.
- (20) Riffat, S. B.; Ma, X. Thermoelectrics: A Review of Present and Potential Applications. *Appl. Therm. Eng.* 2003, 23 (8), 913–935.
- (21) Vincent, O.; Marguet, B.; Stroock, A. D. Imbibition Triggered by Capillary Condensation in Nanopores. *Langmuir* **2017**, 33 (7), 1655–1661.
- (22) Liesegang, R. E. Ueber Einige Eigenschaften von Gallerten. *Naturwissenschaftliche Wochenschrift* **1896**, *11* (30), 353–363.
- (23) Municoy, S.; Ibañez, I. L.; Durán, H.; Bellino, M. G. A Catalase-Magnetic Switch for Cell Proliferation. RSC Adv. 2014, 4 (29), 15077–15080.
- (24) Lide, D. R. Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004; CRC Press: U.S.A, 2003.
- (25) Israelachvili, J. N. Intermolecular and Surface Forces, 3rd Ed.; Academic Press: U.S.A, 2011.
- (26) Harman, T. C.; Taylor, P. J.; Walsh, M. P.; LaForge, B. E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices. *Science (80-. ).* **2002**, *297* (5590), *2229–2232*.
- (27) Venkatasubramanian, R.; Siivola, E.; Colpitts, T.; O'Quinn, B. Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit. *Nature* **2001**, *413* (6856), 597– 602.
- (28) Clark Wooten, M. K.; Koganti, V. R.; Zhou, S.; Rankin, S. E.; Knutson, B. L. Synthesis and Nanofiltration Membrane Performance of Oriented Mesoporous Silica Thin Films on Macroporous Supports. ACS Appl. Mater. Interfaces **2016**, *8* (33), 21806–21815.
- (29) Yacou, C.; Smart, S.; Diniz Da Costa, J. C. Mesoporous TiO<sub>2</sub> Based Membranes for Water Desalination and Brine Processing. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *147*, 166–171.

# **CAPÍTULO 5**





## **Capítulo 5**

### Nanoflujos Configurables en Películas Mesoporosas mediante el uso de "Parches" de Papel

En general, en las disciplinas científicas existe una transición entre la investigación básica, mayormente centrada en fundamentos de ciencias físicas y químicas, y la etapa que se orienta hacia el desarrollo de aplicaciones concretas. Particularmente, en el campo de la nanofluídica esta transición requiere necesariamente de la incorporación de nuevos materiales que actúen como elementos funcionales del dispositivo nanofluídico en desarrollo.<sup>1</sup> Estos materiales pueden cumplir diversas funciones, desde el aporte de componentes biológicos, ópticos, eléctricos y magnéticos, hasta una contribución en aspectos fluídicos en sí mismos. A su vez, la integración de estos nuevos componentes funcionales puede derivar en fenómenos inesperados, producto de la actividad sinérgica entre los efectos confinados de la nanoescala y las propiedades de los materiales integrados. Sin embargo, debe considerarse que en muchas oportunidades resulta dificultoso el proceso de integración, porque dependiendo de los materiales y el tipo de dispositivo surgen barreras físicas que, por ejemplo, complejizan el acople a la nanoescala.

Los resultados reportados hasta el momento a lo largo de esta Tesis, revelaron que los fenómenos físico-químicos de capilaridad y evaporación actúan como los mecanismos característicos del comportamiento de los nanoflujos en Películas Delgadas Mesoporosas (PDM). A partir de las plataformas mesoporosas "a cielo abierto" lograron localizarse espacialmente de manera espontánea reacciones químicas variadas y manipularse termoeléctricamente los fluidos dentro de la matriz, es decir, poder definir el alcance de la imbibición y dominar el comportamiento espontáneo. Sin embargo, si bien el sistema puede concebirse como una plataforma en sí misma que posee las capacidades descriptas, aún presenta potencialidades que podrían conferirle mayor versatilidad para su funcionamiento. Una de las principales restricciones reside en no poder dominar geométricamente los límites espaciales de la imbibición. En consecuencia, la localización espacial de las reacciones químicas ocurre en geometrías que en principio no pueden ser definidas por el usuario. De igual manera, si bien se pudo ejercer el control sobre el depósito de iones dentro de la matriz
mediante la actuación termoeléctrica, continúa sin poder definirse el arreglo espacial del área abarcada por las especies en solución. En este sentido, uno de los desafíos principales se centrará en emprender una estrategia que permita moldear geométricamente el frente de imbibición capilar en las PDM y evaluar luego las implicancias de esta nueva propiedad en el contexto de la plataforma nanofluídica. Por un lado, se estudiará el efecto en lo que respecta a la localización espacial de reacciones químicas y por otro, las potencialidades y aplicaciones que emerjan a partir de esta nueva funcionalidad del sistema.

Una de las maneras en las que puede abordarse el problema es desde la integración de nuevos materiales a la plataforma nanofluídica, enfocando el desarrollo hacia un sistema híbrido donde converjan las características propias de los materiales implicados y se manifiesten novedosas funcionalidades producto de la integración.

#### 1. En búsqueda del Moldeado de los Frentes de Imbibición

Con el objetivo de incorporar en la plataforma nanofluídica la capacidad de infiltración de acuerdo a una geometría arbitraria definida por el usuario, se abordó la problemática desde la integración de materiales funcionales para el sistema.

Uno de los materiales que ha cobrado relevancia en el área de dispositivos microfluídicos durante las últimas décadas es el papel.<sup>2,3</sup> El papel posee características que lo convierten en un material versátil para ser potencialmente integrado en sistemas nanofluídicos donde puedan aprovecharse sus funcionalidades conocidas o bien explotar nuevas propiedades que deriven de la actividad sinérgica con la fluídica en la nanoescala. El papel aporta simplicidad y bajo costo a las etapas de fabricación de los dispositivos, es compatible con reacciones (bio) químicas diversas<sup>4,5</sup> y facilita el desarrollo de dispositivos portables con autonomía en el funcionamiento, dado que el transporte de fluidos es a través de fuerzas capilares. Dentro de este marco, se optó por utilizar este material para moldear los frentes de imbibición en PDM con el objetivo de construir plataformas más versátiles que expresen propiedades emergentes de la relación sinérgica entre la micro y la nanoescala. De este modo, será explotada otra de las ventajas asociadas al uso del papel, que es la diversidad geométrica que puede lograrse en los diseños simplemente utilizando un elemento cortante para definir los límites de los circuitos microfluídicos.

En este sentido, el desafío principal consiste en determinar qué nuevas cualidades adquiere el sistema a partir de la integración del papel con las plataformas nanofluídicas. Para ello, se estudiarán las características del frente de imbibición que se genere desde el papel como reservorio geométrico en las matrices mesoporosas y a partir de allí, se explorarán las nuevas capacidades de la plataforma híbrida para la localización moldeada de reacciones químicas y la distribución gradual de reactivos o especies químicas dentro de las matrices.

#### 2. <u>Desarrollo de un Sistema Híbrido Micro/Nanofluídico integrando Papel</u> <u>con Películas Mesoporosas</u>

Los diferentes procesos de integración de materiales en dispositivos varían de acuerdo a su grado de dificultad. En este contexto, el papel ha logrado acoplarse satisfactoriamente a numerosos materiales, como plásticos,<sup>6</sup> membranas meso<sup>7</sup> y nanoporosas<sup>8</sup> e incluso a dispositivos electrónicos<sup>9,10</sup> que son utilizados para las etapas finales de lectura de resultados. En el caso de la presente investigación, el papel será acoplado como un material funcional a las plataformas mesoporosas, a partir de un método sencillo que permitirá crear un sistema micro-nanofluídico autónomo, con la capacidad de configurar el arreglo espacial de la imbibición capilar.

Considerando que el principal objetivo se centra en aprovechar la diversidad geométrica que ofrece el material, el primer paso para la fabricación de la plataforma híbrida fue utilizar elementos cortantes (tijeras, hoja de bisturí y/o trincheta) para definir los diseños a partir de papel. El método de integración consistió simplemente en depositar los recortes de papel s obre las superficies de las PDM, en la disposición espacial deseada (Figura 5.1a) y embeberlos con los líquidos correspondientes. De esta manera, el fluido se transporta a través de los poros del papel y luego comienza a avanzar dentro de la matriz mesoporosa con la que está en contacto directo (Figura 5.1b). Así, se obtiene un sistema "a cielo abierto" donde los reservorios basados en papel adoptan un diseño personalizado por el usuario. En la Figura 5.1 se esquematiza el concepto del método híbrido entre el papel y las PDM.



<u>Figura 5.1</u>: Método híbrido micro/nanofluídico. a) Se realizan recortes de papel Whatman de grado 1 y se depositan directamente sobre las PDM. b) Luego se embebe el papel con el líquido correspondiente del ensayo y ocurre la imbibición espontánea del fluido desde el papel hacia la matriz mesoporosa. La micrografía de SEM fue extraída de Ref. [11] <sup>11</sup>

Asimismo, se espera que la matriz porosa del papel actúe como un reservorio optimizado para el sistema reteniendo mayor volumen de líquido por tiempos prolongados, dado que potencialmente pueden utilizarse recortes de espesores diversos y embeberse con mayores volúmenes de agua, disminuyendo así la tasa de evaporación del reservorio en comparación con la pérdida de moléculas de agua que experimenta una gota de fluido depositada sobre la superficie.<sup>12,13</sup>

#### 3. Capacidades adquiridas por la Plataforma Híbrida

#### 3.1. Moldeado Geométrico de los Frentes de Imbibición

Hasta el momento, en la plataforma nanofluídica basada en PDM convergen dos cualidades destacadas del sistema: por un lado, la imbibición espontánea que promueve el movimiento de los fluidos sin necesidad de acoplar sistemas externos de bombeo o inyección; y por otro, la capacidad de manipular esa imbibición espontánea a través de la actuación termoeléctrica, permitiendo así, definir el alcance de la imbibición. El contenido de esta sección estará abocado a estudiar el control espacial de la imbibición espontánea en el sistema nanoporoso, desde el punto de vista del arreglo geométrico del frente de imbibición, lo cual es un aspecto de diseño que le otorgará versatilidad a los dispositivos.

El objetivo principal de los primeros experimentos fue evaluar la factibilidad del método de integración con el papel, con el fin de determinar si resulta conveniente para el control geométrico del frente de imbibición. En este sentido, a partir de discos de papel de filtro Whatman de grado 1 (espesor 180µm, tamaño de retención ~11µm, porosidad ~70%) se recortaron trozos con dominios geométricos rectos, curvos y triangulares. Seguidamente, se colocaron sobre muestras de Titania de tipo Canales (MTC) depositadas sobre silicio y los recortes se embebieron con 10µl de agua destilada, de manera que se establecieron como reservorios geométricos del líquido. En la Figura 5.2 se muestran imágenes de microscopía óptica donde puede observarse que el área embebida en la matriz mesoporosa refleja el dominio geométrico diseñado a partir del papel.



**Figura 5.2:** Moldeado geométrico de los frentes de imbibición. Recortes en papel Whatman rectos (a), en vértice (b) y curvos (c) que fueron depositados sobre las PDM y embebidos en agua. Se observa que el frente de imbibición imita la geometría del papel.

En otras palabras, las fotografías revelan que el fluido se infiltra en la matriz mesoporosa y se forma un halo de imbibición alrededor del papel que representa el avance del fluido por capilaridad, adoptando un arreglo espacial que deja en evidencia el diseño geométrico del reservorio. Un detalle que vale la pena destacar, es que los vértices no reproducen tan fielmente el patrón diseñado en comparación con los bordes planos o curvos de la geometría. Esto se debe probablemente a que las regiones que presentan bordes ahusados en el papel manifiestan una menor adhesión a la superficie de la muestra, lo cual también puede estar ligado a defectos durante el recorte o a la manipulación del material.

La repercusión más sobresaliente de estos experimentos es que dejan en evidencia la diversidad de arreglos geométricos que pueden lograrse en el frente de imbibición espontáneo en PDM utilizando el papel como un material combinado con la plataforma nanofluídica. Por lo tanto, el desarrollo de un sistema híbrido con estas características resultaría de interés en el contexto de esta investigación, dado que podrían diseñarse motivos personalizados para moldear reacciones químicas en el espacio de manera programable.

#### 3.2. Configuración Espacial de Reacciones Químicas Localizadas en las Plataformas Nanofluídicas

El objetivo principal de esta sección consiste en evaluar la capacidad del sistema híbrido para expandir y potenciar las funcionalidades de la plataforma "a cielo abierto" en lo que respecta a la localización de las reacciones químicas en las PDM. En el Capítulo 3 se demostró la factibilidad de localizar reacciones químicas en las plataformas mesoporosas a partir del depósito de gotas-reservorio sobre la superficie, aprovechando la imbibición capilar espontánea en estos sistemas. Como se mencionó anteriormente, una de las principales limitaciones reside en no contar con un control espacial de la geometría del área embebida. En este contexto, con el objetivo de moldear los frentes de imbibición de cada reactivo y, en consecuencia, moldear la reacción de precipitación localizada, se realizaron los mismos ensayos de precipitación de AgCl a partir de AgNO<sub>3</sub> y NaCl sobre las PDM pero siguiendo la metodología del sistema híbrido, es decir, incorporando el papel como reservorios geométricos con diseños personalizados.

Se recortaron dos trozos de papel de filtro de 15mm de largo con arreglos geométricos que presentaban un patrón de tipo zig-zag en uno de sus lados y se colocaron sobre una PDM de tipo MSC depositada sobre silicio. La separación entre estos reservorios se estableció en 4mm aproximadamente. Seguidamente, se embebió uno de ellos con 20µl de AgNO<sub>3</sub> 0,1M y el otro con 20µl de NaCl 1M. Inmediatamente, se observó a ojo desnudo el avance del fluido por capilaridad a través de la PDM y al cabo de 5 minutos comenzó a registrarse en el centro geométrico entre los trozos de papel la formación de una banda oscura que correspondía a la precipitación de AgCl en un patrón de zig-zag, imitando la geometría de los reservorios. Conforme pasaba el tiempo se incrementaba la intensidad de color y el ancho de la banda oscura, lo cual sugiere la llegada continua de reactivos a la zona de reacción. En la Figura 5.3a se muestra una fotografía de la reacción de precipitación de AgCl configurada espacialmente en el sistema híbrido, combinando los reservorios de papel sobre las PDM. Se experimentó además, colocando papeles de borde recto con una separación acotada del orden de 500µm, y también se evidenció la reacción al microscopio óptico (Figura 5.3b).

Lo más significativo de estas observaciones, es que verifican la capacidad de localizar reacciones químicas en la plataforma "a cielo abierto" pero ahora con una configuración



Figura 5.3: Moldeado de reacciones químicas localizadas.

a) La precipitación de AgCl imita la geometría en *zig-zag* del papel, a partir de reservorios de NaCl 1M (superior) y AgNO<sub>3</sub> 0,1M. b) Precipitación localizada de AgCl en un patrón recto a partir de dos reservorios en papel separados por una distancia de aproximadamente  $500\mu m$ .

espacial definida, explotando la diversidad geométrica que aporta el papel para moldear los frentes de imbibición. En general, las imágenes dan cuenta de la versatilidad del método, y otra de las características que vale la pena mencionar es que la localización se extiende uniformemente a lo largo de una distancia apreciable, de hasta el orden de los centímetros. Esto demuestra la factibilidad de escalar las reacciones localizadas "a cielo abierto" mediante el método híbrido.

Cabe destacar, que la forma que adoptó la banda de precipitación no refleja exactamente el patrón recto en forma de *zig-zag*, sino que presenta bordes curvos en las regiones de los vértices. Esta característica podría estar vinculada a la existencia de un frente ensanchado durante la imbibición. Si bien en este tipo de muestras no se había evidenciado una reacción de precipitación temprana, ahora la geometría podría estar revelando, en cierto grado, la ocurrencia de este fenómeno. Por otra parte, las líneas curvas en esas regiones corroboran las

observaciones anteriores relacionadas con la forma del frente de imbibición para geometrías en vértice (Figura 5.2b), pudiendo deberse simplemente a una dificultad inherente a la técnica cuando se utilizan esas configuraciones.

Adicionalmente, con el propósito de extender la aplicabilidad del método a otro tipo de reacciones, se realizaron experimentos sobre matrices de titania de tipo MTC depositadas sobre vidrio para sintetizar nanopartículas de oro (AuNP) con una configuración espacial determinada. La elección del vidrio como sustrato está relacionada con la posibilidad de poder efectuar mediciones espectrofotométricas por transmitancia del plasmón de las AuNP que puedan formarse en la matriz porosa.<sup>14</sup> Siguiendo la metodología descripta anteriormente, se realizaron los recortes en papel Whatman y se colocaron sobre las PDM. En este caso, se utilizó tetracloruro áurico (HAuCl<sub>4</sub>) 0,1M a pH 4 (preparado a partir de HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O disuelto en agua y llevado a pH con NaOH) y borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) 1M como agente reductor para la formación de las AuNP. La solución acuosa de NaBH<sub>4</sub> se preparó en el momento de ser utilizada. Se embebieron cada uno de los recortes de papel con 20µl del agente reductor y 10µl de HAuCl<sub>4</sub>, y al cabo de 30 minutos comenzó a observarse a ojo desnudo la reacción localizada en la zona de reacción ubicada entre los reservorios, adoptando la geometría predeterminada por los recortes del papel. Las fotografías de la formación localizada de AuNP en el sistema híbrido se muestran en la Figura 5.4.

Cuando se examina dicha zona al microscopio óptico (inserto en Figura 5.4a y Figura 5.4b) se observa una región de bandas paralelas entre sí en la zona de precipitación localizada de las nanopartículas entre ambos reservorios de papel. Estas bandas se presentan ordenadas y con un color uniforme, siendo más intensas en el centro del patrón. Cabe destacar, que el ordenamiento en paralelo y la uniformidad entre las bandas se logra de manera espontánea por la llegada de los reactivos a la zona de interacción y la nucleación y crecimiento gradual de las nanopartículas en la región. Este patrón de bandas recuerda a las características de la zona de reacción cuando se realizó la precipitación localizada de AgCl a partir de AgNO<sub>3</sub> y soluciones diluidas de NaCl (0,1M y 0,01M) en las mismas mesoestructuras (Capítulo 3). De manera análoga, las bandas aquí también podrían deberse a la llegada alternada de los reactivos a la zona de teacción, dado que también se observó que la formación ocurre de manera escalonada en el tiempo (Figura 5.4b). En particular, debido a este ordenamiento periódico, es probable que la formación espontánea de nanopartículas dentro de la PDM obedezca a patrones periódicos de Liesegang.<sup>15,16</sup>

Seguidamente, con la finalidad de verificar la presencia de las AuNP, se realizó una medición



**Figura 5.4:** Formación de AuNP en arreglos geométricos. a) Síntesis localizada de AuNP a partir de NaBH<sub>4</sub> (superior) y AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (inferior) imitando la geometría de los reservorios de papel. La fotografía de microscopía óptica de la región superior derecha muestra el patrón de bandas de nanopartículas y el gráfico inferior corresponde al espectro de absorción en la zona de reacción. b) Imágenes de microscopía óptica que verifican la formación de bandas de manera escalonada en el tiempo.

del espectro de absorción en el rango UVvisible y se obtuvo el gráfico insertado en la Figura 5.4a, que presenta un pico máximo de absorción en 566nm, el cual está en el rango típico que se registra para las las AuNP ensambladas dentro de PDM.<sup>14</sup>

Por lo tanto, se logró demostrar la capacidad del sistema híbrido para localizar reacciones químicas con un arreglo espacial definido utilizando dos métodos de detección alternativos. Por un lado, una detección óptica lograda a expensas del cambio en el índice de refracción que se genera por el llenado de los poros con AgCI, otro, mediante plasmón y por el característico de las nanopartículas sintetizadas. Estos resultados reflejan la versatilidad que adquiere el sistema gracias al moldeado de los frentes de imbibición. conservando a la vez su autonomía en el funcionamiento y potenciando su capacidad de localizar reacciones químicas de manera espontánea a "cielo abierto".

#### 4. Manipulación Termoeléctrica de los Fluidos en la Plataforma Híbrida

En el Capítulo 4 se demostró la capacidad de manipular el frente de avance en las PDM mediante un método termoeléctrico que permite el control espacial del alcance de la imbibición regulando el flujo de calor en la muestra a partir de tensiones de entrada variable. En este contexto, se realizaron experimentos para estudiar la compatibilidad entre el papel como material funcional del sistema híbrido y la estrategia termoeléctrica para manipular fluidos, con la intención de optimizar la caracterización del sistema híbrido en cuanto a sus potencialidades y poder ampliar las capacidades del método "a cielo abierto". En los experimentos desarrollados en el Capítulo anterior se estudió la manipulación del frente de imbibición a partir del depósito de una gota en las PDM. En este caso, se utilizará un papel como reservorio con una geometría en particular con el objetivo de estudiar el comportamiento del halo de imbibición frente a los cambios de temperatura y/o flujo de calor en el sistema.

Se recortaron trozos de papel con geometría triangular y se colocaron sobre matrices de tipo MTC, previamente ubicadas en el montaje experimental correspondiente a la manipulación de fluidos en medios porosos (Figura 4.1, Capítulo 4). Se embebió el papel con 10µl de agua destilada y se observó al microscopio óptico la formación del halo de imbibición a temperatura ambiente. Como era de esperarse de acuerdo a las observaciones previas, se obtuvo un frente de imbibición redondeado en el vértice del reservorio, con un ancho de 177µm aproximadamente. Seguidamente, se aplicó un esquema de tensiones variables de 0 a 2V con una rampa de 0,02V/s para provocar una disminución de la temperatura en la superficie de la muestra y promover el avance del frente de imbibición. En la Figura 5.5a se muestra una secuencia temporal de fotografías que ilustran el comportamiento del halo de imbibición a medida que se aplica el esquema de voltajes, hasta que se llega al máximo de 2V (100 segundos), momento en el cual se apaga la fuente de tensión para que la muestra vuelva a temperatura ambiente.



En el gráfico de la Figura 5.5b se representa la posición del halo de imbibición en función del tiempo, desde su formación a temperatura ambiente (28,5°C el día de la medición), hasta su

corresponde a la posición a 100 segundos que no pudo

determinarse con exactitud.

Tiempo (s)

retorno a la posición inicial, pasando por el máximo avance a 2V (24°C). Para efectuar las mediciones de la posición con el software *ImageJ* se consideró el ancho en la zona embebida en el vértice del papel, tal como se muestra en la primera imagen de la secuencia. Cabe señalar que el valor del alcance máximo indicado con un asterisco (\*) a los 100 segundos, no pudo ser determinado, dado que el área húmeda se extendió más allá del campo visual del microscopio. Por lo tanto, el valor de posición consignado para 100 segundos, cercano a los 500µm, no necesariamente se corresponde con el valor real para el sistema a 24°C, sino que representa el límite inferior del máximo avance al que puede llegar el sistema en esa situación. Más allá del valor máximo en sí mismo, es importante señalar que el fluido mostró un desplazamiento controlado significativamente superior al de su posición espontánea a temperatura ambiente, lo cual confirma el comportamiento del sistema frente a las alteraciones de temperatura.

A partir de estas imágenes, puede observarse que el halo de imbibición se manifiesta bien definido durante la primera etapa del experimento, es decir, cuando prevalecen los procesos de infiltración y condensación sobre la superficie de la matriz. En este caso, resulta fácilmente distinguible el límite entre la zona seca de la película y el área húmeda de imbibición, gracias al contraste visible generado por el cambio en el índice de refracción. Sin embargo, cuando se deja de aplicar tensión a partir de los 100 segundos, lo cual implica una tendencia hacia el aumento de temperatura y prevalencia del fenómeno de evaporación, el límite del área de imbibición comienza a ensancharse y se pierde la definición del borde del halo, incluso a los 200 segundos cuando el sistema ya se encuentra dentro de las condiciones ambiente iniciales donde la definición del halo era claramente observable. Esto también se ve reflejado en el valor final de la posición del frente (ahora difuso), el cual resulta mayor al inicial (253µm vs 177µm), aún cuando se registra la misma temperatura en el sistema (28,5°C) para ambos momentos del ensayo. Este comportamiento también se evidenció en el Capítulo anterior y se atribuyó a la capacidad diferencial de adsorción y desorción de moléculas de agua dentro de los poros.

En resumen, estos resultados demuestran la compatibilidad entre el método termoeléctrico y el uso del papel como reservorio capaz de moldear frentes de imbibición que son susceptibles de ser alterados en cuanto a su rango de alcance dentro de la matriz. Además, los resultados sugieren que el papel podría emplearse como reservorio para contener soluciones que requieran ser filtradas o bien para contener iones que deseen transportarse selectivamente dentro de la matriz mesoporosa, dado que podrían aplicarse las estrategias descriptas en el Capítulo anterior para sembrar especies dentro de los nanoporos a través de la actuación termoeléctrica sobre el fluido proveniente del papel.

#### 5. <u>Acoplamiento de la Microfluídica en Papel a la Plataforma Nanofluídica:</u> <u>Distribución gradual de Especies Químicas</u>

Hasta el momento, la plataforma nanofluídica no cuenta con la capacidad de generar una distribución de especies de manera gradual dentro de la matriz mesoporosa. Por este motivo, con el objetivo de expandir aún más las potencialidades del sistema, se emprenderá una estrategia en el contexto del método híbrido que permitirá generar gradientes de concentración en las matrices mesoporosas.

Hasta aquí, la integración del papel en la plataforma nanofluídica ha permitido que la diversidad geométrica que ofrece este material se transfiera a los frentes de imbibición en PDM, logrando que las reacciones químicas adopten una localización espacial con una configuración geométrica definida. Además, el material ha demostrado ser compatible con el método termoeléctrico, lo cual sugiere que puede ser potencialmente utilizado para distribuir especies dentro de nanoestructuras de una manera controlada. En síntesis, el rol del papel ha sido actuar como reservorio y, al mismo tiempo, otorgarle diversidad geométrica a los frentes de imbibición. No obstante, aún no se han explorado las capacidades del papel como sistema microfluídico en sí mismo. En este contexto, esta sección tiene como objetivo principal lograr una distribución gradual de especies dentro de las matrices explotando las capacidades de la microfluídica en papel. De esta manera, se pretenden expandir las nuevas potencialidades de una plataforma que se vislumbra como un sistema híbrido en dos aspectos: en la integración de dos materiales y principalmente en su concepción de funcionamiento micro-nanofluídico.

Dentro de la microfluídica, existen diversos métodos que permiten generar gradientes de concentración,<sup>17–20</sup> los cuales varían de acuerdo al diseño del circuito microfluídico. A su vez, dentro de toda la variedad de diseños que se han desarrollado para generar gradientes en los dispositivos, existe una estructura geométrica muy utilizada, en forma de Y, que combina dos ramas de entrada de fluido en un único canal común de salida, de ancho 2w y largo *L* (Figura 5.6a).<sup>21</sup>





Este diseño ha sido ampliamente utilizado para diversas aplicaciones,<sup>22,23</sup> como por ejemplo en procesos de inter-difusión<sup>24,25</sup> y para el sensado de analitos,<sup>26,27</sup> permitiendo que por una de las ramas ingresen las moléculas a detectar y por la otra, el fluido con los elementos necesarios para la detección (ej.: anticuerpos<sup>26</sup>). Los dispositivos en papel basados en este diseño pueden prescindir de la utilización de bombas y aprovechan las propiedades del flujo laminar generado gracias al bajo número de Reynolds, que en el caso del papel se debe a la dimensión micrométrica de los poros en la matriz. En este tipo de circuitos, a medida que transcurre el tiempo, ocurre un proceso de difusión transversal en la interfase que se forma entre las dos láminas paralelas de flujo, generándose un gradiente de concentración de los reactivos producto de la penetración de moléculas de uno de los fluidos en el otro. Este gradiente se forma perpendicular a la dirección del flujo y se extiende hasta la región de salida del dispositivo.

Esta propiedad de generar gradientes de concentración en los circuitos microfluídicos en papel en forma de Y, será integrada a las PDM para otorgarle una nueva función a las plataformas nanofluídicas, dado que constituye una vía novedosa para establecer una distribución gradual de especies químicas dentro de las matrices mesoporosas. En este sentido, considerando que los ensayos anteriores han demostrado la capacidad de transportar los fluidos desde el papel hacia las PDM, se diseñaron experimentos con el objetivo de estudiar la transferencia del gradiente de concentración que se genera en el papel hacia las matrices mesoporosas.

#### 5.1. Circuito Microfluídico en Papel para generar Gradientes de Concentración

Uno de los principales objetivos del sistema híbrido es generar un gradiente de concentración

amplio que se extienda a lo ancho de la salida del canal en Y (2w), de modo que sean fácilmente distinguibles los extremos de concentración así como regiones de concentración intermedia. En otras palabras, el fin consiste en obtener una dispersión transversal del soluto en un rango amplio a expensas del avance de los fluidos de manera espontánea por capilaridad dentro de la matriz porosa de papel. Por lo tanto, resulta clave tener en cuenta estas consideraciones al momento de definir las dimensiones del diseño del circuito.

En el caso de dispositivos en Y fabricados en papel, Urteaga *et al.*<sup>28</sup> han desarrollado un



**Figura 5.7:** Dispersión trasnversal en co-flujo. Esquema de un dispositivo generador de gradientes con geometría en forma de Y donde se muestra la dispersión transversal  $\sigma_x$  generada a lo largo del recorrido *y* que realiza el flujo. A y B representan los reactivos que se inyectan en las ramas de entrada del dispositivo.

modelo teórico que establece que el grado de dispersión transversal  $\sigma_x$  entre las dos ramas de flujo resulta independiente de la velocidad de flujo y del tipo de fluido, quedando únicamente determinado por el coeficiente de dispersividad del papel (*s*) y la distancia recorrida por el fluido (*y*), de acuerdo a la relación:  $\sigma_x = \sqrt{sy}$  (Figura 5.7).

Esta dependencia se verifica cuando se trabaja en condiciones de velocidades de flujo relativamente altas, donde prevalece la dispersión mecánica por sobre la difusión molecular. Para este caso en particular donde el dispositivo funcionará por acción capilar y será fabricado en papel laminado Whatman grado 1 con dimensiones del orden del centímetro, se cumple ese régimen de flujo y por lo tanto la relación resulta válida. Cabe señalar, que el valor de *s* sólo depende de la microestructura del papel y los autores lo han determinado en 30µm para el papel laminado Whatman de grado 1. Por lo tanto, de acuerdo al modelo teórico desarrollado en ese estudio, sería factible fabricar un dispositivo de 41mm de largo y 4mm de ancho (*w*=2mm) para generar un gradiente lineal desde -w a *w* con concentraciones que varíen desde el 10% hasta el 90% de la inicial.

#### 5.2. Generación de un Gradiente de pH en las Plataformas Híbridas Micro/Nanofluídicas

Para evidenciar el gradiente de concentración generado en el papel dentro de la matriz mesoporosa, se seleccionó una reacción química cuyo producto es un compuesto que precipita de manera selectiva de acuerdo al pH del medio. Se trata de la reacción de precipitación de óxido de plata (Ag<sub>2</sub>O) a partir de AgNO<sub>3</sub> e hidróxido de sodio (NaOH) en solución. En las condiciones experimentales de trabajo, se observó que para una concentración de AgNO<sub>3</sub> 0,1M la reacción de precipitación ocurre a partir de pH ~12 (Figura 5.8), según la Ecuación 5.1:

 $2 \text{ AgNO}_{3(ac)} + 2 \text{ NaOH}_{(ac)} \rightarrow \text{Ag}_2O_{(s)} + 2 \text{ NaNO}_{3(ac)} + \text{H}_2O$ 



5.1

<u>Figura 5.8</u>: Precipitación selectiva de Ag<sub>2</sub>O de acuerdo al pH del medio. Gotas de NaOH a distintas concentraciones (pH: 7, 8, 10, 12 y 14) a las cuales se les agregó una gota de AgNO<sub>3</sub> 0,1M para evidenciar la precipitación de Ag<sub>2</sub>O.

Por lo tanto, el objetivo es generar un gradiente de pH en el rango de 7 a 14 en el circuito microfluídico en Y con el fin de detectar la precipitación selectiva de Ag<sub>2</sub>O en la matriz mesoporosa.

Con el fin de fabricar esta plataforma híbrida para generar gradientes de concentración, se recortó el circuito microfluídico en papel de acuerdo a las dimensiones previamente detalladas (Figura 5.9, etapa 1) y se laminó en la parte central para reducir la tasa de evaporación,

dejando los extremos de entrada y salida libres (Figura 5.9, etapa 2). Se colocaron 20µl de agua destilada en uno de los extremos y 20µl de NaOH 1M en el otro, de manera tal que se generara un gradiente de pH entre 7 y 14 en el extremo de salida del dispositivo, perpendicular a la dirección de flujo. Luego, este extremo se colocó sobre una PDM de tipo MTC y se enfrentó a un reservorio de papel de forma rectangular conteniendo AgNO<sub>3</sub> 0,1M; el cual reaccionaría dentro de la PDM con el NaOH proveniente del flujo en papel. El reservorio de AgNO<sub>3</sub> también fue apoyado directamente sobre la matriz mesoporosa y a una distancia de ~1,5 mm de la salida del circuito en Y. El procedimiento experimental se esquematiza en la Figura 5.9.



<u>Figura 5.9</u>: Integración de los materiales que conforman la plataforma híbrida micro/nanofluídica. 1) Recorte del circuito microfluídico en papel de filtro Whatman de grado 1. 2) Proceso de laminado. 3) El circuito en papel se apoya sobre la PDM y se colocan los reactivos correspondientes en las ramas de entrada del dispositivo en papel (Agua a pH 7 y NaOH a pH 14). El extremo de salida se enfrenta a un reservorio conteniendo AgNO<sub>3</sub> 0,1M.

En primer lugar, se observó instantáneamente el avance por capilaridad del agua y del NaOH a través del papel, y la llegada conjunta al nodo donde convergen las tres ramas. A partir de ese momento, comenzaron a avanzar en co-flujo y se observó la llegada conjunta al final del canal de salida al cabo de un minuto aproximadamente. Particularmente, se espera que el gradiente en co-flujo se genere por la difusión transversal de iones OH<sup>-</sup> desde el lugar más concentrado (rama de NaOH) hacia el menos concentrado (flujo de agua pura). De este modo, se crea una distribución gradual de las especies OH, perpendicular a la dirección del flujo y a lo ancho del canal de salida, estableciéndose un gradiente de pH desde de 7 a 14, siendo estos valores correspondientes al agua y al NaOH 1M, respectivamente. Para verificar que el gradiente de pH en el circuito microfluídico se haya transferido a la matriz mesoporosa, se enfrentó a la salida del canal en Y el reservorio de AgNO<sub>3</sub>. Luego de haberse observado la llegada conjunta del agua y el NaOH a la salida del dispositivo en Y, comenzó a distinguirse el avance del frente de imbibición dentro de la matriz mesoporosa. Finalmente, al cabo de 6 minutos, comenzó a apreciarse en el microscopio óptico una franja de líneas paralelas entre sí, perpendiculares a la dirección del flujo, que correspondían a la reacción de precipitación localizada entre los reservorios de papel. Estas franjas se visualizaron únicamente en el extremo de la región de

NaOH 1M, es decir, la reacción de precipitación no estaba ocurriendo en la región central del canal ni en el extremo del agua pura, sino que ocurría selectivamente en la zona de valores de pH más altos. Luego, a los 15 minutos, comenzó a observarse la reacción de precipitación en la interfase central. Al mismo tiempo, no había registros de la precipitación en el extremo del agua pura y se iba acentuando la intensidad de color en la región de pH máximo. En las imágenes de la Figura 5.10 se observan fotografías representativas de cada una de las regiones (los dos extremos y la zona central) tomadas a los 15 minutos de haber colocado los líquidos en el circuito microfluídico. Como puede observarse, la precipitación de Ag<sub>2</sub>O ocurre de manera selectiva en un cierto entorno de concentración de OH<sup>-</sup>.



**Figura 5.10:** Plataforma híbrida micro/nanofluídica para generar gradientes de concentración en PDM. a) Fotografía del circuito microfluídico en Y fabricado en papel de filtro Whatman de grado 1, embebido con agua y NaOH en cada uno de sus extremos, con su rama de salida enfrentada al reservorio de AgNO<sub>3</sub>. En la fotografía inferior se observa en detalle la región de contacto entre ambos reservorios. b) Las imágenes de microscopía óptica (1, 2, 3) se corresponden con las regiones numeradas en la fotografía ampliada presentada en a) y muestran las reacciones de precipitación localizada que se generaron de manera selectiva de acuerdo al gradiente de pH transferido a la PDM; siendo 1 la región de pH cercano a 14, 2 la región intermedia y 3 la zona correspondiente a agua pura (pH 7).

Ante estas observaciones son varios los puntos a destacar. En primer lugar, la reacción de precipitación seleccionada para el experimento resultó útil para revelar el gradiente de concentración generado a partir del circuito en papel, dado que ofreció un buen contraste ópticamente visible para poder distinguir las zonas de reacción. Por otro lado, se logró transferir satisfactoriamente el gradiente de pH generado en el papel hacia la PDM, lo cual indica que es posible establecer una distribución gradual de especies químicas en las matrices recurriendo a circuitos microfluídicos en papel que, integrados en la plataforma, conceden la versatilidad de poder sembrar iones o moléculas de manera regulada y selectiva en el espacio. Finalmente, el sistema híbrido demostró sus potencialidades en dos escalas, posibilitando la incorporación de una funcionalidad clásica de la microfluídica en papel a los sistemas nanofluídicos basados en PDM.

#### 6. <u>Conclusiones</u>

Se desarrolló una novedosa plataforma híbrida que combina las capacidades de la microfluídica en papel con las potencialidades del sistema nanofluídico basado en PDM. El sistema no sólo integra dos materiales disímiles, papel y películas mesoestructuradas, sino que exhibe funcionalidades propias de la fluídica en las dos escalas.

Básicamente, la incorporación del papel le aportó nuevas capacidades al sistema desde dos perspectivas. Por un lado, se convirtió en una herramienta para actuar como reservorio geométrico y moldear los frentes de imbibición. Y por otro lado, promovió la distribución gradual de reactivos en las matrices gracias a su intervención como generador microfluídico de gradientes de concentración.

Cabe señalar, que la incorporación del papel a las PDM no interfirió con la concepción de las plataformas en desarrollo en cuanto a su autonomía en el funcionamiento y modo de operación "a cielo abierto". En este sentido, el papel permite el transporte de fluidos por capilaridad, sin necesidad de sistemas externos de inyección o bombeo, y además ofrece la posibilidad de ser laminado para disminuir las probabilidades de evaporación y llevar a cabo ensayos más prolongados en el tiempo.

Este método híbrido que consiste en acoplar el papel con las PDM consolida la herramienta "a cielo abierto", con un modo de operación sencillo, para el desarrollo de plataformas nanofuncionales con diversas aplicaciones. Gracias a la incorporación del papel como reservorio geométrico para moldear los frentes de imbibición, ahora la plataforma nanofluídica adquiere la capacidad de localizar reacciones químicas con una configuración espacial determinada, lo cual fue demostrado a través de la precipitación de AgCl y la síntesis de AuNP. Por otra parte, la utilización del papel concebido como dispositivo microfluídico permitió la distribución de especies de manera gradual dentro de las matrices mesoporosas. Esta factibilidad abre nuevos caminos para que las plataformas nanofluídicas participen en un campo de aplicación que cobra cada vez mayor importancia, como lo es la generación de gradientes de concentración; para estudiar por ejemplo la influencia de la concentración de glucosa en células cancerígenas,<sup>29</sup> o la toxicidad y testeo de antibióticos,<sup>30,31</sup> entre otros.

Por otra parte, el uso de papel ha demostrado ser compatible con el método termoeléctrico, lo cual posibilita su utilización para distribuir iones o moléculas dentro de los nanoporos en una configuración espacial determinada, explotando su capacidad de diversificar la geometría de los frentes de imbibición controlados.

Adicionalmente, una de las ventajas que se destaca en la plataforma nanofluídica basada en PDM es la universalidad que ofrece para futuras aplicaciones. El método híbrido permite que se diseñen dispositivos personalizados de acuerdo a las aplicaciones requeridas, dado que a partir de una película mesoporosa determinada, la variabilidad queda definida de acuerdo al diseño geométrico que el usuario le otorga al papel.

En resumen, la integración del papel con las PDM impulsó el desarrollo de un sistema micronanofluídico con una identidad nueva producto de la actividad sinérgica entre ambos materiales. De esta manera, se le otorgó mayor versatilidad a una plataforma que ahora puede concebirse híbrida en dos aspectos: desde la naturaleza de los materiales que la componen hasta en los principios básicos que rigen la dinámica fluídica en las dos escalas.

#### 7. <u>Referencias</u>

- (1) Xu, Y. Nanofluidics: A New Arena for Materials Science. *Adv. Mater.* **2017**, *1702419*, 1702419.
- (2) Cate, D. M.; Adkins, J. A.; Mettakoonpitak, J.; Henry, C. S. Recent Developments in Paper-Based Microfluidic Devices. *Anal. Chem.* **2015**, *87* (1), 19–41.
- (3) Lisowski, P.; Zarzycki, P. K. Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (MPADs) and Micro Total Analysis Systems (MTAS): Development, Applications and Future Trends. *Chromatographia* **2013**, 76 (19–20), 1201–1214.
- Xia, Y.; Si, J.; Li, Z. Fabrication Techniques for Microfluidic Paper-Based Analytical Devices and Their Applications for Biological Testing: A Review. *Biosens. Bioelectron.* 2016, 77, 774–789.
- (5) Martinez, A. W.; Phillips, S. T.; Whitesides, G. M.; Carrilho, E. Diagnostics for the Developing World: Micro Fluidic Paper-Based Analytical Devices. *Anal. Chem.* 2010, 82 (1), 3–10.
- (6) Jafry, A. T.; Lim, H.; Sung, W. K.; Lee, J. Flexible Time-temperature Indicator: A Versatile Platform for Laminated Paper-Based Analytical Devices. *Microfluid. Nanofluidics* 2017, 21 (57), https://doi.org/10.1007/s10404-017-1883-x.
- (7) Dubois, C.; Herzog, N.; Rüttiger, C.; Geißler, A.; Grange, E.; Kunz, U.; Kleebe, H.-J.; Biesalski, M.; Meckel, T.; Gutmann, T.; et al. Fluid Flow Programming in Paper-Derived Silica–Polymer Hybrids. *Langmuir* **2016**, *33* (1), 332–339.
- (8) Gong, M. M.; Zhang, P.; MacDonald, B. D.; Sinton, D. Nanoporous Membranes Enable Concentration and Transport in Fully Wet Paper-Based Assays. *Anal. Chem.* 2014, 86 (16), 8090–8097.
- (9) San Park, Tu; Li, Wenyue; McCracken, Katherine E.; Yoon, J.-Y. Smarthpone Quantifies Salmonella from Paper Microfluidics. *Lab Chip* **2013**, *13*, 4832–4840.
- (10) Nie, Z.; Deiss, F.; Liu, X.; Akbulut, O.; Whitesides, G. M. Integration of Paper-Based Microfluidic Devices with Commercial Electrochemical Readers. *Lab Chip* **2010**, *10*, 3163–3169.
- (11) He, Y.; Gao, Q.; Wu, W. Bin; Nie, J.; Fu, J. Z. 3D Printed Paper-Based Microfluidic Analytical Devices. *Micromachines* **2016**, *7* (7).
- (12) Cachile, Mario; Bénichou, O.; Poulard, C.; Cazabat, A. M. Evaporating Droplets. *Langmuir* **2002**, *18*, 8070–8078.
- (13) Liu, C.; Bonaccurso, E.; Butt, H. J. Evaporation of Sessile Water/Ethanol Drops in a Controlled Environment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (47), 7150–7157.
- (14) Sánchez, V. M.; Martínez, E. D.; Martínez Ricci, M. L.; Troiani, H.; Soler-Illia, G. J. A. A. Optical Properties of Au Nanoparticles Included in Mesoporous TiO 2 Thin Films: A Dual Experimental and Modeling Study. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (14), 7246–7259.

- (15) Jiang, J.; Sakurai, K. Formation of Ultrathin Liesegang Patterns. *Langmuir* **2016**, 32 (36), 9126–9134.
- (16) Liesegang, R. E. Ueber Einige Eigenschaften von Gallerten. *Naturwissenschaftliche Wochenschrift* **1896**, *11* (30), 353–363.
- (17) Toh, A. G. G.; Wang, Z. P.; Yang, C.; Nguyen, N. T. Engineering Microfluidic Concentration Gradient Generators for Biological Applications. *Microfluid. Nanofluidics* 2014, 16 (1–2), 1–18.
- (18) Wang, X.; Liu, Z.; Pang, Y. Concentration Gradient Generation Methods Based on Microfluidic Systems. RSC Adv. 2017, 7 (48), 29966–29984.
- (19) Hu, C.; Liu, J.; Chen, H.; Nie, F. Microfluidic Platforms for Gradient Generation and Its Applications. *Biochem. Anal. Biochem.* **2017**, *06* (02).
- (20) Yang, C.-G.; Wu, Y.-F.; Xu, Z.-R.; Wang, J.-H. A Radial Microfluidic Concentration Gradient Generator with High-Density Channels for Cell Apoptosis Assay. *Lab Chip* 2011, *11* (19), 3305.
- (21) Osborn, J. L.; Lutz, B.; Fu, E.; Kauffman, P.; Stevens, D. Y.; Yager, P. Microfluidics without Pumps: Reinventing the T-Sensor and H-Filter in Paper Networks. *Lab Chip* 2010, *10* (20), 2659–2665.
- (22) Cate, D. M.; Sip, C. G.; Folch, A. A Microfluidic Platform for Generation of Sharp Gradients in Open-Access Culture. *Biomicrofluidics* 2010, 4 (4), 044105.
- (23) Wu, J.; Hillier, C.; Komenda, P.; Lobato De Faria, R.; Levin, D.; Zhang, M.; Lin, F. A Microfluidic Platform for Evaluating Neutrophil Chemotaxis Induced by Sputum from COPD Patients. *PLoS One* **2015**, *10* (5), 1–13.
- (24) Kamholz, A. E.; Yager, P. Theoretical Analysis of Molecular Diffusion in Pressure-Driven Laminar Flow in Microfluidic Channels. *Biophys. J.* **2001**, *80* (1), 155–160.
- (25) Hatch, A.; Garcia, E.; Yager, P. Diffusion-Based Analysis of Molecular Interactions in Microfluidic Devices. *Proc. IEEE* **2004**, *92* (1), 126–139.
- (26) Hatch, A.; Kamholz, A. E.; Hawkins, K. R.; Munson, M. S.; Schilling, E. A.; Weigl, B. H.; Yager, P. A Rapid Diffusion Immunoassay in a T-Sensor. *Nat. Biotechnol.* 2001, *19* (5), 461–465.
- (27) Weigl, B. H.; Kriebel, J.; Mayes, K. J.; Bui, T.; Yager, P. Whole Blood Diagnostics in Standard Gravity and Microgravity by Use of Microfluidic Structures (T-Sensors). *Microchim. Acta* 1999, 131 (1–2), 75–83.
- (28) Urteaga, Raúl; Elizalde, Emanuel; Berli, C. L. A. Transverse Solute Dispersion in Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (UPADs). *Analyst* **2018**, *143*, 2259–2266.
- (29) Ishida, T.; Shimamoto, T.; Ozaki, N.; Takaki, S.; Kuchimaru, T.; Kizaka-Kondoh, S.; Omata, T. Investigation of the Influence of Glucose Concentration on Cancer Cells by Using a Microfluidic Gradient Generator without the Induction of Large Shear Stress. *Micromachines* **2016**, 7 (9), 155.
- (30) Dai, J.; Hamon, M.; Jambovane, S. Microfluidics for Antibiotic Susceptibility and Toxicity Testing. *Bioengineering* **2016**, *3* (4), 25.
- (31) DiCicco, M.; Neethirajan, S. An in Vitro Microfluidic Gradient Generator Platform for Antimicrobial Testing. *Biochip J.* **2014**, *8* (4), 282–288.

#### NOTAS

<sup>A</sup> Adapted from Ref. 21 with permission from The Royal Society of Chemistry.
<sup>B</sup> Adapted from Ref. 28 with permission from The Royal Society of Chemistry.

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

# Conclusiones y Perspectivas a Futuro

#### 1. Conclusiones Generales

El estudio de las películas mesoporosas para explotar el comportamiento de los fluidos en la matriz y además utilizarla como plataforma nanofluídica con diversas funcionalidades no había sido abordado en la literatura, y los resultados del presente trabajo de investigación son innovadores en ese sentido.

En líneas generales, a lo largo de la Tesis, se desarrolló una plataforma nanofluídica versátil basada en películas mesoporosas que demostró novedosas capacidades y potencialidades de aplicación en áreas diversas. Explotando el comportamiento espontáneo de los fluidos "a cielo abierto", se logró dirigir el desarrollo de un sistema nanofluídico hacia la concepción de dispositivos simples desde varios aspectos. Por un lado, el concepto de operación es sumamente sencillo, dado que está basado en el depósito de gotas sobre la superficie del material poroso nanoestructurado. Además, las tecnologías utilizadas para la fabricación son simples y de bajo costo, y resultan accesibles para distintas áreas de investigación y desarrollo. Estas características sitúan a la plataforma desarrollada como una potencial herramienta para brindar soluciones concretas a áreas científico-tecnológicas diversas.

El primer desafío propuesto para esta Tesis consistió en utilizar las películas mesoporosas como plataformas nanofluídicas versátiles para estudiar la dinámica de los nanoflujos en estos sistemas mesoestructurados y explotar la imbibición espontánea de los fluidos para promover el contacto nanofluídico entre especies químicas y lograr reacciones localizadas. A partir de esta instancia, se avanzó hacia nuevos objetivos para gobernar el comportamiento espontáneo de la imbibición y moldear espacialmente los frentes de avance y las reacciones localizadas, así como controlar la distribución de las especies químicas dentro de los nanoporos. A partir de estos desafíos planteados, se logró: (1) estudiar y modelar el transporte espontáneo de los fluidos dentro de las películas mesoporosas, (2) correlacionar las dimensiones críticas de las mesoestructuras con la cinética de infiltración capilar, (3) manipular espacio-temporalmente la imbibición espontánea, (4) demostrar que la red porosa permite el contacto nanofluídico entre reactivos, (5) localizar reacciones químicas en las películas mesoporosas, (6) configurar espacialmente los frentes de imbibición y las reacciones localizadas e (7) integrar funciones de

la microfluídica en papel para distribuir de manera controlada especies químicas en los nanoporos.

Por lo tanto, a partir de los estudios de imbibición capilar "a cielo abierto" se logró un acercamiento al sistema desde el punto de vista de los fundamentos de la dinámica de infiltración y pudieron establecerse modelos teóricos para describir el comportamiento del fluido en base a la acción conjunta de la capilaridad y la evaporación, así como correlacionar la dinámica de imbibición característica con las dimensiones críticas de las matrices. Asimismo, la conexión nanofluídica mediada por la matriz porosa permitió la localización espontánea de diversas reacciones químicas. Por otra parte, la manipulación de la imbibición se logró a través de un método termoeléctrico que controla la interfase líquido-vapor permitiendo manipular el nanoflujo en tiempo y espacio. Además, gracias a la incorporación del papel como reservorio geométrico en el sistema, la plataforma demostró la capacidad de configurar espacialmente la localización de reacciones a partir del moldeado del frente de imbibición. Paralelamente, el uso del papel como sistema microfluídico en sí mismo, dirigió el desarrollo de la plataforma hacia un sistema híbrido micro/nanofluídico con la capacidad de dosificar las especies químicas presentes en el nanoflujo, optimizando así el control sobre la química localizada dentro de las mesoestructuras.

Así, a partir de comprender el comportamiento de los fluidos en las matrices nanoestructuradas, lograron explotarse los fenómenos de imbibición espontánea en los nanoporos para obtener un sistema autónomo, de fácil fabricación y modo de operación, que aprovecha el movimiento espontáneo de los fluidos y que al mismo tiempo presenta la capacidad de controlar el desplazamiento del fluido en tiempo y espacio. En este sentido, se desarrolló una plataforma que tiene selectividad por tamaño y manipula procesos de imbibición y reacciones químicas, configurando geométricamente el nanoflujo y las reacciones localizadas.

#### 2. Discusiones y Perspectivas a Futuro

#### 2.1. Actuales Desarrollos derivados de la Tesis

En el Capítulo 2 se describió un fenómeno novedoso en las Mesoestructuras de Sílice de tipo Huella digital (MSH) donde el fluido manifiesta avances y retrocesos espontáneos cuando se infiltra en estas matrices porosas. El fenómeno demostró potencialidades desde el punto de vista de sus aplicaciones<sup>1</sup> y actualmente continúa siendo estudiado dentro del grupo de investigación. El objetivo de estos estudios es explicar uno de los interrogantes que se plantearon en el Capítulo 2 respecto al comportamiento oscilatorio del fluido en las muestras MSH que no fue observado en otras morfologías porosas. Actualmente, se está abordando el problema considerando la atmósfera de vapor de agua que rodea la gota, haciendo hincapié en la influencia que ejercen las variaciones de vapor en el microambiente de la gota sobre la

particular respuesta que manifiesta el flujo en estas mesoestructuras. Para ello, se trabajó en colaboración con el IFIS-Litoral (CONICET-Santa Fe) y se realizó un procesamiento de imágenes más exhaustivo. De este modo, se planteó que las variaciones espontáneas entre condensación y evaporación (asociadas al avance y retroceso del frente) en las inmediaciones de la región húmeda reflejan los cambios en la presión de vapor debidos a las perturbaciones del aire del microambiente que rodea la gota. Específicamente, se propuso que este comportamiento oscilatorio de la posición del frente ocurre en las muestras MSH por el rango característico de histéresis que presentan en su mesoestructura. Esto se debe a que la humedad relativa a la que se realizaron los ensayos (humedad ambiente  $\sim$ 46%) se ubica dentro de este rango de histéresis de las MSH, haciendo que el fluido responda con movimientos alternados del frente de imbibición frente a los pequeños cambios de humedad inducidos por las corrientes naturales del aire del ambiente que repercuten en el microambiente de vapor que rodea la gota. Si prevalece la evaporación, el sistema tiende a la desorción, mientras que si prevalece la condensación se fomenta la adsorción. En cambio, las otras morfologías estudiadas no exhiben dicho comportamiento, debido a que el rango de histéresis de las isotermas de adsorción-desorción está por fuera de la humedad relativa ambiente de los ensayos. Cabe destacar que esta propuesta fue enviada recientemente para su publicación y se encuentra en fase de revisión.<sup>2</sup>

Respecto a la química localizada en las películas mesoporosas, la detección semi-cuantitativa de analitos es una de las funcionalidades de la plataforma que vale la pena explorar. En el Capítulo 3, se obtuvieron patrones bien definidos de bandas de precipitación que se forman en la zona de reacción según las diferentes concentraciones de las soluciones utilizadas, lo cual podría contribuir con la detección semi-cuantitativa de especies químicas en solución. Sin embargo, para implementar exitosamente la localización de reacciones en forma de bandas de precipitación, es necesario conocer en profundidad las cinéticas de difusión, advección y reacción en el sistema. En relación a este tema, se pretenden llevar a cabo análisis más profundos para dilucidar el mecanismo de formación de las bandas. En este sentido, desde los Institutos CIMEC e INTEC (CONICET, Santa Fe) se iniciaron estudios preliminares de modelado y simulación computacional que fueron presentados en un Congreso Nacional<sup>3</sup> con el fin de emprender un trabajo en colaboración centrado en resolver la problemática de la formación de bandas de precipitación. Básicamente, el problema está siendo abordado a partir del modelo de Turing,<sup>4</sup> considerando las ecuaciones acopladas de difusión y reacción de cada compuesto.

#### 2.2. Nuevos Desafíos sobre la Plataforma Nanofluídica

#### 2.2.1. Resultados preliminares

Son muy diversas las implicancias de los estudios y modelos teóricos desarrollados en la Tesis sobre la imbibición en películas delgadas mesoporosas. Por un lado, conociendo las

dimensiones estructurales de las matrices (tamaño de poros y cuellos), podría predecirse el grado de imbibición de un determinado fluido, lo cual sería especialmente útil como herramienta para el diseño racional de mesoestructuras de acuerdo a la aplicación deseada. Esta capacidad de adaptar el sistema para regular al grado de imbibición del fluido involucrado es una de las características más versátiles presentes en la plataforma. Por otra parte, las películas mesoporosas podrían actuar como plataformas nanofluídicas para identificar fluidos de acuerdo al comportamiento de imbibición en las matrices. A modo de ejemplo, a partir de una mesoestructura en particular podrían realizarse ensayos de imbibición de distintos fluidos y reconocerlos a partir de parámetros característicos de acuerdo a su cinética de infiltración. Más específicamente, esta potencialidad podría aplicarse a soluciones de distintas concentraciones, ya que exhiben distintas velocidades de evaporación y por lo tanto distinto carácter de infiltración. En el caso particular de fluidos corporales o muestras biológicas las películas mesoporosas se constituirían como plataformas capaces de llevar a cabo ensayos de soporte para el diagnóstico de cierto tipo de enfermedades. Puntualmente, en relación a esto, se realizaron experimentos preliminares a partir de lágrimas artificiales que se sintetizaron con soluciones de polímeros en distintas concentraciones, donde se observó una infiltración diferencial significativa dependiente de la concentración de la solución. Estas observaciones sugieren que la plataforma podría ser una herramienta complementaria para el diagnóstico clínico del síndrome de ojo seco, un desorden oftalmológico común que actualmente no cuenta con herramientas de diagnóstico certeras ni objetivas en consultorio.<sup>5</sup> La posibilidad de obtener una descripción precisa de la imbibición espontánea de las lágrimas dentro de la matriz mesoporosa a partir de un análisis de imágenes, aportaría parámetros objetivos y contribuiría con el desarrollo de un kit diagnóstico basado en películas nanofluídicas que no conllevaría a complejidades adicionales, dado que el profesional realizaría el ensayo durante la consulta con el paciente.

Por otra parte, cabe recordar que la capacidad de gobernar el desplazamiento espontáneo del frente de imbibición mediante la actuación termoeléctrica posibilitó el transporte de iones dentro de la matriz. Mediante este método, es posible sembrar especies químicas de manera selectiva en distintas regiones espaciales de la película mesoporosa. De este modo las mesoestructuras pueden ser funcionalizadas de manera controlada y podrían llevarse a cabo reacciones localizadas a partir de plataformas pretratadas, quedando para una etapa posterior la aplicación del otro reactivo involucrado, ya sea mediante el depósito de una gota sobre las especies químicas previamente sembradas de manera selectiva o bien sumergiendo la película delgada en el reactivo correspondiente. En este sentido, se realizaron ensayos preliminares donde se sembraron iones Ag<sup>+</sup> dentro de la matriz y al cabo de 60 días se depositó una gota de NaCI próxima al borde del halo donde quedaron los iones sembrados, registrándose una reacción de precipitación localizada visible a ojo desnudo. Estas observaciones sugieren que merece realizarse un esfuerzo para diseñar experimentos más completos para obtener resultados precisos y evaluar la factibilidad de dicha propuesta. De esta manera, se obtendrían plataformas selectivamente funcionalizadas en el espacio y dirigidas hacia aplicaciones

122

específicas de acuerdo a las funcionalidades aportadas por el material pre-sembrado en los poros.

## 2.2.2. Perspectivas a Futuro: posibles desarrollos, aplicaciones y nuevas funcionalidades

Desde el punto de vista fundamental, uno de los aspectos interesantes para abordar en el contexto del modelo teórico desarrollado en el Capítulo 2, es la contribución del fenómeno de condensación y el flujo térmico. El modelo teórico propuesto es de estado estacionario y no contempla los cambios en el flujo térmico ni el efecto de la condensación. Uno de los desafíos a futuro consistiría en abordar este problema teórico para incorporar estos fenómenos al modelo desarrollado y poder predecir más precisamente el avance del fluido frente a otras variables del sistema.

Desde una perspectiva práctica, el desarrollo de una estrategia de actuación termoeléctrica permitió manipular la imbibición espontánea dentro de las matrices logrando un control global, en tiempo y espacio, sobre la posición del frente de avance. El aspecto más interesante respecto a esta estrategia es que se lograron cambios apreciables en el desplazamiento del fluido a expensas de pequeños cambios de temperatura. En esta línea, una de las principales implicancias es la posibilidad de desarrollar aplicaciones que incluso requieran la utilización de compuestos químicos termolábiles y efectuar reacciones a temperaturas controladas. Además, la posibilidad de integrar este mecanismo de control basado en la temperatura con las tecnologías de microfabricación convencionales de la industria microelectrónica, facilitaría la explotación del método. En este sentido, se proyecta la incorporación de microelementos que actúen como *heaters* y *coolers* en la plataforma para promover la miniaturización del dispositivo y poder localizar sitios de actuación térmica de manera selectiva en la plataforma.

En lo que respecta a la manipulación del nanoflujo en el sistema, otra de las estrategias que podría implementarse en la plataforma nanofluídica, es la incorporación de polímeros responsivos dentro de los nanoporos para que actúen como nanoválvulas modulando el tamaño efectivo de poros y cuellos de la matriz. Cabe recordar que la imbibición está directamente influenciada por la relación de tamaños entre poro y cuello, por lo cual se espera que la respuesta del polímeros que modifican su nanoestructura o carga eléctrica en respuesta a ciertos estímulos, lo cual genera un cambio conformacional o de carga que controlaría el paso de los fluidos. Los estímulos a los cuales responden estos polímeros son diversos, desde el pH del medio<sup>6</sup> y la interacción con ciertos iones,<sup>7</sup> hasta la temperatura<sup>8</sup> y la luz.<sup>9</sup> En este sentido, la funcionalización de la matriz porosa con este tipo de macromoléculas permitiría el desarrollo de una plataforma nanofluídica responsiva a múltiples estímulos, tanto los externos (temperatura, luz) como aquellos que son propios del fluido mismo (pH, tipos de iones). De este modo, la respuesta del polímero regularía la dinámica de infiltración y con ello el flujo en 2D que se transporta a través de la matriz mesoporosa.

Conjuntamente, las capacidades que han sido descriptas a lo largo de la Tesis para la plataforma desarrollada, potencian una de las orientaciones del sistema hacia una plataforma sensora inteligente donde convergerían las principales características deseadas de un sistema sensor, como la especificidad y la capacidad de capturar un analito y brindar una señal para su detección. La posibilidad de explotar la imbibición espontánea y a la vez controlada de más de una solución simultáneamente permitiría llevar a cabo detecciones o análisis específicos a partir de reacciones químicas, colocando en una gota una solución que contenga el analito y en la otra una solución que contenga un reactivo o molécula con la cual interaccione de manera específica. La plataforma es capaz de transportar el analito dentro de la matriz porosa, promover el contacto con el reactivo de detección y brindar una señal de respuesta localizada en el espacio. A su vez, admitiría múltiples vías de detección, como un cambio en las propiedades ópticas de la zona de interacción (fluorescencia, color, formación de un precipitado) o bien cambios en la conductividad térmica o eléctrica en dicha región. El carácter universal de la plataforma, su bajo costo y simplicidad en su modo de operación son factores que contribuyen con la extensión del desarrollo en aplicaciones tecnológicas diversas, desde la detección de analitos en muestras biológicas y sustancias tóxicas en alimentos hasta la detección de contaminantes en agua para estudios medioambientales. En este sentido, las plataformas nanofluídicas "a cielo abierto" podrían constituirse como elementos sensores en kits portables de ensayo y diagnóstico en múltiples áreas, ya sea con aplicación a campo o en laboratorios de investigación.

Por otro lado, la incorporación del papel como reservorio contribuye con la configuración espacial de las reacciones, las cuales se localizan imitando la geometría del material. Además, el hecho de que la reacción química sea localizada de manera precisa abre numerosas posibilidades para la síntesis controlada de nanomateriales inmersos en la matriz porosa con arreglos o patrones configurados espacialmente (*patternings*). En este sentido, el método "a cielo abierto" constituye una alternativa sencilla y novedosa para el depósito selectivo de nanomateriales funcionales dentro de los nanoporos, como por ejemplo partículas con distintas propiedades (mangnéticas, semiconductoras, metálicas, etc.) o elementos metálicos conductores que podrían sintetizarse de manera configurada y con precisión a partir de un método sencillo. Actualmente, las estrategias para llevar a cabo reacciones localizadas de este tipo suelen ser más complejas y requieren de técnicas sofisticadas.<sup>10,11</sup>

En resumen, los resultados obtenidos a lo largo de esta Tesis, demostraron que los potenciales usos y aplicaciones de la plataforma podrían estar ampliamente distribuidos dentro de diversas áreas. Particularmente, uno de los posibles campos de aplicación de la plataforma se encuentra dentro del área biomédica y/o biológica. En este sentido, el sistema desarrollado resulta compatible desde dos aspectos principales. Por un lado desde su enfoque "a cielo abierto" y por otro, desde sus dimensiones críticas y su nanoarquitectura. En este contexto, el enfoque "a cielo abierto" presenta ventajas frente a las aproximaciones micro/nanofluídicas tradicionales que usualmente se basan en la circulación de fluidos confinados en

124

compartimentos cerrados. La compartimentalización implica la inyección de fluidos en dispositivos con una elevada resistencia hidrodinámica y no suele ser representativa cuando se trata de sistemas biológicos en los que naturalmente predominan las interacciones en las interfases, ya sea en la comunicación célula-célula o bien en las interacciones célula-matriz extracelular. En cambio, el método "a cielo abierto" promueve este tipo de interacciones sobre las plataformas nanofluídicas a través de la matriz porosa donde los fluidos son transportados de manera espontánea en un entorno nanoestructurado que podría considerarse análogo al de muchos sistemas biológicos intracelulares. Más aún, considerando que dicha interfase nanoestructurada es susceptible de ser modificada gracias a la versatilidad del modo de síntesis y procesamiento de las películas. De esta manera, en el contexto de las aplicaciones biológicas, la plataforma basada nanofluídica en películas mesoporosas se convertiría en una interfase no invasiva y biocompatible, no sólo en cuanto al material que la constituye sino también en cuanto a sus dimensiones críticas. Además, la interfase sería interactiva, dado que permitiría una retroalimentación con el usuario, quien podría interpretar los resultados de la interacción nanofluídica entre fluidos y células a través de distintos métodos de detección, como los métodos ópticos utilizados en esta Tesis. En este sentido, la plataforma desarrollada a lo largo de este trabajo de investigación, podría proyectarse como una herramienta versátil para diagnósticos clínicos y formar parte de los enfoques actuales para abordar novedosos estudios de *órganos-en-chip*.<sup>12</sup>

#### 3. Referencias

- (1) Gimenez, R.; Mercuri, M.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G. Electrical Current Nanogeneration Driven by Spontaneous Nanofluidic Oscillations. *Nanoscale* **2018**.
- (2) Urteaga, Raúl; Mercuri, Magalí, Giménez, Rocío; Bellino, Martín G.; Berli, C. L. A. Spontaneous Water Cycling in Nanoporous Structures. *Enviado* **2018**.
- (3) Kler, P. A.; Berli, C. L. A. Modelado y Simulación de La Formación de Patrones de Precipitación Auto-Organizados En Microsistemas Porosos. En: IV Workshop de Microfluídica Argentina: Paraná, Entre Ríos, Argentina 2017.
- (4) Turing, A. M. The Chemical Basis of Morphogenesis. *Philos. Trans. R. Soc. B* **1952**, 237 (641).
- (5) Javadi, M.-A.; Feizi, S. Dry Eye Syndrome. *J. Ophthalmic Vis. Res.* **2011**, *6* (3), 192–198.
- (6) Nguyen, T. D.; Leung, K. C. F.; Liong, M.; Pentecost, C. D.; Stoddart, J. F.; Zink, J. I. Construction of a PH-Driven Supramolecular Nanovalve. *Org. Lett.* **2006**, *8* (15), 3363– 3366.
- (7) Brunsen, A.; Díaz, C.; Pietrasanta, L. I.; Yameen, B.; Ceolín, M.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O. Proton and Calcium-Gated Ionic Mesochannels: Phosphate-Bearing Polymer Brushes Hosted in Mesoporous Thin Films as Biomimetic Interfacial Architectures. *Langmuir* **2012**, *28* (7), 3583–3592.
- (8) Kim, Y. J.; Matsunaga, Y. T. Thermo-Responsive Polymers and Their Application as Smart Biomaterials. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5* (23), 4307–4321.

- (9) Brunsen, A.; Cui, J.; Ceolín, M.; Campo, A. Del; Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O. Light-Activated Gating and Permselectivity in Interfacial Architectures Combining "Caged" Polymer Brushes and Mesoporous Thin Films. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (10), 1422–1424.
- (10) Jin, C. Y.; Li, Z.; Williams, R. S.; Lee, K. C.; Park, I. Localized Temperature and Chemical Reaction Control in Nanoscale Space by Nanowire Array. *Nano Lett.* 2011, *11* (11), 4818–4825.
- (11) Liu, Y.; Xie, S.; Xiao, X.; Li, S.; Gao, F.; Zhang, Z.; Du, J. Fabricating Metal Nanoparticle Arrays at Specified and Localized Regions of Microfluidic Chip for LSPR Sensing. *Microelectron. Eng.* **2016**, *151*, 7–11.
- (12) Bhatia, S. N.; Ingber, D. E. Microfluidic Organs-on-Chips. *Nat. Biotechnol.* **2014**, 32 (8), 760–772.

#### LISTADO DE PUBLICACIONES Y PATENTES DERIVADAS DE LA TESIS

#### PUBLICACIONES INTERNACIONALES

**1.** Urteaga, Raúl; <u>Mercuri, Magalí;</u> Giménez, Rocío; Bellino, Martin G.; Berli, Claudio L. A. Spontaneous Water Cycling in Nanoporous Structures. *Enviado, 2018.* 

**2.** <u>Mercuri, Magalí</u>; Giménez, Rocío; Berli, Claudio L. A.; Bellino, Martin G. Configurable 2D Nano-Flows in Mesoporous Films Using Paper Patches, *RSC Advances* **2018**, 8, 6414-6418.

**3.** Giménez, Rocío; <u>Mercuri, Magalí</u>; Berli, Claudio L. A.; Bellino, Martin G. Electrical-Current Nanogeneration Driven by Spontaneous Nanofluidic Oscillations. *Nanoscale* **2018**, 10, 3144-3147.

**4.** <u>Mercuri, Magalí</u>; Berli, Claudio L. A.; Bellino, Martin G. Mesoporous Thin Films for Fluid Manipulation. *Adv. Mater Interfaces* **2017**, 4, 1700970.

**5.** <u>Mercuri, Magalí</u>; Pierpauli, Karina A.; Berli, Claudio L. A.; Bellino, Martin G. An "Open-Pit" Nanofluidic Tool: Localized Chemistry Assisted by Mesoporous Thin Film Infiltration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 16679-16684.

**6.** Berli, Claudio L. A.; <u>Mercuri, Magalí</u>; Bellino, Martín. G. Modeling the Abnormally Slow Infiltration Rate in Mesoporous Films. *Phys. Chem. Chem, Phys* **2017**, 19 (1), 1731–1734.

**7.** <u>Mercuri, Magalí</u>; Pierpauli, Karina A.; Bellino, Martin G.; Berli, Claudio L. A. Complex Filling Dynamics in Mesoporous Thin Films. *Langmuir* **2017**, 33, 152–157.

#### PATENTES DE INVENCIÓN

**1.** <u>Inventores</u>: Martín G. Bellino, Claudio L. A. Berli, <u>Magalí Mercuri</u>. <u>Organismos titulares</u>: CNEA, CONICET, UNL. <u>Título</u>: "*Método de manipulación de fluidos utilizando una película mesoporosa y kit para dicho método*" Solicitud de Patente Argentina Nº 20180100274. <u>Fecha</u>: 06/02/2018.

**2.** <u>Inventores</u>: Martín G. Bellino, Claudio L. A. Berli, <u>Magalí Mercuri</u>. <u>Organismos titulares</u>: CNEA, CONICET, UNL. <u>Título</u>: "*Método de detección y localización de una reacción química sobre la superficie de una película mesoporosa y kit de ensayo*" Solicitud de Patente Argentina N° 20170103689. <u>Fecha</u>: 27/12/2017.

#### LISTADO DE PARTICIPACIONES EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

**1.** VIII Workshop in Microfluidics. I Brazil-Argentina Microfluidic Congress. Julio 2018. Río de Janeiro, Brasil. Presentación de trabajos en forma de póster:

• "*Nanopores-Paper-Scissors: Building Nano/Microfluidic Platforms*" <u>Autores</u>: **Mercuri, M**.; Gimenez, R.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G.

• "Electrical current nanogeneration driven by spontaneous nanofluidic oscillations" <u>Autores</u>: Gimenez, R.; **Mercuri, M**.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G.

• "Spontaneous Oscillations of Water Saturation in Mesoporous Films" Autores: Urteaga, R.; **Mercuri, M**.; Giménez, R.; Bellino, M. G.; Berli, C. L. A.

**2.** XVIII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados. Mayo 2018. Y-TEC, La Plata, Buenos Aires, Argentina. Presentación de trabajos en forma de póster:

• "*Dispositivos Nanofluídicos versátiles 'a cielo abierto' integrando Microfluídica en Papel*" <u>Autores</u>: **Mercuri, M**.; Gimenez, R.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G.

• "Manipulación de fluidos utilizando películas delgadas mesoporosas" Autores: Mercuri M., Berli C. L. A., Bellino M. G.

• "Nanogeneración de corriente eléctrica a partir de oscilaciones nanofluídicas espontáneas" <u>Autores</u>: Gimenez, R.; **Mercuri M**.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G.

**3.** IV Workshop de Microfluídica Argentina. Octubre 2017. Paraná, Entre Ríos, Argentina. Presentación de trabajo en conferencia oral: *"Dispositivos Nanofluídicos a Cielo Abierto"*. <u>Autores</u>: **Mercuri, M**., Pierpauli, K., Berli, C. L. A, Bellino, M. G.

**4.** VII Workshop em Microfluídica. Julio 2017. San Pablo, Brasil. Presentación de trabajo en forma de póster: "*Modelling the Anomalous Filling Dynamics in Mesoporous Films*". <u>Autores</u>: Berli, C. L. A., **Mercuri, M**., Bellino, M. G.

**5.** 1st Argentine-German Workshop on Nanotechnology and Nanobiosensors. Julio 2017. Buenos Aires, Argentina. Presentación de trabajo en conferencia oral: "*Open Pit Nanofluidic Devices*". <u>Autores</u>: **Mercuri, M**., Pierpauli, K., Berli, C. L. A, Bellino, M. G.

**6.** XVII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados. Mayo 2017. San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina. Presentación de trabajo en forma de póster: "*Dinámica de imbibición capilar en películas delgadas mesoporosas*". <u>Autores</u>: **Mercuri, M**.; Pierpauli, K.; Berli, C. L. A; Bellino, M. G.

**7.** III Workshop de Microfluídica Argentina. Octubre 2016. Tucumán, Argentina. Presentación de trabajos en forma de póster:

• "Dispositivos Microfluídicos integrando películas mesoporosas como vías de transporte selectivo de especies"

Autores: Mercuri, M.; Pierpauli, K.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G.

• "Imbibición capilar en películas mesoporosas: una herramienta para estudios de nanofluídica"

Autores: Mercuri, M.; Pierpauli, K.; Bellino, M. G.; Berli, C. L. A.

• "Diseño y fabricación de una plataforma para la obtención de microcápsulas de aplicación biológica".

Autores: Ferrari, C.; Mercuri, M.; Leguizamón, R.; Pierpauli, K.; Berli, C. L. A.; Notcovich, C.

**8.** XVI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados. Mayo 2016. CABA, Argentina. Presentación de trabajo en forma de póster: "*Generación de microgotas monodispersas a partir de un dispositivo microfluídico en PDMS/vidrio*". <u>Autores</u>: **Mercuri, M**.; Notcovich, C.; Pierpauli, K.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G.

**9.** Il Workshop de Microfluídica Argentina. Octubre 2015. Santa Fe, Argentina. Presentación de trabajos en forma de póster:

• "Modelado y fabricación de un dispositivo generador de microgotas en PDMS/vidrio" <u>Autores</u>: **Mercuri, M**.; Notcovich, C.; Pierpauli, K.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G.

• "*Nanofluídica en films mesoporosos para modulación celular*" <u>Autores</u>: Notcovich, C.; **Mercuri, M**.; Pierpauli, K.; Bellino, M. G.

**10.** XV Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados. Mayo 2015. Rosario, Santa Fe, Argentina. *"Dispositivos micrfoluídicos em PDMS/vidrio para la generación de microgotas"*. <u>Autores</u>: **Mercuri, M**.; Notcovich, C.; Pierpauli, K.; Berli, C. L. A.; Bellino, M. G.

**11.** Encuentro INN-CNEA 2015, Diciembre 2015, Buenos Aires, Argentina. Presentación de trabajo en conferencia oral: "*Modelado y fabricación de un dispositivo generador de microgotas en PDMS/vidrio*". <u>Autores</u>: **Mercuri, M**.; Notcovich, C.; Pierpauli, K.; Berli, C. L. A.; Bellino, M.G.

# **APÉNDICE A**

# Apéndice A

### Elipsoporosimetría Ambiental

La *Elipsometría* es una técnica óptica no destructiva que opera a presión y temperatura ambiente y permite caracterizar superficies, interfases, películas delgadas y materiales nanoestructurados.<sup>1</sup> La *Elipsoporosimetría Ambiental* es una extensión particular de la Elipsometría y se utiliza en materiales porosos procesados como películas delgadas, permitiendo la caracterización de los micro y mesoporos de la estructura y brindando información sobre el espesor de la película, el volumen poroso y la distribución de tamaño de los poros y cuellos (interconexiones entre poros). Básicamente, la técnica consiste en medir la variación en las propiedades ópticas del material durante ciclos de adsorción y desorción del vapor de un solvente dentro de los poros. De esta manera, a partir del llenado y vaciado de los poros se obtienen isotermas de adsorción/desorción a partir de la variación en el índice de refracción de la película debido a los cambios en la presión parcial del solvente que la rodea. Luego, modelando estos resultados es posible obtener información sobre la distribución de tamaño de tamaño de poros y cuellos de la mesostructura.

#### 1. Elipsometría: Generalidades

En términos generales, la técnica de Elipsometría se basa en medir los cambios en el estado de polarización de la luz incidente sobre una superficie; de modo que se pueden conocer las propiedades ópticas de un material sobre el que incide un haz de luz polarizada a partir de las características del haz reflejado. Los elipsómetros más simples están compuestos por una fuente de luz incidente, un polarizador, un compensador y un analizador (Figura A.1a). Específicamente, la técnica consiste en medir los cambios de fase y amplitud en la luz reflejada, parámetros denotados como  $\Delta$  (delta) y  $\Psi$  (psi), respectivamente.

Generalmente, cuando un haz de luz linealmente polarizada incide sobre una superficie, se refleja elípticamente polarizado (Figura A1.b).



**<u>Figura A1</u>: Elipsometría**. a) Esquema que representa los componentes básicos de un elipsómetro: una fuente de luz, polarizadores y compensadores y un detector. b) En el esquema se sintetiza el cambio de estado de polarización de la luz: incide un haz linealmente polarizado sobre una superficie (muestra) y se refleja elípticamente polarizado, donde  $\Delta$  simboliza el cambio de fase de la luz reflejada.

La luz reflejada presenta cambios de fase que difieren en las componentes del campo eléctrico polarizadas de manera paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia. Concretamente, la elipsometría mide este estado de polarización, más precisamente la relación  $\rho$  (Ecuación A.1):<sup>2</sup>

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = tan\Psi \exp(i\Delta) \tag{A.1}$$

En esta última Ecuación, los coeficientes de reflectancia  $r_p$  y  $r_s$  están directamente relacionados con las constantes ópticas de la superficie a través de las ecuaciones de Fresnel (A.2 y A.3), y asumiendo que el ambiente es aire quedan definidos como:

$$r_{s} = \frac{\cos\phi_{i} - n\cos\phi_{t}}{\cos\phi_{i} + n\cos\phi_{t}}$$
 A.2

$$r_p = \frac{n\cos\phi_i - \cos\phi_t}{n\cos\phi_i + \cos\phi_t}$$
A.3

De esta manera, a partir de mediciones sucesivas en un amplio rango de longitudes de onda se modelan las trayectorias de los parámetros  $\Delta$  y  $\Psi$  para finalmente vincular las determinaciones experimentales con parámetros físicos como el índice de refracción *n*, el coeficiente de extinción *k* y el espesor de la muestra (en el caso de películas delgadas).

#### 2. Elipsoporosimetría Ambiental

Al igual que la Elipsometría, la variante de Elipsoporosimetría Ambiental es una técnica que permite conocer el índice de refracción y espesor de la película delgada a partir de los mismos fundamentos y modos de operación, pero con la particularidad de que otorga información adicional acerca del volumen poroso y del tamaño de poros y cuellos (interconexiones entre

poros) de una PDM.<sup>3</sup> Para ello, se coloca la muestra en una cámara de humedad y se realizan mediciones sucesivas aumentando paulatinamente la presión de vapor de agua. Luego, se realiza el proceso inverso efectuando mediciones a medida que disminuye la presión de vapor en la cámara. De esta manera, se obtiene la variación en el índice de refracción *n* modelando las trayectorias de los parámetros elipsométricos  $\Delta$  y  $\Psi$  obtenidos durante las distintas instancias de llenado y vaciado de los poros.

Finalmente, conociendo los valores de índice de refracción del aire y del agua y las mediciones elipsométricas durante los ciclos de adsorción y desorción, puede calcularse el volumen de solvente adsorbido para cada una de las instancias modelando los datos a partir de la aproximación de Lorentz-Lorenz. Así, se obtienen los gráficos conocidos como *isotermas*. En los gráficos de este tipo se representa el volumen de agua adsorbido en función de las distintas presiones de vapor (Figura A2.b). En la Figura A.2 se presentan curvas de adsorción y desorción típicas de un material mesoporoso, mostrando los valores de índice de refracción (a) y volumen adsorbido (b) en función de las distintas presiones de vapor.



Figura A.2: Isotermas de adsorción y desorción. Isotermas típicas de una película delgada mesoporosa de titania. Se muestran los valores de índice de refracción (a) y luego los datos procesados del volumen adsorbido (b) en función de las presiones de vapor del solvente (agua).

La humedad dentro de la cámara se regula mediante un flujo continuo de aire que contiene vapor de agua en una proporción controlada. Antes de comenzar la medición los poros son vaciados haciendo fluir de aire seco en el interior de la cámara. Posteriormente se inicia el flujo de aire húmedo (con contenido controlado de vapor de agua), incrementando paulatinamente la humedad en la cámara. A medida que la humedad aumenta, se produce la condensación del vapor de agua en los cuellos mientras que en los poros aún no se produce condensación debido a su mayor tamaño. El contenido de humedad sigue aumentando hasta que inicia la condensación en el interior de los poros, obteniéndose un brusco incremento en el volumen adsorbido, lo cual se manifiesta en un cambio repentino del índice de refracción dado que los poros ahora se encuentran llenos de agua y no de aire. Cuando la humedad relativa continúa aumentando se obtiene rápidamente una estabilización del volumen adsorbido, correspondiente al llenado completo de los poros. En esta condición, comienza a reducirse la

humedad de la cámara hasta que se logra una presión tal que permite iniciar el proceso de desorción de vapor de agua desde los cuellos. Luego, cuando la humedad de la cámara desciende, el líquido condensado en los cuellos se evapora dejando que los poros sean vaciados rápidamente hasta que finalmente toda la matriz se presenta libre de vapor (P/P0=0). Estas curvas de la isoterma dan cuenta de la histéresis de los procesos de adsorción y desorción, indicando que se manifiestan por vías distintas.

Considerando como ejemplo particular el caso de la Figura A.2, la condensación inicial en los cuellos ocurre hasta  $P/P_0 < 0,60\%$ , mientras que en el interior de los poros sucede a partir de  $P/P_0 \sim 0,70\%$ . Asimismo, el proceso de desorción de vapor de agua de los cuellos se logra a partir de una presión de  $P/P_0 \sim 0,65-0,70$ . Luego, cuando la humedad desciende hasta  $P/P_0 < 0,60\%$  comienza la desorción de vapor de los poros.

La cantidad de vapor adsorbida en los poros puede calcularse a partir del modelado de los parámetros medibles utilizando distintas aproximaciones teóricas. La ecuación de Lorentz-Lorenz, que vincula la composición de los materiales y sus características ópticas, es la más utilizada para este modelado (Ecuación A.4):<sup>4</sup>

$$B = \sum_{i} N_{i} \alpha_{i} = \frac{3 (n^{2} - 1)}{4\pi (n^{2} + 2)}$$
(A.4)

donde *B* es la polarizabilidad por unidad de volumen,  $N_i$  es el número de moléculas,  $\alpha_i$  la polarizabilidad molecular del material de cada componente del medio y *n* el índice de refracción efectivo del medio. Esta Ecuación se utiliza para calcular la densidad del material poroso a partir de las medidas espectroscópicas de índice de refracción.

De este modo, si se considera un medio denso de un único componente con índice de refracción  $n_d$ , se obtiene la polarizabilidad  $B_d$  que es proporcional a la Ecuación A.5:

$$B_d = \frac{{n_d}^2 - 1}{{n_d}^2 + 2} \tag{A.5}$$

Para un medio poroso de dos componentes, conformado por la matriz densa y poros vacíos pv (i.e. índice de refracción del aire  $n_a = 1$ ) se puede expresar la polarizabilidad  $B_{pv}$  en función del volumen adsorbido *V*:

$$B_{pv} = \frac{n_{pv}^2 - 1}{n_{pv}^2 + 2} = V \frac{(n_a^2 - 1)}{(n_a^2 + 2)} + (1 - V) \frac{(n_d^2 - 1)}{(n_d^2 + 2)} = (1 - V) \frac{(n_d^2 - 1)}{(n_d^2 + 2)}$$
(A.6)

Además, si se considera el volumen poroso completamente lleno (pl) por un solvente que presenta índice de refracción  $n_s$  se obtiene:

$$B_{pl} = \frac{n_{pl}^2 - 1}{n_{pl}^2 + 2} = V \frac{(n_s^2 - 1)}{(n_s^2 + 2)} + (1 - V) \frac{(n_d^2 - 1)}{(n_d^2 + 2)}$$
(A.7)

Luego, restando las Ecuaciones A.7 y A.6 se obtiene:

$$B_{pl} - B_{pv} = \frac{(n_{pl}^2 - 1)}{(n_{pl}^2 + 2)} - \frac{(n_{pv}^2 - 1)}{(n_{pv}^2 + 2)} = V \frac{(n_s^2 - 1)}{(n_s^2 + 2)}$$
(A.8)

Finalmente, reordenando la ecuación A.8 puede expresarse el volumen adsorbido V como:

$$V = \left(\frac{(n_{pl}^2 - 1)}{(n_{pl}^2 + 2)} - \frac{(n_{pv}^2 - 1)}{(n_{pv}^2 + 2)}\right) / \left(\frac{(n_s^2 - 1)}{(n_s^2 + 2)}\right)$$
(A.9)

Así, mediante las mediciones elipsométricas y conociendo el índice de refracción del material y del solvente utilizado puede obtenerse el volumen adsorbido en cada instancia de llenado y vaciado de los poros. De esta manera, se construyen las isotermas de adsorción/desorción que representan la dependencia del volumen adsorbido en función de las presiones parciales de vapor. Mediante estas isotermas puede calcularse el volumen poroso de la mesoestructura, el cual coincide con el máximo volumen adsorbido.

Por otra parte, a partir de las pendientes de adsorción y desorción de las isotermas pueden desarrollarse modelos para obtener la distribución de tamaño de poros y cuellos, respectivamente. Para ello, considerando que se trata de materiales que presentan mesoporos, se modela a partir de la ecuación de Kelvin, tanto para la rama de adsorción (Ecuación A.10) como para la de desorción (Ecuación A.11). Esta Ecuación vincula los radios de poro y el volumen adsorbido con las presiones de vapor del ambiente. Cuando se trata de un modelo sencillo de poros cilíndricos se obtiene:<sup>5</sup>

$$RT \ln(P_a/P_0) = -\frac{\gamma V_l}{r_p - t_a} \tag{A.10}$$

$$RT \ln(P_d/P_0) = -\frac{2\gamma V_l}{r_p - t_d}$$
(A.11)

donde *R* es la constante de los gases, *T* es la temperatura,  $P_0$  es la presión de saturación,  $P_a$  y  $P_d$  son las presiones parciales durante la adsorción y desorción, respectivamente,  $\gamma$  es la tensión superficial del líquido que se adsorbe,  $V_l$  es el volumen molar del líquido,  $r_p$  es el radio del poro y  $t_a$  y  $t_d$  es el espesor de la capa de líquido que se forma en las paredes de los poros en condiciones de presión relativa  $P_a/P_0$  y  $P_d/P_0$  respectivamente. Cabe destacar que para poros esférico-elipsoidales, deben realizarse modificaciones en las Ecuaciones anteriores introduciendo un parámetro vinculado a la anisotropía de la estructura elipsoidal.<sup>3</sup>

Así, mediante de la Ecuación A.10 se obtiene la distribución de tamaño de poro a partir de la curva de adsorción determinada con la Ecuación A.9, mientras que el análisis de la curva de desorción junto con la Ecuación A.11 permite obtener la distribución del tamaño de cuellos del film. De esta manera, se obtienen gráficos que describen la porosidad de la mesoestructura y permiten establecer los valores de tamaño más probables de poros y cuellos en la matriz.

#### 3. Referencias

- (1) Losurdo, M.; Hingerl, K. *Ellipsometry at the Nanoscale*; Springer: U.S.A, 2013.
- (2) Minamikawa, T.; Hsieh, Y. Da; Shibuya, K.; Hase, E.; Kaneoka, Y.; Okubo, S.; Inaba, H.; Mizutani, Y.; Yamamoto, H.; Iwata, T.; et al. Dual-Comb Spectroscopic Ellipsometry. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1).
- (3) Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21* (26), 12362–12371.
- (4) Baklanov, M. R.; Mogilnikov, K. P.; Polovinkin, V. G.; Dultsev, F. N. Determination of Pore Size Distribution in Thin Films by Ellipsometric Porosimetry. J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. 2000, 18 (3), 1385.
- (5) Aligizaki, K. K. Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements; CRC Press: Great Britain, 2006.


# Apéndice B

# Caracterización Eléctrica del Sistema

### 1. Tiempo de respuesta del sistema

Con el objetivo de conocer el tiempo de respuesta del sistema se realizó una caracterización estudiando su respuesta térmica en función de la tensión aplicada. El sistema en estudio consiste en la Película Delgada Mesoporosa (PDM) colocada sobre la celda Peltier en presencia de una gota de agua.

Los sistemas de control presentan una dinámica que se describe en términos de ecuaciones diferenciales que se obtienen a partir de las leyes físicas que los gobiernan. Particularmente, en el caso de los sistemas térmicos, los modelos matemáticos que rigen su comportamiento se pueden obtener utilizando resistencias y capacitancias térmicas, modelando el comportamiento del sistema como el de un circuito RC. Un sistema térmico exhibe un comportamiento de primer orden cuando se lo estimula con una señal de entrada en escalón y se obtiene una respuesta en temperatura (T) de tipo exponencial que responde a la Ecuación B.1 y se grafica en la Figura B.1:<sup>1</sup>

$$T(t) = T_i + (T_f - T_i)(1 - e^{-t/\tau})$$
 B.1



**Figura B.1:** Sistema electrotérmico. Comportamiento de un sistema electrotérmico frente a una señal en escalón. Se grafica la respuesta de la Temperatura en función del tiempo y se representa el tiempo de respuesta  $\tau$ .

Aquí, el parámetro  $\tau$  caracteriza el tiempo de respuesta del sistema y corresponde al tiempo en el que se obtiene el 63% del valor de la respuesta máxima ( $\Delta T = T_f - T_i$ ). Asimismo, otra característica importante de la curva de respuesta es que la pendiente de la tangente en t = 0es  $1/\tau$ . De este modo, la constante  $\tau$  está directamente relacionada con la velocidad de respuesta: cuanto más pequeño es su valor, más rápida es la respuesta del sistema térmico.

En este contexto, se realizó un experimento sencillo para obtener el tiempo de respuesta característico  $\tau$  del sistema en estudio. Se conectó la celda a una fuente de tensión y se colocó el termoresistor Pt100 en contacto directo con la celda, conectado a su vez al multímetro para poder adquirir los valores de temperatura. Seguidamente, una vez que el sistema estuvo estabilizado a temperatura ambiente ( $T_{amb}$ =28,8°C), se aplicó una señal de entrada en escalón de +2V durante una hora y se fueron registrando los valores de temperatura en función del tiempo. De acuerdo a las experiencias previas, una señal de +2V produce un descenso de temperatura en la muestra respecto al valor ambiente, por lo tanto, la curva de respuesta ahora será una exponencial invertida respecto a la presentada en la Figura B.1, en la que para t = 0 se obtiene  $T = T_i = T_{amb}$ , mientras que para tiempos largos ( $t \rightarrow \infty$ ) el sistema tiende a la temperatura final  $T_f$  alcanzada por la celda Peltier. Luego, reescribiendo la Ecuación anterior considerando  $T_i = T_{amb}$  se obtiene (Ecuación B.2):

$$T(t) = T_{amb} + (T_f - T_{amb}) (1 - e^{-t/\tau})$$
 B.2

Una de las suposiciones de este modelo radica en asumir que la temperatura ambiente se mantiene constante durante los experimentos. En la Figura B.2 se muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo térmico de la Ecuación B.2, obteniéndose una buena correlación entre ambos y un valor  $\tau$ =21,5 segundos.



**Figura B.2:** Respuesta térmica del sistema. Se grafica la respuesta del sistema en función del tiempo frente a una señal en escalón de 2V. Los puntos corresponden a las medidas experimentales y la línea llena de color rojo representa el ajuste al modelo térmico de la Ecuación B.2. Se muestran los resultados experimentales de los primeros 500 segundos, cuando ya se observó una clara tendencia hacia el valor final de temperatura.

El otro parámetro de ajuste al modelo térmico es la variación de temperatura ( $T_f - T_{amb}$ ), que de acuerdo a este ensayo fue de 5,6°C. De este modo, se obtiene que la temperatura se

estabiliza 23,2°C ( $T_f$ ). En resumen, esto demuestra que la respuesta del sistema presenta un tiempo característico de 21,5 segundos.

#### 2. Relación Voltaje (V) y Temperatura (T)

Por otro lado, con el fin de estudiar la relación entre las variables temperatura y voltaje se repitieron las mediciones anteriores pero partiendo de señales en escalón ( $V_{ESC}$ ) de diferente magnitud (±1, ±1,5 y ±2V). Luego, a partir de estas 6 mediciones, se graficó la variación neta de temperatura ( $T_f - T_{amb}$ ) en función del voltaje aplicado (Figura B.3) y se demostró que para este sistema electrotérmico la temperatura presenta una relación lineal con el voltaje en el rango de -2V a 2V:



Figura B.3: Relación Voltaje-Temperatura. Variación neta de temperatura en función de la señal en escalón aplicada sobre el sistema. La línea roja representa el ajuste lineal de las mediciones experimentales.

Los valores de  $T_f$  en cada uno de los casos se obtuvieron a partir del parámetro de ajuste  $(T_f - T_{amb})$ , donde  $T_{amb}$  es un valor conocido para todos los ensayos. El gráfico de la Figura B.3 representa la diferencia neta de temperatura en función del voltaje, demostrando que la relación es lineal para el rango ensayado, lo cual implica que  $(T_f - T_{amb}) = k_V V_{ESC}$ , siendo  $k_V$  la pendiente de las curvas en cada caso ( $k_{V<0}$ = -2,99 y  $k_{V>0}$ = 2,80). De este modo, en forma generalizada, el modelo térmico queda definido como (Ecuación B.3):

$$T(t) = T_{amb} \pm k_V V_{ESC} (1 - e^{-t/\tau})$$
 B.3

Así, contando con el tiempo de respuesta característico ( $\tau$ = 21,5 s) es posible predecir el comportamiento térmico del sistema cada vez que se lo estimula con una señal en escalón arbitraria. Cabe recordar que el desplazamiento del frente de imbibición depende directamente de la temperatura del sistema, y ésta, a su vez, de la señal de voltaje aplicada. En este marco, de acuerdo a la infiltración de fluido requerida para una determinada aplicación, será variable el cambio de temperatura que se necesite lograr en el sistema. Por lo tanto, resulta de utilidad

contar con un modelo que anticipe la señal de voltaje que sea necesario aplicar para estabilizar el sistema a una dada temperatura.

## 3. Referencias

(1) Ogata, K. *Ingeniería de Control Moderna*, 5° edición.; Pearson Educación, S.A: Madrid, España, 2010.



# **Apéndice C**

# Publicaciones derivadas de la Tesis

A continuación, se incluye copia fiel de las publicaciones internacionales surgidas a partir del presente trabajo de investigación, en orden creciente de acuerdo a su fecha de publicación.

# LANGMUIR

Article

## **Complex Filling Dynamics in Mesoporous Thin Films**

Magalí Mercuri,<sup>†</sup> Karina Pierpauli,<sup>†</sup> Martín G. Bellino,<sup>\*,†</sup> and Claudio L. A. Berli<sup>\*,‡</sup>

<sup>†</sup>Departamento de Micro y Nanotecnología, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida General Paz 1499, San Martín, B1650 Buenos Aires, Argentina

<sup>‡</sup>INTEC (Universidad Nacional del Litoral-CONICET) Predio CCT CONICET Santa Fe, RN 168, S3000 Santa Fe, Argentina

Supporting Information

**ABSTRACT:** The fluid-front dynamics resulting from the coexisting infiltration and evaporation phenomena in nanofluidic systems has been investigated. More precisely, water infiltration in both titania and silica mesoporous films was studied through a simple experiment: a sessile drop was deposited over the film and the advancement of the fluid front into the porous structure was optically followed and recorded in time. In the case of titania mesoporous films, capillary infiltration was arrested at a given distance, and a steady annular region of the wetted material was formed. A simple model that combines Lucas–Washburn infiltration and surface evaporation was derived, which appropriately describes the observed filling dynamics and the annulus width in dissimilar mesoporous morphologies. In the case of wormlike meso-



porous morphologies, a remarkable phenomenon was found: instead of reaching a steady infiltration—evaporation balance, the fluid front exhibits an oscillating behavior. This complex filling dynamics opens interesting possibilities to study the unusual nanofluidic phenomena and to discover novel applications.

#### INTRODUCTION

One issue of rising interest is the spontaneous imbibition of fluids in structures with nanoscale morphology. Three-dimensional nanoporous networks find applications in technologies such as catalysis,<sup>1</sup> sorption,<sup>2</sup> filtration,<sup>3</sup> sensing,<sup>4</sup> and optical switches.<sup>5</sup> Mesoporous films are modular and scalable from miniaturization of devices to large area integration with matter.<sup>6,7</sup> Indeed, the confined space of the mesoporous films offers unbeatable opportunities for the study of novel fluid behavior in nanoconduits.<sup>8</sup> In these systems, capillarity has been shown to drive the wetting liquid infiltration, constituting a natural way to propel nanoflows. Even for nanoscale pores, theories and experiments confirm the classic Lucas-Washburn law, which predicts a square-root of time imbibition kinematics. $^{9-12}$  Nevertheless, water infiltration in mesoporous thin films is strongly influenced by evaporation, and hence, the kinematics is different to that generally found for the conventional porous materials. Actually, the dynamics of liquid-vapor interfaces in nanofluidic systems is still poorly understood, in contrast to its important role in nature and technological applications.<sup>13,14</sup>

In this context, the present study deals with the following experimental problem: a sessile drop deposited over a mesoporous film exhibits an annular region of the wetted material formed by the arrested capillary infiltration. The phenomenon has been illustrated in detail in a recent work,<sup>8</sup> where the balance between capillary filling from the liquid drop and surface evaporation to the environment is considered,

however, without quantitative descriptions. On the other hand, a model for the radial capillary filling of porous substrates limited by evaporation has been lately reported,<sup>15</sup> without experimental results. Here, the problem is discussed by means of both theories and experiments. A phenomenological model that combines Lucas–Washburn infiltration and surface evaporation is used, which appropriately describes the filling dynamics observed in titania films with dissimilar mesoporous morphologies. Furthermore, it is found that the silica mesoporous films with wormlike nanostructures, instead of maintaining a steady infiltration–evaporation balance, exhibit an oscillating behavior of the liquid–vapor interface. This complex phenomenon has not been reported before, to the best of our knowledge, and opens several attractive possibilities in interface science and technology.

The article is organized as follows. The material and methods used in the sample characterization are presented in the following section, and the formulation of the model is described in the subsequent section. Then, the experimental results are discussed together with the model-based interpretation, and a novel complex behavior found during water infiltration in mesoporous films is presented. Finally, some concluding remarks are outlined.

Received:November 3, 2016Revised:December 12, 2016Published:December 13, 2016

#### EXPERIMENTAL SECTION

Film Synthesis. Crack-free mesoporous titania and silica films were deposited by dip-coating a supramolecularly templated oxide precursor.<sup>16</sup> The use of Pluronics F127 as a surfactant and different thermal treatments allow dissimilar mesoporous morphology to be obtained after the template removal.<sup>17</sup> The technique is based on the evaporation-induced self-assembly strategy using an inorganic precursor and a surfactant template in ethanol solution. Three types of porous morphologies were used for this study. Mesoporous TiO2 films with locally ordered mesostructures (MPO) were prepared using the standard consolidation-calcination steps. TiO<sub>2</sub> conduit-like mesostructures (MCL) presenting domains of aligned pores and SiO<sub>2</sub> wormlike mesostructures (MWL) were obtained by a fast-firing thermal treatment. Mesoporous titania thin films were dip-coated at 3 mm/s on silicon substrates at a relative humidity (RH) of 30%, and silica films were deposited on silicon at 1.5 mm/s. TiCl<sub>4</sub> and Si(OEt)<sub>4</sub> were used as inorganic precursors for titania and silica films, respectively, and Pluronics F127 was selected as the polymeric template. MPO and MCL initial solutions were composed of a TiCl<sub>4</sub>/ EtOH/H<sub>2</sub>O/F127 mixture, with a 1:40:10:0.005 ratio of the reagents. whereas MWL final molar ratios were 1:40:5:0.04 for the mixture tetraethyl orthosilicate/EtOH/H2O/F127. After deposition, the MPO films were placed in 50% RH chambers overnight. The films were then subjected to a consolidation thermal treatment, which consisted of heating for 2 h at 60 °C and then 2 h at 130 °C, and finally were calcined at 450  $\,^{\circ}\mathrm{C}$  for 2 h to remove the templating agent; the temperature ramp was 1 °C/min. In the case of MCL and MWL samples, the films were directly calcined in the absence of the consolidation steps by a fast-firing process, with a dwell temperature of 450 °C and a dwell time of 10 min.

Film Characterization. H<sub>2</sub>O-adsorption isotherms with pore size distributions were measured by environmental ellipsometric porosimetry (EEP).<sup>18</sup> Film thickness and reflective index n values were obtained from the ellipsometric parameters  $\psi$  and  $\Delta$  at each  $P/P_0$  ( $P_0$ being the saturation water pressure), which was varied from 0 to 1 using a SOPRA GES5A ellipsometer. Film porosity  $\phi$  was evaluated using the WinElli 2 software (SopraInc), which transforms the variation of *n* with  $P/P_0$  into a filled pore volume by using a threemedium Bruggeman effective medium approximation treatment. Pore and pore neck size distributions were derived according to a Kelvin model. Pore neck (also called throat) represents the interconnection between the pores. More details on the EEP technique are given in the Supporting Information. Micrographs were obtained using a Zeiss LEO 982 Gemini field-emission electron microscope in the secondaryelectron mode, using an in-lens detector to improve resolution. Transmission electron images were taken using a Philips CM200 electron microscope. The contact angle of sessile water drops was measured by using a Ramé-Hart goniometer, taking an average of three measurements taken at different sites of each sample.

**Infiltration Measurements.** Water infiltration into the mesoporous films from a 2  $\mu$ L sessile drop was followed by using a Leica DM 2700M optical microscope at 23 °C and 46% RH. Images were recorded using a high-resolution digital camera. Image data were analyzed using the *Tracker* software (Open Source Physics; Java framework). The reported fluid-front distances versus time data correspond to an average of 10 measurements taken at different positions along the drop perimeter. Control experiments were performed using the substrate (silicon) in the absence of the mesoporous film, where no annulus was observed.

#### THEORY

In this section, we derive a phenomenological model for the dynamics of the water infiltration—evaporation in mesoporous films, to describe the annular region of the wetted material formed around a sessile drop. The annulus can be clearly seen in Figure 1a, where the wetted region produces a refractive index contrast in relation to the outer dry zone. For the sake of simplicity, the filling dynamics is modeled by using a one-



Article

Figure 1. (a) Typical top-view microscope image of the water droplet deposited on the mesoporous film showing the infiltrated annular region. (b) Flow domain geometry and schematic representation of the transport processes considered in modeling.

dimensional flow domain, as shown schematically in Figure 1b. The approach is valid for the system under study because the drop radius is much larger than the annulus width; hence, the imbibition front can be considered to be locally flat.

Experiments reported elsewhere<sup>8</sup> show that, when evaporation is minimized, the capillary-driven infiltration in mesoporous films follows the classical Lucas–Washburn kinematics.<sup>19,20</sup> Thus, for a generic porous domain with a uniform cross section, the infiltration rate can be written as<sup>21</sup>

$$\left. \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \right|_{\mathrm{LW}} = \frac{c}{x} \tag{1}$$

where *x* is the position of the imbibition front at time *t*. Also, in this expression,  $c = k\Delta p/\mu\phi$  is the dynamic coefficient, where *k* is the matrix permeability,  $\Delta p$  is the Laplace pressure, and  $\mu$  is the fluid viscosity. The simplest microstructural model for the permeability of the porous matrix is that of the cylindrical nanopores of radius *r* aligned in the flow direction, for which  $k = r^2/8$ .<sup>11,20</sup>

To take into account the mass loss due to the evaporation of the test liquid, here we assume that the evaporation rate per unit area of the wetted surface  $(A_{ev})$  is constant for a given liquid, air temperature, and relative saturation of the environment<sup>22</sup>

$$\dot{m}_{\rm ev} = \frac{1}{A_{\rm ev}} \frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} \tag{2}$$

Therefore, the one-dimensional variation in the control volume due to evaporation can be expressed as

$$\left. \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \right|_{\mathrm{ev}} = -\frac{\dot{m}_{\mathrm{ev}}x}{h\rho\phi} \tag{3}$$

where  $\rho$  is the fluid density. This expression includes the hypothesis that evaporation takes place on the surface  $A_{\text{ev}} = wx$ , as the lower side of the film is isolated and  $h \ll x$ . In fact, the experimental observations of position x are made within intervals of some micrometers, whereas the film thickness is 180 nm (see Table 1 for mesoporous films structural data).

Although evaporation produces heat exchange, which is particularly effective in thin films, here the flow domain is considered to be isothermal, as a first approximation. Under these conditions, the overall fluid-front velocity is obtained by

# Table 1. Structural Data of the Mesoporous Titania Thin Films

sample	pore size (nm)	neck size (nm)	film thickness <i>h</i> (nm)	porosity $\phi$ (%)
MPO	12	4.5	180	45
MCL	6	4.1	180	50

DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b03987 Langmuir 2017, 33, 152–157

adding the rate of the processes described above, which leads to the following differential equation

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{c}{x} - \frac{x}{\tau} \tag{4}$$

where the characteristic evaporation time  $\tau$  is defined as follows

$$\tau = \frac{h\rho\phi}{\dot{m}_{\rm ev}} \tag{5}$$

Equation 4 coincides with expressions recently reported to model capillary infiltration in the presence of evaporation for a range of porous media (such as walls,<sup>23</sup> metallic weaves,<sup>24</sup> and nanowire network films<sup>25</sup>). It is observed in eq 4 that the first term predominates at short distances/times, whereas the second one takes relevance at longer distances/times. Therefore, there is a position *x* where the processes balance (dx/dt = 0) and the fluid front reaches the steady-state position

$$x_{ss} = (c\tau)^{1/2}$$
 (6)

This simple result has relevant meanings: the prediction of an annulus width  $x_{ss}$  defined by the competition between the infiltration and the evaporation processes, the functional dependence of  $x_{ss}$  on c and  $\tau$ , and the possibility to extract the valuable information on the system from a simple distance measurement.

The kinematics of the infiltration—evaporation process can be readily obtained by integrating eq 4 with the initial condition t = 0, x = 0

$$x^{2}(t) = x_{ss}^{2} [1 - \exp(-2t/\tau)]$$
<sup>(7)</sup>

Equation 7 represents the squared time-dependent position of the fluid front; more precisely, x(t) is the time-dependent width of the annular wetted region. Figure 2 illustrates the prediction of eq 7 for different parameter values. At very short times  $(t \ll \tau)$ ,  $x^2(t)$  has a linear growth corresponding to the Lucas–Washburn regime. At very long times  $(t \gg \tau)$ ,  $x^2(t)$ asymptotically reaches the constant value  $x_{ss}^2$ . For intermediate stages, the rate of the process is controlled by the characteristic time  $\tau$ . Figure 2 also shows how the steady-state annulus width



**Figure 2.** Squared position of the infiltration front as a function of time, made dimensionless with arbitrary values of  $c_0$  and  $\tau_0$ . The curves correspond to different parameter values, written as variations in  $c_0$  and  $\tau_0$ . The insets are schematic drawings to show the steady-state annulus width expected in each case (not to scale).

is determined by the combination of both *c* and  $\tau$ , as indicated in eq 6. For a more practical interpretation, it should be taken into account that decreasing  $\tau$  means increasing the evaporation rate  $\dot{m}_{ev}$ , whereas decreasing *c* means increasing the hydrodynamic resistance of the porous matrix. Of course, for relatively large  $\dot{m}_{ev}$ , the annulus width will be negligibly small.

#### RESULTS AND DISCUSSION

Characteristics of Mesoporous Films. Figure 3 presents the typical scanning electron microscopy (SEM) and trans-



Figure 3. Mesoporous film characterization: SEM (top) and TEM (bottom) micrographs of MPO (a) and MCL (b) samples.

mission electron microscopy (TEM) micrographs showing the mesoporous structures of the studied films: MPO and mesostructures presenting domains of aligned pores (MCL).  $H_2O$ -adsorption isotherms with pore size distributions measured by EEP for the MPO and MCL samples are shown in Figure S1. The structural characteristics of these films are summarized in Table 1. Pore dimensions obtained by EEP are in agreement with the electron microscopy images. The contact angles of sessile water drops over the films were 53° and 61° for

MPO and MCL, respectively (the surface tension of water at room temperature is  $\gamma = 72 \text{ mM/m}$ ).

**Infiltration Experiments in Titania Films.** Dynamic nanofluidic experiments were carried out by recording the evolution of the annular wetted region as a function of time. Typical curves of the squared position of the fluid front are shown in Figure 4. A steady-state position of the fluid front is



**Figure 4.** Squared position of the fluid front as a function of time for (a) MPO and (b) MCL samples. Symbols represent the experimental data and lines are the prediction of eq 7 with respect to the parameters  $x_{ss}$  and  $\tau$  reported in Table 2. The insets show images of the steady-state width of the annulus surrounding the sessile water drop in the respective experiments.

observed, as predicted by eq 6. This arrest of the infiltration is not usually found in the conventional porous materials, where evaporation have negligible effects and capillary filling expands the whole sample (provided the drop volume is high enough). Regarding the dynamics of the process, one may observe in Figure 4 that the infiltration presents two main stages: the instantaneous response of the fluid to the capillary action (much faster than evaporation) and the slower, longer-range fluid evaporation that occurs over a larger time scale. This behavior exhibits the relevant effects of evaporation on the nanofluidic transport in mesoporous films.

The solid lines in Figure 4 are the predictions of eq 7 for the respective values of  $x_{ss}$  and  $\tau$  (fitting parameters), as reported in Table 2. One may observe that the phenomenological model satisfactorily describe infiltration in the mesoporous films with quite dissimilar nanostructures. The values of constant *c* reported in Table 2 were calculated using eq 6 with data of  $x_{ss}$  and  $\tau$ . In the case of MPO, *c* compares well with that of the similar mesoporous films reported in the literature: for instance, the samples synthetized with Pluronics F127 as a surfactant

Article

Table 2. Fitting Parameters $x_{ss}$ and $\tau$ from the Curves (eq 7)	")
Plotted in Figure 4, Dynamic Coefficient c Calculated from	n
eq 6, and Evaporation Rate $\dot{m}_{ev}$ Calculated from eq 5	

sample	$x_{\rm ss}~(\mu{\rm m})$	$\tau$ (s)	$c (\mu m^2/s)$	$\dot{m}_{\rm ev}~{\rm kg}/{\rm (m^2~s)}$
MPO	42	0.6	3046	$1.4 \times 10^{-4}$
MCL	63	5.3	755	$1.7 \times 10^{-5}$

reported in ref 8 present *c* values between 6400 and 14 000  $\mu$ m<sup>2</sup>/s. By contrast, the MCL sample presents a much lower values of *c*. This relatively high hydrodynamic resistance may be attributed to the tortuous conduit-like structure observed in the SEM micrographs of the film.

The values of  $\dot{m}_{\rm ev}$  presented in Table 2 were calculated using eq 5, with values of  $\tau$  from the same table, data of h and  $\phi$ reported in Table 1, and fluid density  $\rho = 10^3$  kg/m<sup>3</sup>. The resulting evaporation rate for the MPO film is in very good agreement with the values reported for the nanostructured films  $(1.2 \times 10^{-4} \text{ kg/(m}^2 \text{ s}) \text{ in ref 25})$ , as well as with those found in drying experiments of rigid porous materials  $(1-7 \times 10^{-4} \text{ kg/}(\text{m}^2 \text{ s}) \text{ in ref 26})$ . The lower evaporation rate resulting in MCL films is reasonable, taking into account the confinement effects due to the smaller pore sizes. Finally, it is interesting to observe in Figure 4 the interplay of c and  $\tau$  that leads to the overall response: MPO permeability is around 4 times higher than that of MCL; however, the largest annulus is observed in MCL, owing to its significantly lower evaporation rate.

**Complex Behavior in Silica Films.** Silica films present wormlike mesostructures, as shown in the micrographs of Figure 5 (top panel). One may infer that these open structures, presenting rather continuous tracks for fluid motion in the film plane, would produce larger imbibition distances in comparison



**Figure 5.** Structural characterization and nanofluidic behavior of the MWL sample. Top images: SEM (left) and TEM (right) micrographs; the inset in the SEM image shows a profile cut. Bottom graphic: fluid-front distance as a function of time. The symbols are the experimental data, and the solid line is a guide for the eye. Inset pictures illustrate the oscillating behavior at the respective times (see Movie S1).

with the titania films. A lower contact angle of sessile water drops was also observed:  $24^{\circ}$  for the MWL sample. Effectively, once the water drop is deposited on the film, a very fast infiltration is observed and the fluid front suddenly expands almost 500  $\mu$ m. Nevertheless, instead of asymptotically reaching a steady-state position, the fluid front displays an oscillatory movement, uniformly around the liquid drop, with amplitude around 100  $\mu$ m and oscillating period around 12 s, as shown in Figure 5. This remarkable phenomenon can be vividly observed in the videos taken during experiments (see Movie S1).

The oscillatory behavior of the liquid—vapor interface would be a consequence of a time-dependent imbalance between infiltration and evaporation. We were unable to find reports on such behavior in the literature nor a rational explanation at present. In what follows, we will mention some particular features of the MWL sample and then some conjectures to open the discussion.

The sol-gel process yields two main geometry scales (pores and pore-necks), each one with some size distribution, as it is evidenced in the bell-shaped curves obtained from adsorptiondesorption isotherms (see Figure S1). This pore size distribution would promote broadening of the fluid front, which however moves following the Lucas-Washburn dynamics.<sup>27</sup> Furthermore, it has been just reported<sup>28</sup> that, for relatively short pores, neighboring menisci form a rather homogenous infiltration front. This is likely the case of MPO and MCL samples, which exhibited a quite net liquid-air interface in infiltration experiments (see images in Figures 1 and 4), and then a steady annulus was formed. On the other hand, the front broadening effect is much more pronounced in systems where the pores are elongated and independent of each other,<sup>28</sup> such as the wormlike structures observed in the MWL samples. Furthermore, it is also possible that the wetted area where oscillations take place is precisely the broaden front, which quickly expands after the droplet is laid over the film. If that were the case, the system would have a different characteristic time and a position-dependent evaporation rate (because of the average water density variation in the film surface). These features would add complexity to the problem, but they do not necessarily entail a possible mechanism for the oscillations, which requires the presence of a restoring driving force or some bivalued phase diagram. Of course, further experiments need to be performed to clarify these aspects.

Up to this point, we have considered the problem to be isothermal. Nevertheless, a raw speculation is that the (sort of) instability in the fluid-front position may be originated by a sudden temperature change during the evaporation stage. Actually, the porous films are well-known to produce substantial cooling rates by the evaporation of the wetted fluids.<sup>29</sup> A sudden temperature decrease from 25 to 15 °C would yield around 20% diminution of c only because of the viscosity variation (note that surface tension  $\gamma$ , which enters c through the capillary pressure  $\Delta p$ , also depends on temperature). In Figure 2, it is equivalent to jump dawn from the curve of  $c = c_0$  to one with  $c = 0.8c_0$ . The associated variation in  $x_{ss}$  is fairly in the order of the relative amplitude of the oscillations observed in Figure 5. Given this interplay, a subsequent increase in the local temperature (toward room temperature value) would drive a further advancement of the fluid front and then the resultant cycling.

Exploring this hypothesis by theory requires studying the coupling of fluid momentum, mass transport, and heat transfer

in the nanofluidic system, which constitutes a demanding problem that needs further research. Of course, a more insightful understanding of evaporation at small scales has to be included,<sup>30</sup> as well as the consideration of vapor water and biphasic flows.<sup>31</sup> In any case, the observation of a periodic forward and backward displacement of the fluid front is another remarkable indication of the complex behavior of fluids in the mesoporous films.

#### SUMMARY AND CONCLUSIONS

In summary, this study provides strong evidence that the infiltration dynamics in mesoporous thin films largely reflects the time course of evaporation rather than the filling rate. Both the experimental and the theoretical model demonstrate that evaporation plays a key role in controlling the nanoscale transport processes in MPO and MCL films. Taking into consideration that the experimental curves are very sensitive to the dissimilar morphology of the mesoporous films, next step in modeling is the connection of transport properties to pore sizes and architecture (an attempt on dynamic coefficient *c* has just been published<sup>32</sup>), to have a valuable tool to characterize the film nanostructures from simple fluidic experiments, as well as to modulate the transport properties of the mesoporous films during their synthesis.

On the other hand, the remarkable oscillatory behavior found in MWL films opens interesting possibilities in two ways: from the point of view of fundamentals, finding a thorough description of the complex dynamics exhibited by the liquid vapor interface is a challenging problem that undoubtedly motivates further investigation; from a technological point of view, studying unusual nanofluidic phenomena and discovering novel ultrafast platforms could provide clues to design new operations in microdevices.

#### ASSOCIATED CONTENT

#### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.lang-muir.6b03987.

Sample characterization by environmental ellipsometric porosimetry (PDF)

Oscillating behavior of the fluid front around a sessile water drop deposited on a silica mesoporous film (AVI)

#### AUTHOR INFORMATION

#### **Corresponding Authors**

\*E-mail: mbellino@cnea.gov.ar (M.G.B.).

\*E-mail: cberli@santafe-conicet.gov.ar (C.L.A.B.).

#### ORCID <sup>©</sup>

Claudio L. A. Berli: 0000-0002-1321-6738

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ACKNOWLEDGMENTS

M.M. acknowledges the doctoral fellowship from CNEA, Argentina. This work was supported by CONICET (PIP-0363) and ANPCyT (PICT-2015-1051 and PICT-2012-2969), Argentina.

#### REFERENCES

(1) Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature* **1994**, *368*, 321–323.

(2) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquidcrystal template mechanism. *Nature* **1992**, *359*, 710–712.

(3) Kim, Y.; Kim, C.; Choi, I.; Rengaraj, S.; Yi, J. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 924–931.

(4) Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V. S.-Y. Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1225–1236.

(5) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347–414.

(6) Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L. Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 682–737.

(7) Innocenzi, P.; Malfatti, L. Mesoporous thin films: Properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 4198–4216.

(8) Ceratti, D. R.; Faustini, M.; Sinturel, C.; Vayer, M.; Dahirel, V.; Jardat, M.; Grosso, D. Critical effect of pore characteristics on capillary infiltration in mesoporous films. *Nanoscale* **2015**, *7*, 5371–5382.

(9) Dimitrov, D. I.; Milchev, A.; Binder, K. Capillary rise in nanopores: Molecular dynamics evidence for the Lucas–Washburn equation. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 054501.

(10) Gruener, S.; Huber, P. Imbibition in mesoporous silica: Rheological concepts and experiments on water and a liquid crystal. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, *23*, 184109.

(11) Acquaroli, L. N.; Urteaga, R.; Berli, C. L. A.; Koropecki, R. R. Capillary filling in nanostructured porous silicon. *Langmuir* **2011**, *27*, 2067–2072.

(12) Xue, Y.; Markmann, J.; Duan, H.; Weissmüller, J.; Huber, P. Switchable imbibition in nanoporous gold. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4237.

(13) Lee, J.; Laoui, T.; Karnik, R. Nanofluidic transport governed by the liquid/vapour interface. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 317–323.

(14) Huber, P. Soft matter in hard confinement: Phase transition thermodynamics, structure, texture, diffusion and flow in nanoporous media. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 103102.

(15) Liu, M.; Wu, J.; Gan, Y.; Hanaor, D. A. H.; Chen, C. Q. Evaporation limited radial capillary penetration in porous media. *Langmuir* **2016**, *32*, 9899–9904.

(16) Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Calvo, A.; Wolosiuk, A.; Zelcer, A.; Bellino, M. G.; Martínez, E. D. Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. A sol-gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *57*, 299–312.

(17) Soler-Illia, G. J. A. A.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Grosso, D.; Boissiere, C. Critical aspects in the production of periodically ordered mesoporous titania thin films. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2549–2566.

(18) Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sánchez, C. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21*, 12362–12371.

(19) Lucas, R. Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. *Kolloid-Z.* **1918**, *23*, 15–22.

(20) Washburn, E. W. The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev* **1921**, *17*, 273–283.

(21) Elizalde, E.; Urteaga, R.; Berli, C. L. A. Rational design of capillary-driven flows for paper-based microfluidics. *Lab Chip* 2015, 15, 2173–2180.

(22) Scherer, G. W. Theory of drying. J. Am. Ceram. Soc. 1990, 73, 3-14.

(23) Hall, C.; Hoff, W. D. Rising damp: Capillary rise dynamics in walls. *Proc. R. Soc. A* 2007, 463, 1871–1884.

Article

(24) Fries, N.; Odic, K.; Conrath, M.; Dreyer, M. The effect of evaporation on the wicking of liquids into a metallic weave. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 321, 118–129.

(25) Rogacs, A.; Steinbrenner, J. E.; Rowlette, J. A.; Weisse, J. M.; Zheng, X. L.; Goodson, K. E. Characterization of the wettability of thin nanostructured films in the presence of evaporation. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 349, 354–360.

(26) Prime, N.; Housni, Z.; Fraikin, L.; Léonard, A.; Charlier, R.; Levasseur, S. On water transfer and hydraulic connection layer during the convective drying of rigid porous material. *Transp. Porous Media* **2015**, *106*, 47–72.

(27) Gruener, S.; Sadjadi, Z.; Hermes, H. E.; Kityk, A. V.; Knorr, K.; Egelhaaf, S. U.; Rieger, H.; Huber, P. Anomalous front broadening during spontaneous imbibition in a matrix with elongated pores. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 10245–10250.

(28) Gruener, S.; Hermes, H. E.; Schillinger, B.; Egelhaaf, S. U.; Huber, P. Capillary rise dynamics of liquid hydrocarbons in mesoporous silica as explored by gravimetry, optical and neutron imaging: Nano-rheology and determination of pore size distributions from the shape of imbibition fronts. *Colloids Surf.*, A **2016**, 496, 13–27.

(29) Plawsky, J. L.; Fedorov, A. G.; Garimella, S. V.; Ma, H. B.; Maroo, S. C.; Chen, L.; Nam, Y. Nano- and microstructures for thinfilm evaporation—A review. *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **2014**, *18*, 251–269.

(30) Lu, Z.; Narayanan, S.; Wang, E. N. Modeling of evaporation from nanopores with nonequilibrium and nonlocal effects. *Langmuir* **2015**, *31*, 9817–9824.

(31) Lei, W.; Fong, N.; Yin, Y.; Svehla, M.; McKenzie, D. R. Science of water leaks: Validated theory for moisture flow in microchannels and nanochannels. *Langmuir* **2015**, *31*, 11740–11747.

(32) Berli, C. L. A.; Mercuri, M.; Bellino, M. Modeling the abnormally slow infiltration rate in mesoporous films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, DOI: 10.1039/C6CP06602J.

# PCCP



# COMMUNICATION



Cite this: Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, **19**, 1731

Received 26th September 2016, Accepted 12th December 2016

DOI: 10.1039/c6cp06602j

www.rsc.org/pccp

Modeling the abnormally slow infiltration rate in mesoporous films

Claudio L. A. Berli,\*<sup>a</sup> Magalí Mercuri<sup>b</sup> and Martín G. Bellino<sup>b</sup>

Mesoporous films have been shown to exhibit striking behaviors in capillary-driven infiltration experiments. The process has been shown to follow classical Lucas-Washburn dynamics, but the effective pore radius has been calculated from hydrodynamic resistance considerations to be orders of magnitude lower than measured pore dimensions. In addition, the infiltration rate has been observed to decrease with increasing pore diameter, in contrast to the expected trend for capillary-like pores. Here, we present a simple model accounting for the mechanism behind these anomalous effects. We found the infiltration rate to be inversely proportional to the cubed ratio of pore to neck size. This physical scaling correctly modeled both the magnitude of the infiltration rate and its variation with pore diameters, for a wide range of experimental data. The model established a connection between capillary filling dynamics and nanoscale pore structure, which is of practical interest for the design and characterization of mesoporous films.

The versatile use of mesoporous films in microfluidic devices is opening up many new applications for these films, from biocatalyst films<sup>1</sup> to optical resonators.<sup>2</sup> Nevertheless, understanding flow and mass transport at the nanoscale requires further efforts, despite the intense research activity that has already taken place in the field.<sup>3</sup> Recently, the comprehensive experimental work of Ceratti *et al.*<sup>4</sup> revealed the critical effects of pore characteristics on capillary filling in mesoporous films and, at the same time, posed challenging questions about the relationship between nanoscale structure and macroscopic fluid dynamics. In the present work, we obtained theoretical evidence to explain the apparent contradiction between experimental values of infiltration rates and pore size data. For this purpose we took advantage of the detailed characterization of the wide variety of mesoporous films reported by Ceratti *et al.*<sup>4</sup> Capillary-driven infiltration in porous media follows classical Lucas–Washburn dynamics, *i.e.*,  $l^2 = 2ct$ , where *l* is the position of the imbibition front at time *t*, and *c* is a dynamic coefficient that depends on the characteristics of both the fluid and porous matrix.<sup>5,6</sup> This expression derives from the meniscus velocity equation u(l) = c/l, which is a consequence of the balance between the Laplace driving force and the viscous resistance in capillary tubes, provided evaporation is absent and gravity effects are negligible.<sup>7</sup> The simplest physical representation of the porous space is the well-known capillary bundle (CB) model, which was first proposed by Washburn,<sup>6</sup> and consists of straight capillaries, of radius  $r_{\text{eff}}$  that are not interconnected, and that are aligned in the flow direction (Fig. 1a). For this ideal configuration,

$$c_{\rm CB} = \frac{\gamma \cos \theta r_{\rm eff}}{4\mu} \tag{1}$$

where  $\mu$  is the fluid viscosity,  $\gamma$  is the surface tension, and  $\theta$  is the meniscus contact angle. This equation establishes a connection between the pore-scale geometry and the measured variables in the imbibition experiments. The effective radius  $r_{\rm eff}$  obtained from eqn (1) does not necessarily match the actual pore radius of the substrate, as it represents the equivalent capillary that produces the same infiltration rate. As expected,  $r_{\rm eff}$  and pore size measured by microcopy, specifically scanning electron microscopy (SEM), coincide in the case of pores with large aspect ratios, such as those obtained by electrochemical etching in nanoporous silica<sup>8</sup> and alumina membranes.<sup>9</sup> In any case, eqn (1) gives a good measure of the characteristic size of the capillary at the pore level, and it is customarily employed to interpret capillary filling experiments in different porous substrates.

Even for mesoporous films prepared by combining sol-gel chemistry and supramolecular templates, capillary infiltration follows the relation  $l^2 \sim t$ , but the process is extremely slow. Consequently, an analysis of the experimental values of the dynamic coefficient  $c_{exp}$  that uses eqn (1) would yield anomalous values of  $r_{eff}$ , values that may be orders of magnitude lower than pore sizes measured by environmental ellipsometry porosimetry (EEP), or observed by SEM. For example, a  $c_{exp}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> INTEC (Universidad Nacional del Litoral-CONICET) Predio CCT CONICET Santa Fe, RN 168, 3000, Santa Fe, Argentina. E-mail: cberli@santafe-conicet.gov.ar

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Departamento de Micro y Nanotecnología, Comisión Nacional de Energía Atómica,

Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina



Fig. 1 Schematic representations of (a) the capillary bundle model, (b) mesoporous structures, where blue arrows indicate arbitrary flow paths during capillary-driven infiltration, (c) the concept of periodically constricted nanochannels, and (d) the geometry of the simplified stepped tube used in calculations.

value of  $10^{-10}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, which is typically found for the infiltration of water,<sup>4</sup> would yield an  $r_{\rm eff}$  of about 0.02 nm according to eqn (1). This physically unrealistic value clearly indicates that there must be some topological feature controlling the fluid dynamics at the nanoscale.

A second controversial issue has arisen regarding these critical dimensions:  $c_{\rm exp}$  has been found to systematically decrease with increasing pore diameter, for a rather constant neck size (Fig. 9b in ref. 4), in contradiction with the linear relation  $c_{\rm CB} \sim r_{\rm eff}$  given by eqn (1). These striking results suggest the need for more insightful descriptions of the porous structure from the viewpoint of fluid dynamics.

Adsorption-desorption experiments using mesoporous films indicated the presence of relatively wide pores interconnected by small throats, or bottlenecks (Fig. 6 and 7 in ref. 4), the size of which can be measured by EEP (see Table 1 below). In this regard, we here derived a simple model capturing the essential feature of the problem, namely the presence of periodic changes in the cross-sectional area of the flow path, as shown schematically in Fig. 1b. By analogy to the CB model,

PCCP

**Table 1** Experimental pore size and infiltration rate values for different mesoporous film samples reported in ref. 4. The maximum  $(2r_{max})$  and minimum  $(2r_{min})$  pore diameter values were obtained from the adsorption-desorption EEP isotherms.  $2c_{exp}$  values were obtained from the slopes of the infiltration curves  $l^2$  vs. t

	Pore diameter (nm)		$2c_{\rm exp}  imes 10^{-2}  ({ m mm^2 \ s^{-1}})$	
Sample	$2r_{\rm max}$	$2r_{\min}$	Water	IL
PPN	17.1	15.2	7	1.2
Bj1	5.2	3.8	2.8	0.18
Bj2	4.6	3.4	2.1	0.02
Bj3	6.3	4.4	1.9	0.028
F1	6.2	3.4	1.4	_
F2	7.8	3.5	0.64	0.013
PBd1	12	2.3	0.21	_
PBd2	10.2	2	0.06	0.00017
PS7	17.5	3	0.044	_
PBd3	24.3	4.1	0.015	—

the mesoporous membrane was considered in our work to be an assembly of straight nanochannels, now with periodic variations of the pore radius (Fig. 1c). As a first approximation, a cylindrical tube with periodic step changes in its radius was considered here, as shown schematically in Fig. 1d. In the first segment ( $0 \le x \le \lambda_1$ ), the meniscus velocity was calculated using the equation

$$u(l)_{i=1} = \frac{r_1^2 \Delta p_1}{8\mu l},$$
(2)

which is the Lucas–Washburn prediction for uniform capillaries,<sup>5,6</sup> where  $\Delta p_1 = 2\gamma \cos \theta / r_1$  is the Laplace driving pressure.<sup>7</sup> When the meniscus passes to the next segment, a step-wise variation of fluid velocity would take place, but mass continuity would impose an instantaneously equal flow rate. Thus for  $\lambda_1 \leq x \leq \lambda_2$ , the meniscus velocity was calculated using the equation

ı

$$u(l)_{i=2} = \frac{r_2^2 \Delta p_2}{8\mu \left[\lambda_1 (r_2/r_1)^4 + l - \lambda_1\right]},$$
(3)

where  $\Delta p_2 = 2\gamma \cos \theta/r_2$ . As it is normally considered in modeling the capillary flow in tubes of nonuniform cross sections,<sup>10–13</sup> eqn (3) assumes the flow to quickly relax to unidirectional streamlines after the step change, and the contact angle to immediately recover the value corresponding to the straight section. These assumptions, as well as the implicit quasi-steadystate approximation, are even more suitable in mesoporous films, where both Reynolds and capillary numbers were calculated to be extremely low (Re =  $\rho u_c 2r/\mu \sim 10^{-5}$  and Ca =  $\mu u_c/\gamma \sim 10^{-5}$ , considering water at room temperature and a relatively large characteristic velocity  $u_c = 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup>).

Using the above procedure to calculate the fluid velocity over consecutive segments, up to an arbitrary position x = l in the *j*-th step, led to the following expression for the meniscus velocity,

$$u(l)_{i=j} = \frac{\beta r_j}{l + \sum_{i=1}^{j-1} \lambda_i \left[ \left( r_j / r_i \right)^4 - 1 \right]}; \quad j \ge 2$$
(4)

where  $\beta = \gamma \cos \theta / (4\mu)$ . As the experimental observations were made every few micrometers, while  $\lambda_i$  was on the nanometer scale,

 $l \gg \lambda_i$  was satisfied from the beginning of the measurement. Further assuming the same length  $\lambda$  for all segments, the meniscus position can be written as  $l \approx j\lambda$ , and the sum in eqn (4) would be equal to  $l[(r_j/r_i)^4 - 1]$ . Thus, for relatively large penetration lengths, the fluid velocity in the *j*-th step was calculated using the equation

$$u(l)_j \approx \frac{\beta r_j}{l(r_j/r_i)^4}.$$
 (5)

This simple expression still involves stepped variations as the meniscus advances, *i.e.*, passing through segments with different radii. Mathematically speaking,  $r_j$  and  $r_i$  may correspond to  $r_{\text{max}}$  and  $r_{\min}$ , respectively or, conversely, to  $r_{\min}$  and  $r_{\max}$ , respectively. Although different approaches can be used to determine the average velocity of the fluid front, for the sake of simplicity, here we examined the time it took for the fluid to fill a basic periodic unit composed of two consecutive segments, that is  $\tau = \Delta t_j + \Delta t_{j+1} = \lambda/u(l_j + \lambda/u(l_{j+1})$ . Introducing eqn (5) and reordering yielded

$$\tau = \frac{l\lambda}{\beta r_{\min}} \left[ \left( \frac{r_{\min}}{r_{\max}} \right)^4 + \left( \frac{r_{\max}}{r_{\min}} \right)^3 \right] \approx \frac{l\lambda}{\beta r_{\min}} \left( \frac{r_{\max}}{r_{\min}} \right)^3, \tag{6}$$

provided that  $l \gg \lambda$ . The second equality in eqn (6) is fairly reasonable taking into account that  $r_{\min} < r_{\max}$ . It is worth noting that the same factor was recovered when averaging the function  $u(l)_j$  in a periodic unit, as previously reported for sinusoidal constricted tubes.<sup>14</sup> Furthermore, as we were dealing with a bimodal system, eqn (6) was valid for the entire time it took for the fluid to infiltrate the entire stepped tube.<sup>15</sup> Actually, the prediction of eqn (6) has significant implications in filling dynamics, as discussed later. At this point, we needed to consider the physical evidence that, for a bimodal system, the radii  $r_i$  and  $r_j$  in eqn (5) correspond to, respectively,  $r_{\min}$  and  $r_{\max}$ . Thus, to calculate the average velocity of the fluid front, we used the expression

$$u_{\rm av}(l) = \frac{\gamma \cos \theta}{4\mu l} \frac{r_{\rm min}^4}{r_{\rm max}^3} \tag{7}$$

Eqn (7) represents an average velocity, since local variations that take place in individual steps become smoothed out when  $l \gg \lambda$ . It is worth noting that eqn (7) still has the form  $u(l) \sim 1/l$ , hence the kinematic relationship  $l^2 \sim t$  holds for periodically constricted tubes (PCTs). Furthermore, the dynamic coefficient for the PCT model was calculated using the equation

$$c_{\rm PCT} = \frac{\gamma \cos \theta r_{\rm min}}{4\mu} \left(\frac{r_{\rm min}}{r_{\rm max}}\right)^3 \tag{8}$$

A straightforward comparison of this equation with eqn (1) showed the effective radius of a uniform tube producing the same infiltration rate to be

$$r_{\rm eff} = \frac{r_{\rm min}}{\left(r_{\rm max}/r_{\rm min}\right)^3},\tag{9}$$

and to be always less than the smallest radius of the constricted tube (bottlenecks). This rather counterintuitive behavior is however physically consistent, and may be rationalized as follows: while the global hydrodynamic resistance is controlled by the constricted segments ( $r_{\min}$ ), the overall time for fluid to infiltrate the matrix is controlled by the widest pores, because fluid velocity decreases dramatically in the expanded segments. The time to fill the largest pores increases with pore volume ( $\sim r_{\max}^3$ ), according to eqn (6), and the infiltration rate decreases proportionally.

It is important to note that the trend predicted by eqn (9) has been experimentally observed in porous media with bimodal pore size distributions on the microscale.<sup>15,16</sup> In fact, the scaling ratio  $r_{\min}^{4}/r_{\max}^{3}$  had been previously suggested from different approaches: by adding the time spent by the fluid in consecutive unit cells,<sup>15</sup> and from mass conservation arguments in a single step change.<sup>16</sup> That  $r_{\min}^{4}/r_{\max}^{3}$  emerged in alternative calculations indicated this scaling ratio to be a key factor controlling fluid dynamics.

For the following part of the study, we used eqn (8) to interpret the results of the experiments involving capillarydriven infiltration in mesoporous films. Table 1 displays data from the study of Ceratti *et al.*,<sup>4</sup> but using the nomenclature of the present work. Namely, the pore sizes associated with the adsorption–desorption isotherms were considered here to be the extreme radii of the PCT model. The capillary filling experiments were carried out on a variety of mesoporous samples, using two fluids with different characteristics: water and the ionic liquid (IL) 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide. The physical properties used in our calculations included  $\mu = 0.89$  mPa s and  $\gamma = 71.5$  mN m<sup>-1</sup> for water, and  $\mu = 14.9$  mPa s and  $\gamma = 44.3$  mN m<sup>-1</sup> for the IL,<sup>17</sup> which corresponded to the temperature at which the experiments were carried out (25 °C). For the sake of clarity, cos  $\theta = 1$  was considered in both cases.

Fig. 2 shows the measured values  $c_{\exp}$  (symbols) plotted as a function of the ratio  $r_{\min}^4/r_{\max}^3$  obtained from the values of  $r_{\min}$  and  $r_{\max}$  listed in Table 1. Also the lines in Fig. 2 represent the prediction of eqn (8) for the physical properties of each fluid. A remarkable agreement was found between the model



**Fig. 2** Dynamic coefficient as a function of the scaling ratio for periodically constricted pores. Symbols are experimental values reported in ref. 4, and the lines are the prediction of eqn (8); the slopes  $\gamma \cos \theta/(4\mu)$  were calculated using the physical properties of the respective fluids<sup>17</sup> (no free parameters).

and experiments, especially considering that no adjustable parameters were used in the calculations. In fact, despite a certain level of dispersion of the data, the trend predicted by the PCT model was observed over several log decades of both  $c_{\rm exp}$  and  $r_{\rm min}^4/r_{\rm max}^3$ .

In Fig. 2, the values on the abscissa axis represent the effective capillary radius predicted by eqn (1). It is now clear that the anomalously small, physically unrealistic values of  $r_{\rm eff}$  (less than that of an atom), and the extremely high hydrodynamic resistance levels of the mesoporous films, were due to the long time it took for the fluid to fill the pores ( $r_{\rm max}$ ) through the bottlenecks ( $r_{\rm min}$ ). In this regard, using eqn (6) provided meaningful information, by identifying the right factor controlling the infiltration rate, and showing how the infiltration time increases with pore volume ( $\sim r_{\rm max}^3$ ) for a given throat size. In the context of the PCT model, combining the meaningful nanoscale dimensions  $r_{\rm max}$  and  $r_{\rm min}$ , at the nanoscale, arranged as periodically varying expansions and contractions, led to a reasonable explanation of the observed infiltration dynamics.

It is worth pointing out that our PCT model compared well to previous analyses of capillary-driven flow in nonuniform tubes,<sup>10–13</sup> as long as relatively large penetration lengths were considered. In fact, while these reports discussed the step-like features occurring in the transitions between convergent and divergent geometries, our model focused on the dynamics over long time scales, as it addressed systems in which the length of the basic unit was negligibly small compared to the measurement length scale.

Finally, it should be mentioned that several aspects were overlooked in the modeling, such as the presence of interconnections between and bifurcations in flow paths, variations of the meniscus curvature in contractions-expansions, and the size distribution of the pores, to mention a few. Concerning this last feature, the sol-gel process has been indicated to yield pore sizes distributed around two disparate mean values, according to the bell-shaped curves obtained from adsorptiondesorption isotherms.<sup>4</sup> This size distribution would promote a broadening of the fluid front, whose movement, however, has been shown to follow Lucas-Washburn dynamics.<sup>18</sup> Regarding changes in the meniscus, sharp edges and steeply changing dimensions have been suggested to lead to meniscus arrest, as well as other effects such as bubble entrapment. In the case of sinusoidal capillaries, for example, an effective contact angle for the meniscus has been described.<sup>14,16</sup> Relevant phenomena that may also occur are evaporation and capillary condensation, as discussed in ref. 4.

One may be tempted to conclude that these effects would play a secondary role in controlling fluid velocity, considering the effectiveness of the PCT model at representing (i) the  $l^2 \sim t$ infiltration dynamics, (ii) the right magnitude of the dynamic coefficient, and (iii) its dependence on pore diameter. Of course, accounting for the physical effects discussed in the paragraph above would surely help to improve the description of the fluid flow (see examples in ref. 3). However, including additional features into the model would lead to complex formulations that would invariably require numerical simulations, where critical parameters cannot be readily identified. In contrast, the simple PCT model was based on algebraic expressions that explicitly included the key system parameters, in particular the scaling ratio  $r_{\min}^4/r_{\max}^3$ , which in our calculations appeared to capture the underlying fluid dynamics of the abnormally slow infiltration rate in mesoporous materials.

### Acknowledgements

CLAB acknowledges the financial support from the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET (PIP-0363), and Universidad Nacional del Litoral, UNL (CAI + D-78-5012011010010-0), Argentina. MM acknowledges the doctoral fellowship from CNEA, Argentina.

### References

- 1 N. Frančič, M. G. Bellino, G. J. A. A. Soler-Illia and A. Lobnik, *Analyst*, 2014, **139**, 3127–3136.
- 2 M. E. Calvo, N. Hidalgo, R. Schierholz, A. Kovács, A. Fernández, M. G. Bellino, G. J. A. A. Soler-Illia and H. Míguez, *Nanoscale*, 2015, 7, 16583–16589.
- 3 P. Huber, J. Phys.: Condens. Matter, 2015, 27, 103102.
- 4 D. R. Ceratti, M. Faustini, C. Sinturel, M. Vayer, V. Dahirel, M. Jardat and D. Grosso, *Nanoscale*, 2015, 7, 5371–5382.
- 5 R. Lucas, Kolloid-Z., 1918, 23, 15.
- 6 E. W. Washburn, Phys. Rev., 1921, 17, 273-283.
- 7 P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart and D. Quére, *Capillarity* and Wetting Phenomena, Springer-Verlag, New York, 2004.
- 8 L. N. Acquaroli, R. Urteaga, C. L. A. Berli and R. R. Koropecki, *Langmuir*, 2011, **27**, 2067–2072.
- 9 R. Urteaga, L. N. Acquaroli, R. R. Koropecki, A. Santos, M. Alba, J. Pallarés, L. F. Marsal and C. L. A. Berli, *Langmuir*, 2013, **29**, 2784–2789.
- 10 D. Erickson, D. Li and C. B. Park, J. Colloid Interface Sci., 2002, 250, 422–430.
- 11 K. A. Polzin and E. Y. Choueiri, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, 36, 3156–3167.
- 12 W. Young, Colloids Surf., A, 2004, 234, 123-128.
- 13 W. W. Liou, Y. Peng and P. E. Parker, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **333**, 389–399.
- 14 R. Sharma and D. S. Ross, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1991, 87, 619-624.
- 15 F. A. L. Dullien, M. S. El-Sayed and V. K. Batra, *J. Colloid Interface Sci.*, 1977, **60**, 497–506.
- 16 D. Patro, S. Bhattacharyya and V. Jayaram, J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90, 3040–3046.
- E. Quijada-Maldonado, S. van der Boogaart, J. H. Lijbers, G. W. Meindersma and A. B. de Haan, *J. Chem. Thermodyn.*, 2012, 51, 51–58.
- 18 S. Gruener, H. E. Hermes, B. Schillingerd, S. U. Egelhaaf and P. Huber, *Colloids Surf.*, A, 2016, 496, 13–27.

# ACS APPLIED MATERIALS

## An Open Pit Nanofluidic Tool: Localized Chemistry Assisted by Mesoporous Thin Film Infiltration

Magalí Mercuri,<sup>†</sup> Karina A. Pierpauli,<sup>†</sup> Claudio L. A. Berli,<sup>\*,‡</sup> and Martín G. Bellino<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Departamento de Micro y Nanotecnología, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz, 1499 San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>‡</sup>INTEC (Universidad Nacional del Litoral-CONICET) Predio CCT CONICET Santa Fe, RN 168, 3000 Santa Fe, Argentina

Supporting Information

**ABSTRACT:** Nanofluidics based on nanoscopic porous structures has emerged as the next evolutionary milestone in the construction of versatile nanodevices with unprecedented applications. However, the straightforward development of nanofluidically interconnected systems is crucial for the production of practical devices. Here, we demonstrate that spontaneous infiltration into supramolecularly templated mesoporous oxide films at the edge of a sessile drop in open air can be used to connect pairs of landmarks. The liquids from the drops can then join through the nanoporous network to guide a localized chemical reaction at the nanofluid—front its from This method.



interface. This method, here named "open-pit" nanofluidics, allows mixing reagents from nanofluidically connected droplet reservoirs that can be used as reactors to conduct reactions and precipitation processes. From the fundamental point of view, the work contributes to unveiling subtle phenomena during spontaneous infiltration of fluids in bodies with nanoscale dimensions such as the front broadening effect and the oscillatory behavior of the infiltration—evaporation front. The approach has distinctive advantages such as easy fabrication, low cost, and facility of scaling up for future development of ultrasensitive detection, controlled nanomaterial synthesis, and novel patterning methods.

KEYWORDS: mesoporous films, nanofluidics, capillary infiltration, localized chemistry, nanodevices

#### INTRODUCTION

Nanofluidics have proved to be a very useful and exciting medium for applications in tasks as diverse as separation,  $\frac{1-5}{1-5}$ energy conversion, molecular manipulation, and sensing. The simplicity of nanofluidic systems promises to be as revolutionary in the coming decades as the miniaturization of microfluidic devices was in the previous ones. A device that consists only of a surface would represent the ultimate limit of simple nanofluidic platforms. In a separate but related thread, chemical reactions at appointed places are becoming increasingly necessary to study biological processes that occur in cellular compartments,<sup>6–8</sup> synthesize novel nanostructures,<sup>9</sup> and achieve combinatorial screening and high-throughput assays.<sup>10</sup> To perform reactions on localized sites and at such dimensions, it is critical to manipulate reagents and control their mixing into well-defined localizations. It is also important to control the dimensions of these reactors and their positioning to facilitate monitoring. We propose here an alternative approach. This approach, named "open-pit" nanofluidics (OPN), obviates the usually costly step of fabricating microdevices and wells: it can be employed to mix reagents from nanofluidically connected droplets that can be used as reservoirs to conduct spacially localized reactions over micrometer-scale regions. In particular, we found that complex filling dynamics in mesoporous oxide thin films (MOTF)

is ideal for running such nanofluidic processes. In addition, supramolecularly templated MOTF guarantees the control of the porous morphologies that consists in nanoscopic pores connected by smaller necks.<sup>14–16</sup> When a drop is deposited on the surface of a MOTF, the liquid from the droplet reservoir enters the porous substrate and builds an annulus at its periphery.<sup>11,12</sup> Annuli nucleate from two drop landmarks and grow via capillarity at their free boundaries, which infiltrate into the nanoporous film. When these fluid fronts meet, they join, forming a nanofluidic connection. This interesting behavior enables the confined and programmable positioning of chemical reactions from droplet regents by their precise approach through their surrounding rings. This straightforward OPN method comprises only a simple step: microliter droplets deposition on MOTF; then, spontaneous nanofluidic delivery into the porous network is self-produced. It could allow mixture of nanovehiculized reagents directly on the meeting point of the infiltrated annuli from different drops, thus forming welldefined interfaces in which individual reactions can be conducted. In this study, as a proof of concept, we demonstrate that OPN enables performance of the silver chloride

16679

Received:
 March 2, 2017

 Accepted:
 May 2, 2017

 Published:
 May 2, 2017

precipitation reaction, creating localized chemistry. We believe that this OPN approach could be extrapolated as a desktop tool to synthesize nanomaterials and perform distinct confined (bio)chemical reactions at desired locations and/or create nanofluidic circuits.

#### RESULTS AND DISCUSSION

Mesoporous titania thin films were produced via a sol-gel method combined with supramolecular self-assembly by dipcoating of silicon substrates using protocols described in the literature.<sup>11,14,15</sup> This led to the formation of mesoporous films (180 nm thick) displaying aligned pore arrays with a conduitlike mesostructure (CLM) (Figure 1a and TableS1); 50% porous and pore and neck sizes of 6 and 4.1 nm, respectively, as indicated by electron microscopy and environmental ellipsometric porosimetry (EEP).<sup>17</sup>



**Figure 1.** Mesoporous thin film characterization. Pore size distribution (red line) and neck size distribution (green line) of typical conduit-like (a) and locally ordered (b) mesostructures. Upper and lower insets are, respectively, SEM and TEM micrographs of each mesoporous film. Scale bar = 100 nm.

Previous studies suggested that at 23 °C and 46% relative humidity, capillary ring grows efficiently from sessile water drops.<sup>11</sup> Under these conditions, we evaluated the OPN method for creating well-defined mixture sites and subsequently using them to confine the synthesis of materials on surfaces. We then localized the well-known  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow\downarrow$  reaction by depositing microliter drops of 1 M sodium chloride (NaCl) and 0.1 M silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>) solutions separated by 10 mm on the mesoporous films (Figures 2a and b). Annuli grew from both drops and increased in length gradually via capillary imbibition up to meet each other. The annuli can be clearly seen because the wetted region produces a refractive index contrast in relation to the outer dry zone. Interestingly, this assay produced precipitation reactions only within the contact annulus interface, making it possible to visualize the abrupt precipitation process using optical microscopy (see Movie S1 in the Supporting Information). We captured, in addition, representative snapshots of the localized reaction process at different times (Figure 2c). These observations showed the proper localization of silver chloride (AgCl) precipitation through the nanocapillary communication of the different drop reservoirs, thus demonstrating the capability of the OPN method for localizing chemical reactions at the nanofluidic connection. The juncture shown in Figure 2c is representative of the definitive narrow line marked under this condition. This dark line corresponds to a local increase in the film refractive index due to the presence of precipitates.

We next studied how annuli grew and formed the interface reaction at varied NaCl concentrations. As a preliminary step, we estimated the change of the capillary imbibition rate with NaCl concentration where, for example, an increase in infiltration rate as large as 3.5 times can be observed in the concentration range between 0.1 and 1 M. Furthermore, a significant increase in the fluid-front traveled distance with respect to pure water,<sup>11</sup> was also observed. Thus, these data provide evidence that a new balance between infiltrationevaporation in the solutions regarding pure water is a viable approach to controlling capillary fluid front displacement. The influence of salt concentration can be rationalized in the framework of the model reported in our previous work,<sup>11</sup> where the infiltration rate results from the balance between capillary filling and liquid evaporation. It is known that the evaporation rate of NaCl solutions in porous media decreases with salt concentration (around 40% for 1 M at room temperature),<sup>18</sup> following the diminution of the activity of aqueous solutions.<sup>19</sup> As evaporation counterbalances capillary filling, increasing salt concentration has two simultaneous effects: a faster infiltration rate and a larger annulus width (see ref 11 for further details). Nevertheless, the substantial augmentation of infiltration rate observed in practice (more than three times that relative to pure water) suggest an additional cause, probably associated with an increase in the porous matrix permeability with ionic strength, which is an interesting feature that deserves further research in MOTF. Finally, mixing different reactant concentrations in the annuli junction enabled the formation of localized reactions. The precipitate zones observed display an extended linear structure, as shown in Figure 3. However, both the width of the reaction zone and the reaction time were found to depend on NaCl concentration (Figure 3a). The lower salt concentrations lead to a wider precipitation zone (nearly 500  $\mu$ m for NaCl 0.01 M; Figure 3b) as well as the longer reaction times (around 450 s). Figure 3c shows the features commonly observed for intermediate salt concentrations (around 240  $\mu$ m width; 160 s of reaction time). Figure 3d presents the reaction zone for the higher NaCl concentration employed, which displays a noteworthy degree of narrowness (around 15  $\mu$ m definitive width), consequently with reaction times of a few seconds. Furthermore, Figure 3e presents results of quantitative energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) microanalysis of the linear structures, which confirms the presence of both Ag and Cl along the junction zone.

Although the method was designed to generate linear chainlike structures formed by chemical reaction at the time of contact, we expected to (and finally did) observe an early precipitation (before the visible annuli come into contact) for some mesoporous film morphologies because of the front



**Figure 2.** Nanofluidic delivery and localizing capabilities of OPN. (a) Picture of two sessile droplets of AgNO<sub>3</sub> (left) and NaCl (right) exhibiting the characteristic AgCl white line arising from localized reaction at the boundary between annuli (interdroplet distance = 10 mm). (b) Schematic illustration of the OPN method showing the positioning of two droplets, followed by precise nanodelivery of reactants through the film for subsequent mixing at the meeting line. (c) Time-lapse optical microscopy sequence showing the initial reaction stage (t = 0) when the nanofluidic connection is established between the annuli (t = 20 s) and when the final state is attained (t = 30 s).

roughening that takes place during spontaneous imbibition in porous media.<sup>20-23</sup> In fact, Figure 4b and Movie S2 in the Supporting Information show that AgCl precipitation occurs long before the (optically detected) fluid fronts connect each other. This is due to the fact that the (optically observed) fluid front is preceded by an unsaturated zone, the width w(t) of which enlarges with time  $t^{22,23}$ . The effect is schematically shown in Figure 4c, where the liquid volume fraction in the film is drawn as a function of the position of the advancing front: behind the visible boundary, the pore space is completely filled with fluid (saturated); ahead the visible boundary, the pore space is partially filled (unsaturated), and beyond that transition zone, the pore space is empty (filled with air plus a certain water content in equilibrium with ambient vapor pressure). The relevant aspect is that the fluid front, instead of being a step-like function in water content, consists in a smooth transition from fully saturated to empty pores.

It is worth mentioning that we have not specifically measured the front broadening of the liquid—air interface; additional studies are necessary to explore this subtle effect in mesoporous films. Conversely, we uncover here this phenomenon through the OPN set up. In fact, Figure 4b provides evidence that the optically invisible roughening of the imbibition fronts actually takes place in MOTF, being clearly manifest in this locally ordered mesostructure (LOM) (see Figure 1b and Table S1 for mesostructure details). Furthermore, Movie S2 shows how the front broadening effects depend on ionic strength and perhaps on the particular ionic species as well. Because the precipitation line develops closer to the NaCl solution front, one may conclude that the unsaturated region is substantially larger for 0.1 M AgNO<sub>3</sub> than for 1 M NaCl.

Figure 4a illustrates the case of CLM, where the front broadening effect is much more subtle and a priori hidden (see also Movie S1); however, it plays an important role in defining the shape and size of the precipitation zone, as discussed in the paragraph below. Concerning the influence of the microscopic geometry, it has been recently shown that the hydrodynamic permeability of mesoporous films decreases with pore radius for a given neck size.<sup>12</sup> In addition, we found that the rate of spontaneous imbibition is inversely proportional to the cubed ratio of largest to the smallest pore radius.<sup>13</sup> Now, after the experimental results reported here, one may add that the front roughening effect is more pronounced for the highest ratio of pore to neck size. Effectively, the comparison of Figures 4a and b suggest that the imbibition in LOM presents a liquid-air interface broader than that of CLM, in correlation with a larger ratio of pore to neck size, according to Figures 1a and b, respectively.

Now one may come back to Figure 3 to interpret the reaction times and the final width of precipitation zones. First, it is considered that a certain degree of front broadening exists in CLM, which can be inferred after a close inspection of Figure 2c at t = 20s. Besides, it is reasonable to assume that the salt solution with the slowest infiltration rate (smaller ionic strength) develops the broadest front (largest w), also considering that the elapsed time to join the fluid front coming from the next droplet is relatively larger. In this scenario, the 1 M NaCl solution presents the narrowest front (smallest w), and when it meets the silver solution, the precipitation of AgCl forms a line along the boundary between annuli (Figure 3d). In the case of 0.1 M NaCl solution, the front is smoother, involving a preceding zone of unsaturated material. When this front meets that of the silver solution, both fronts are



**Figure 3.** Localized chemistry and controlled precipitation of AgCl. (a) Width of the precipitation zone as a function of time for different NaCl concentrations, as determined from optical micrographs. Representative images of the inner pattern arising in the reaction bands for each salt concentration: (b) 0.01, (c) 0.1, and (d) 1 M. In all cases, the left side of the image corresponds to  $AgNO_3 0.1 M$ . (e) EDS microanalysis showing the presence of both Ag and Cl in the reaction zone.

interpenetrated, and the reaction occurs throughout the zone with overlapped solutions, leading to a band of precipitated material rather than to a line (Figure 3c). Interestingly, the time required to observe a stable reaction band (around 160 s; Figure 3a) is on the order of the time required to interpenetrate the solution fronts at a distance around 240  $\mu$ m, taking into account the respective infiltration rates. The case of 0.01 M NaCl solution exactly follows the trend: it presents the widest reaction band (Figure 3b) as a consequence of a more severe front broadening during infiltration, which develops a wide unsaturated zone that will gradually overlap with that of the silver solution, taking more than 450 s.

A remarkable feature that we have not mentioned yet is the inner pattern of the reaction bands, which present well-defined sub-bands that run parallel each other along the fluid front (Figures 3b and c). This composition could arise from the oscillatory behavior that exhibits the infiltration—evaporation process in mesoporous films, which was recently reported.<sup>11</sup> Thus, the alternating precipitation of AgCl would be produced by the alternating supply of reactants to the reaction zone with a systematic displacement in the direction of infiltration up to



a

20µm



**Figure 4.** Early reaction. Optical microscopy images showing the chemical reaction produced in different film morphologies: (a) CLM, where precipitation occurs simultaneously with the joining of the visible border of annuli. (b) LOM, where precipitation takes place in a region of unconnected annuli (indicated by the arrow); reactants conceivably may have reached the reaction zone through the (optically invisible) unsaturated area that precedes the visible fluid border. In both cases, AgNO<sub>3</sub> 0.1 M (left) and NaCl 1 M (right) were used. (c) Drawing of the liquid volume fraction in the film as a function of distance from the drop. The visible border of the fluid front advances during infiltration, while the width of the transition zone (unsaturated) grows over time. The insets are pictorial representations of the mesoporous film in each region.

the point/time in which the system reaches a steady state. The resulting pattern is reminiscent of the periodic banding obtained by pH oscillations during biomorphic silica—carbonate crystallization.<sup>24</sup> Such oscillations have a chemical origin because a system of coupled reactions is involved. In our experiments, the underlying oscillations consist in a stepped advancement of the infiltrating fluid, which accordingly influences the precipitation reaction in the unsaturated front (see Figure 5).

It is worth adding that the reaction we are dealing with is practically instantaneous and immediately visible, which makes it possible to observe and discriminate the features described above. Nevertheless, in spite of these advantages, local precipitation may also introduce some changes in the hydrodynamic resistance of the porous matrix and partial clogging of the pore space, for example, it might influence the patterns observed in the reaction zone. Even though further experimentation is required to elucidate the origin of the complex shape of the reaction bands, at this point, it is fairly evident that the width of the reaction zone is proportional to



Figure 5. Stepped precipitation reaction. Schematic drawing of the precipitation zone width as a function of time according to the evolution of the intrinsic banding patterns observed through the microscope. Inset pictures are optical microscopy images illustrating the stepping behavior at the respective times. Scale bar =  $100 \ \mu m$ .

the width w of the unsaturated area that precedes the visible liquid front. In this sense, one may observe that performing localized reactions opens new possibilities to study these complex phenomena in mesoporous films. On the other hand, these preliminary investigations suggest that films exhibiting different porosity morphologies can be utilized to handle localized chemistry, which also points to the overall versatility and robustness of the method.

#### CONCLUSIONS

In summary, we report a new, highly simple nanofluidic method/platform, OPN, for achieving localized chemistry on surfaces by nanofluidically handling and mixing transported reagents. Although this promising outlook of OPN included only a precipitation reaction, it could be performed on a broad range of chemical and biological reactions and enables the confined crystallization of nanomaterials at precise locations on surfaces in a spatially ordered manner. Selective functionalization/storage of mesoporous films with metal nanoparticles,<sup>25</sup> enzymes,<sup>26</sup> DNA, and other molecules<sup>27</sup> could also make it possible to build platforms that offer pre-existing markers for specific detection or even distance-based quantitative measurements.<sup>28</sup> Finally, we are optimistic that as OPN matures, it will be used to perform confined scale biological studies, enable running of high throughput sensors, and even aid in discovering novel nanostructures based on controlled synthesis.

#### METHODS

**Film Synthesis.** The technique was based on evaporation induced self-assembly following well-established protocols.<sup>11,14,15</sup> Crack-free mesoporous titania films were produced by dip-coating of silicon substrates at a withdrawal rate of 3 mm s<sup>-1</sup> at a relative humidity (RH) of 30%. Molar ratios in the precursor sols were  $\text{TiCl}_4:\text{EtOH:H}_2\text{O:F127}$  = 1:40:10:0.005. After deposition, two types of porous morphologies were obtained according to the thermal treatment. In the case of films with CLM, samples were directly calcined in air at 450 °C for 10 min by a fast-firing process. Samples with LOM were aged at 50% RH for 24 h, heated for 2 h at 60 °C and 2 h at 130 °C, and finally calcined at 450 °C for 2 h with a ramp temperature of 1 °C/min.

**Film Characterization.** Water adsorption–desorption isotherms were determined at 298 K by EEP<sup>17</sup> using a SOPRA GESSA apparatus equipped with microspot optics. Film thickness and the real component of the refractive index were obtained by fitting the ellipsometric parameters  $\psi(\lambda)$  and  $\Delta(\lambda)$  in the 400–800 nm spectral range; the film refractive index was described according to a modified

Cauchy equation. Film porosity was evaluated by the WinElli 2 software (Sopra Inc.), which transforms the variation of n with  $P/P_0$  into filled pore volume using a three-medium BEMA treatment. Pore and neck size distributions were derived according to a Kelvin model. Electron microscopy images were obtained using a Zeiss LEO 982 Gemini field-emission electron microscope coupled to an X-ray microanalyzer, and transmission electron images were taken using a Philips CM200 electron microscope.

**OPN-Assisted Chemical Reactions.** Pairs of drops (5  $\mu$ L), one of silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>) 0.1 M and the other of sodium chloride (NaCl) solutions in different concentrations, were deposited onto the mesoporous films spaced 10 mm apart. Solution infiltration and mixing zones were followed using a Mitutuyo FS70 microscope at 23 °C and 46% RH. Images were recorded using a high-resolution digital camera.

#### ASSOCIATED CONTENT

#### **G** Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsami.7b03080.

Movie S1: Localized precipitation reaction in conduit-like mesostructure (AVI)

Movie S2: Localized precipitation reaction in locally ordered mesostructure (AVI)

Sample characterization by environmental ellipsometric porosimetry (PDF)

#### AUTHOR INFORMATION

#### **Corresponding Authors**

\*E-mail: cberli@santafe-conicet.gov.ar. \*E-mail: mbellino@cnea.gov.ar.

#### ORCID 0

Claudio L. A. Berli: 0000-0002-1321-6738 Martín G. Bellino: 0000-0002-6713-6688 Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ACKNOWLEDGMENTS

M.M. acknowledges the doctoral fellowship from CNEA, Argentina. This work was supported by CONICET (Grant PIP-0363), ANPCyT (Grants PICT-2015-1051 and PICT-2012-2969), and UNL (Grant CAI+D-78-5012011010010-0), Argentina.

#### REFERENCES

(1) Sparreboom, W. V.; Van Den Berg, A.; Eijkel, J. Principles and Applications of Nanofluidic Transport. *Nat. Nanotechnol.* 2009, 4, 713–720.

(2) Fu, J.; Schoch, R. B.; Stevens, A. L.; Tannenbaum, S. R.; Han, J. A Patterned Anisotropic Nanofluidic Sieving Structure for Continuous-flow Separation of DNA and Proteins. *Nat. Nanotechnol.* 2007, *2*, 121–128.

(3) Guan, W.; Fan, R.; Reed, M. A. Field-effect Reconfigurable Nanofluidic Ionic Diodes. *Nat. Commun.* 2011, 2, 506.

(4) Huh, D.; Mills, K.; Zhu, X.; Burns, M. A.; Thouless, M.; Takayama, S. Tuneable Elastomeric Nanochannels for Nanofluidic Manipulation. *Nat. Mater.* **200**7, *6*, 424–428.

(5) Koltonow, A. R.; Huang, J. Two-dimensional Nanofluidics. *Science* **2016**, *351*, 1395–1396.

(6) Miller, O. J.; Bernath, K.; Agresti, J. J.; Amitai, G.; Kelly, B. T.; Mastrobattista, E.; Taly, V.; Magdassi, S.; Tawfik, D. S.; Griffiths, A. D. Directed Evolution by In vitro Compartmentalization. *Nat. Methods* **2006**, *3*, 561–570.

(7) Kang, S.; Douglas, T. Some Enzymes Just Need a Space of Their Own. *Science* **2010**, 327, 42-43.

(8) Whitesides, G. M. The 'Right' Size in Nanobiotechnology. Nat. Biotechnol. 2003, 21, 1161–1165.

(9) Marre, S.; Jensen, K. F. Synthesis of Micro and Nanostructures in Microfluidic Systems. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1183–1202.

(10) Metzker, M. L. Sequencing Technologies - The Next Generation. *Nat. Rev. Genet.* **2010**, *11*, 31–46.

(11) Mercuri, M.; Pierpauli, K. A.; Bellino, M. G.; Berli, C. L. A. Complex Filling Dynamics in Mesoporous Thin Films. *Langmuir* **2017**, 33, 152–157.

(12) Ceratti, D. R.; Faustini, M.; Sinturel, C.; Vayer, M.; Dahirel, V.; Jardat, M.; Grosso, D. Critical Effect of Pore Characteristics on Capillary Infiltration in Mesoporous Films. *Nanoscale* **2015**, *7*, 5371– 5382.

(13) Berli, C. L. A.; Mercuri, M.; Bellino, M. G. Modeling the Abnormally Slow Infiltration Rate in Mesoporous Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 1731–1734.

(14) Soler-Illia, G.; Angelomé, P.; Fuertes, M.; Calvo, A.; Wolosiuk, A.; Zelcer, A.; Bellino, M.; Martínez, E. Mesoporous Hybrid and Nanocomposite Thin Films. A Sol–Gel Toolbox to Create Nanoconfined Systems with Localized Chemical Properties. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *57*, 299–312.

(15) Soler-Illia, G. J.; Angelomé, P. C.; Fuertes, M. C.; Grosso, D.; Boissiere, C. Critical Aspects in the Production of Periodically Ordered Mesoporous Titania Thin Films. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2549– 2566.

(16) Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579–585.

(17) Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21*, 12362–12371.

(18) Rad, M. N.; Shokri, N. Nonlinear Effects of Salt Concentrations on Evaporation from Porous Media. *Geophys. Res. Lett.* **2012**, *39*, L04403.

(19) Pitzer, K. S.; Peiper, J. C.; Busey, R. H. Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions. J. Phys. Chem. Ref. Data **1984**, 13, 1–102.

(20) Buldyrev, S. V.; Barabási, A.-L.; Caserta, F.; Havlin, S.; Stanley, H. E.; Vicsek, T. Anomalous Interface Roughening in Porous Media: Experiment and Model. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1992**, *45*, R8313.

(21) Dubé, M.; Rost, M.; Alava, M. Conserved Dynamics and Interface Roughening in Spontaneous Imbibition: A Critical Overview. *Eur. Phys. J. B* **2000**, *15*, 691–699.

(22) Gruener, S.; Sadjadi, Z.; Hermes, H. E.; Kityk, A. V.; Knorr, K.; Egelhaaf, S. U.; Rieger, H.; Huber, P. Anomalous Front Broadening During Spontaneous Imbibition in a Matrix with Elongated Pores. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 10245–10250.

(23) Gruener, S.; Hermes, H. E.; Schillinger, B.; Egelhaaf, S. U.; Huber, P. Capillary Rise Dynamics of Liquid Hydrocarbons in Mesoporous Silica as Explored by Gravimetry, Optical and Neutron imaging: Nano-Rheology and Determination of Pore Size Distributions from the Shape of Imbibition Fronts. *Colloids Surf., A* **2016**, 496, 13–27.

(24) Montalti, M.; Zhang, G.; Genovese, D.; Morales, J.; Kellermeier, M.; García-Ruiz, J. M. Local pH Oscillations Witness Autocatalytic Self-Organization of Biomorphic Nanostructures. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14427.

(25) Martínez, E. D.; Bellino, M. n. G.; Soler-Illia, G. J. Patterned Production of Silver–Mesoporous Titania Nanocomposite Thin Films Using Lithography-assisted Metal Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 746–749.

(26) Bellino, M. G.; Tropper, I.; Duran, H.; Regazzoni, A. E.; Soler-Illia, G. J. Polymerase-Functionalized Hierarchical Mesoporous Titania Thin Films: Towards a Nanoreactor Platform for DNA Amplification. *Small* **2010**, *6*, 1221–1225.

(27) Innocenzi, P.; Malfatti, L. Mesoporous Thin Films: Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 4198–4216.

(28) Tian, T.; Li, J.; Song, Y.; Zhou, L.; Zhu, Z.; Yang, C. J. Distancebased Microfluidic Quantitative Detection Methods for Point-of-Care Testing. *Lab Chip* **2016**, *16*, 1139–1151. Fluid Manipulation



# **Mesoporous Thin Films for Fluid Manipulation**

Magalí Mercuri, Claudio L. A. Berli,\* and Martín G. Bellino\*

The ability to control nanoflows is critical to design and fabricate ever more versatile nanosystems. Scientists are currently interested in finding ways to handle fluid dynamics inside nanoporous networks, not only to increase our knowledge of fluidic behavior but also to develop novel nanodevices that have potential utility in applications ranging from diagnostics to the production of high-value chemicals. Here, we demonstrate how fluid motion can be manipulated by controlling the coexisting infiltration and evaporation phenomena in mesoporous films. A versatile actuation approach through liquid-vapor dynamic modulation was developed by integrating mesoporous substrates with a thermoelectric cell. This actuation resulted in fast and reversible fluid displacements through the mesoporous matrix, which was achieved with relatively small temperature variations by controlled voltage inputs. The versatility of the strategy is demonstrated by tunable cycling of fluid imbibition and switched nanofluidic connection of liquids into the substrate. This novel nanoflow manipulator could be the basis for smart nanofluidic devices toward exciting applications in actuators, controlled pattern formations and release systems.

Active control of nanoflows presents substantial challenges in both scientific and engineering aspects.<sup>[1,2]</sup> Although applications of mesoporous thin films in technologies such as biocatalysis,<sup>[3]</sup> electrochemistry,<sup>[4]</sup> and optical sensing<sup>[5,6]</sup> have been reported, the emergent properties of these nanostructures to actuate fluid transport have not been explored yet. This work demonstrates how fluid motion can be manipulated by controlling the coexisting infiltration and evaporation phenomena in mesoporous substrates (2-50 nm pore size according to International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) definition<sup>[7]</sup>). A flexible actuation strategy was designed by integrating mesoporous thin films with a thermoelectric cell. The liquid-vapor interface was set in motion by changing substrate temperature, which is carried out by controlled voltage inputs. This joystick-like actuation resulted in fast and reversible displacements of the fluid through the mesoporous film, which

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under https://doi.org/10.1002/admi.201700970.

#### DOI: 10.1002/admi.201700970

Adv. Mater. Interfaces 2017, 1700970

was achieved with relatively small temperature variations. Besides, handling the fluid front from different reservoirs enables a switched nanofluidic connection of liquids into the substrate. This dynamic control over the movement of fluids at the micrometer scales is a first step toward exciting applications in actuators, micro/ nanodevices, and functional coatings.

The confined spaces of mesoporous oxide thin films (MOTF) are open both to large-area integration with matter and the miniaturization of materials and functional devices.<sup>[8,9]</sup> An additional relevant advantage of MOTF is the possibility to infiltrate fluids through the porous structure by exploiting capillary action. When sessile drops are deposited on mesoporous films, capillary infiltration quickly forms an annular region of wetted material.<sup>[10,11]</sup> Annuli have a steady width, which results from the balance between capillary infiltration and liquid evapora-

tion, as described by a simple transport model.<sup>[10]</sup> Thus, for a given temperature, the advancement of liquid-vapor interface into the porous matrix is arrested at a defined position. Taking into account the temperature dependence of model parameters (evaporation rate, fluid density, viscosity, and surface tension)<sup>[10]</sup> one may readily predict the annulus width variation with temperature. On the base of these calculations, we designed a strategy to manipulate fluid transport, and experimentally prove it, as described next. In fact, we developed a novel electrically actuated nanofluidic-transport system, which can easily trigger the displacement of liquid-vapor interface in a targeted area of MOTF by imposing a locally controlled temperature field. Our designed approach is based on the dynamics of liquid-vapor interface in nanosystems<sup>[12,13]</sup> and provides a starting point for the exploration of smart fluid delivery systems as a versatile tool for a new scenario in nanomaterial applications, for instance in switched nanochemistry devices. An additional advantage is the "open-pit" nanofluidic nature of the strategy,[14] which obviates the usually costly steps of sealing and tubing in the fabrication of microdevices. It is worth noting that works dealing with the manipulation of small flows on mesoporous materials are just starting to emerge in the literature. Notable examples are actuation of the capillary imbibition through the electrical control of the solid-liquid interfacial tension in nanoporous gold<sup>[15]</sup> and the light-induced manipulation of droplets on nanostructured titania surfaces.<sup>[16]</sup> In advantage to these methods, our technique does not require electrolyte solutions or surface pretreatment with photoresponsive additives because fluid handling is achieved by altering the natural phenomenon of surface

M. Mercuri, Dr. M. G. Bellino Comisión Nacional de Energía Atómica Av. Gral. Paz 1499, San Martín B1650KNA, Argentina E-mail: mbellino@cnea.gov.ar Dr. C. L. A. Berli INTEC (Universidad Nacional del Litoral-CONICET) Predio CCT CONICET Santa Fe RN 168, 3000 Santa Fe, Argentina E-mail: cberli@santafe-conicet.gov.ar The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article

**ADVANCED** SCIENCE NEWS \_

www.advancedsciencenews.com



**Figure 1.** Thermoelectrical control of fluid movement. a) Scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) images of aligned pores domains in the MOTF, showing the typical conduit-like mesostructure. The inset in the SEM image shows a profile cut. b) Schematic illustration of the experimental setup and procedures for manipulating fluids into mesoporous films by controlling substrate temperature with a thermoelectric cell. c) Displacement of the fluid front from its initial position as a function of time. Voltage varied from 0 to 2 V and return to 0 V in steps of 0.07 V s<sup>-1</sup>. The direction of motion is the same as the voltage direction. The dotted line is only a guide to the eye. Inset: Optical images where the fluid is moving along the mesoprous flue by thermoelectric actuation. The left-right and medium images represent the fluid front at 0 and 2 V, respectively. Sample temperature for steady states and greatest increase of wetted region are shown in the respective inserted images. Scale bars = 50  $\mu$ m.

evaporation. For this purpose here we control the mesoporous film temperature by means of a Peltier cell; nevertheless one might also employ an infrared laser to locally change the surface temperature, thus expanding the versatility of the proposal.

The combination of sol–gel synthesis<sup>[17]</sup> and template selfassembly was used to build uniform titania films with highly porous structure (**Figure 1**a) on a silicon wafer.<sup>[9,10]</sup> Films were 180 nm thick, 50% porous and presented pore and neck sizes of 6 and 4.1 nm, respectively, as measured by environmental ellipsometric porosimetry (EEP, Figure S1, Supporting Information). In ambient conditions, the silicon substrate was

brought in contact with a thermoelectrical device (Peltier cell, see Figure 1b), which creates a temperature difference when a voltage is applied.<sup>[18]</sup> This allows us to tune the temperature field applied directly to the mesoporous film. In this way, the balance between capillary filling from the liquid drop and mass loss due to evaporation to the environment can be shifted to different levels, and the overall result is that the liquid-vapor interface position can be electrically actuated. The ability to use voltage control for motion of fluid-front in an MOTF is illustrated in Figure 1c. Starting from a steady annulus at 24.3 °C, the fluid-front gradually moves straight ahead after a linear voltage change is applied (0-2 V—cooling from 24.3 to 22.8 °C), as illustrated by optical microscopy (Figure 1c and Movie S1, Supporting Information). This decrease in the local temperature (from the room temperature value in our laboratory) weakens the liquid evaporation rate, and capillary filling drives an advancement of the fluid front. It is worth to remember here that evaporation rate is proportional to the wetted surface, while the infiltration rate is inversely proportional to the fluid-front distance.<sup>[10]</sup> Thus, after a temperature variation, a new balance is established at a different fluid-front position. The wetted region can be clearly seen because it produces a refractive index contrast in relation to the dry zone (see Figure S1, Supporting Information, and also refs. <sup>[10]</sup> and <sup>[14]</sup> for discussions on fluidfront roughening).

www.advmatinterfaces.de

For a given temperature and relative humidity (*RH*), the annulus reaches a steady state width as capillary infiltration and evaporation counterbalance.<sup>[10]</sup> The evaporation rate (mass loss per unit surface area) can be expressed as  $m_{\rm ev} = D_{\rm v}({\rm d}\rho/{\rm d}z)_{\rm s}$ , where  $D_{\rm v}$  is the vapor diffusion coefficient,  $\rho$  is the vapor density, and z is the coordinate normal to the film–air interface. By using Dalton law, the above expression can be rewritten in terms of the vapor pressure:  $m_{\rm ev} \sim ({\rm d}p/{\rm d}z)_{\rm s}$ . The air in direct contact with the film surface is saturated in vapor, p is the saturated vapor pressure  $p_{\rm sat}$ , which strongly depends on temperature. Assuming that the diffusive vapor transport takes place through a boundary layer of thickness  $\delta$ , where the p(z) decreases from  $p_{\rm sat}$  to the ambient vapor pressure  $p_{\rm sat}(1 - \text{RH})/\delta$ .

In normal conditions, evaporation causes a heat flux from the evaporative surface toward the environment, which produces a rapid cooling. The surface temperature ( $T_s$ ) decreases, so does the evaporation rate, and when  $T_s$  reaches the wet-bulb temperature, the system equilibrates (all the heat is consumed to evaporate water). When the Peltier cell is activated, heat extraction suddenly diminishes temperature  $T_s$ , hence  $p_{sat}$ , and consequently  $m_{ev}$ . This effect produces an imbalance between water loss and infiltration rate, and the fluid front advances up to a new steady state position, as it is clearly seen in the experiments. It should be noted however that the growing of the annulus width observed in practice is larger than the one predicted for the variations of  $m_{ev}(T)$  alone, according to the model reported in ref. [10]. We later discuss the nature of the unexpectedly large displacement of the fluid front.

Furthermore, to realize the reversible regulation of nanoflow, we investigated the switchback control of the movements in the mesoporous network. The direction of the fluid-front's movement is easily controlled using this voltage switchback feature (2–0 V—heating from 22.8 to 24.2 °C) in a similar manner to



that of an electric train (Figure 1c and Movie S1, Supporting Information). In other words, increase in voltage led to a lower temperature, and then a diminution of the liquid evaporation. As a result, the wetted zone incremented from their original position. Upon voltage decreasing, temperature increased, hence the fluid evaporation, and the fluid-front returned to their original state. Therefore, by electrically adjusting the temperature level using the Peltier cell (and thus regulating the degree of evaporation rate), we can control the fluid-front position of the infiltration at will by small temperature variations. Occasionally, the fluid moves in a stepwise fashion, such as the translational motion shown in Movie S1 in the Supporting Information. Such stepwise motion suggests that the fluid must eventually overcome a series of periodic barriers. This effect is surely related to the oscillating behavior that eventually presents the fluid front in these systems, as recently reported.<sup>[10]</sup> In addition, the effective motion that we obtain from our voltage/temperature-responsive method contains an inertial contribution from the response time of this coupled system. Even if the procedure has not been yet fully optimized, and several technical improvements can be made, the above results indicate that thermally driven nanoflow can be electrically actuated in an MOTF.

We additional examined the ability of the presented strategy to withstand several cycles of forward and backward movements. In **Figure 2**, we present the response to a cycled voltage input, which demonstrates the capability of the infiltration zone to change between stationary and activated states while maintaining their nanofluidic integrity. As can be seen in the figure, this fluid motion sequence is repeatable over five cycles. The possibility to perform additional cycles is only limited by the drop evaporation. The thermal actuator exhibited fluid-wave translation from an alternating triangular waveform voltage input. Movie S2 in the Supporting Information depicts the cycling process accelerated by a factor about 5. This cycling sequence is according to voltage input described in the caption of Figure 2.

We further capitalized on this new active actuation of the fluid by expanding their capabilities to switch the fluidic connection between a pair of droplet. Wetted areas nucleate from the two droplet-landmarks and grow via increase voltage (0-1 V). Liquids are transported through the mesoporous network up to the point in which the annulus borders meet, forming a connection between fluids, as shown in Figure 3. Movie S3 in the Supporting Information depicts the switched process accelerated by a factor 5. When the potential was inverted (1–0 V), the annulus borders moved back, in other words, the connection was switched off (see Figure 3 and Movie S3, Supporting Information). Note that profiles of color intensity across droplets (Figure 3a) provide a visual analogy for determining the switched communication into the mesoporous films. Figure 3b remarks how on/off connections formed between isolated pairs of droplet-seeds. This controlled on/off communication approach could be a route to the development of nanofluidic logic circuits and time-regulated chemical reactions on mesoporous films.

In summary, here we communicate the development of a novel method to manipulate nanoflow: a thermally driven transport into mesoporous films that is actuated by the





**Figure 2.** Cycling of the fluid motion into the mesoporous network. Distance in response to a triangular voltage input. Five cycles of forward and backward displacements were realized. Cycles were initiated in the steady state and for each active change 0-2 V (0.015 Hz) were applied. The schematization of the cycled actuation process is shown above the graphic. The dashed line is a guide to the eye.

application of voltage. The mesoporous film temperature can be locally controlled and, thereby, the infiltration–evaporation competition can be tuned. This allows one to accurately handle liquid infiltration as it were produced by a clever capillary pump.

The unexpectedly large displacement of the fluid front may be understood by taking into consideration the condensation phenomenon. The wet annulus creates a microclimate of increased vapor concentration over the film surface, as well as in the close vicinity ahead of the fluid front. It is worth to remember here that mesoporous films are very effective in capturing vapor, as nanopores strongly decreases the vapor pressure *p* required for condensation, in relation to a uniform solid surface. According to Kelvin equation, condensation will proceed if  $p > p_{sat} \exp(-p_c V_m/RT)$ , where *R* is the gas constant,  $V_m$ is molar volume of the liquid, and  $p_c$  is the capillary pressure, which is inversely proportional to the pore size. It is readily seen that decreasing temperature T favors vapor condensation near the fluid front, as the right-hand side of the above inequation decreases. Therefore, decreasing temperature by means of the Peltier cell produces a displacement of the fluid front by a twofold effect: a uniform decrease of evaporation rate and an increase of condensation in the close vicinity of the annulus border, where a saturated microclimate zone develops. Evaporation rate is the controlling mechanism for the annulus width, but the induction of vapor condensation ahead of the fluid front would be inherently associated.

This methodology is fully compatible with the techniques and substrates used in the sensor, microfluidic, and microelectronics industry, opening a path to manipulate ultrasmall







**Figure 3.** Switched nanofluidic connection between droplet-landmarks. a) Time-lapse sequence of line profiles of color intensity across two droplets (interdroplet distance = 1 mm) showing the initial stage, the nanofluidic connection between the annuli, and the switched off connection. White color corresponds to the dry film and yellow color corresponds to a wetted region. b) Normalized color intensity versus time for the middle interdroplet point. Nanofluidic connection occurs when the middle point between drops turns yellow. Inset pictures are optical microscopy images illustrating the switched on/off connection at the respective times. The dashed lines and X points correspond to the places where color profiles a) and middle point intensity b) were measured, respectively. Scale bars =  $50 \,\mu$ m.

amounts of liquid in novel nanodevices. Alternative voltage/ temperature conversion strategies according to the need may be used for an additional improvement in the versatility of the method.<sup>[19,20]</sup> Therefore, it may be concluded that the designed principle as well as the demonstrated nanoflow manipulator, could be the basis for new functional coating and smart nanofluidic devices intended for a variety of applications, including actuators, controlled pattern formation, and release systems. More complex applications might include confining genetic material and performing biochemical reactions or parallel drug or toxin screening. Furthermore, precise and localized heaters can be readily integrated to microfluidic platforms nowadays.<sup>[21]</sup> which ensures the potential implementation of the proposed technology.

#### **Experimental Section**

Film Synthesis and Characterization: Mesoporous thin films were produced by evaporation-induced self-assembly.<sup>[8,9]</sup> For this purpose,  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  silicon substrates were dip coated at 20% RH and 3 mm s<sup>-1</sup> withdrawal rate. TiCl4 was used as the inorganic precursor, and Pluronics F127 ((EO)106(PO)70(EO)106, where EO and PO represent ethylene oxide and propylene oxide blocks, respectively), was selected as the polymeric template. The titania precursor solution was composed of TiCl<sub>4</sub>:EtOH:H<sub>2</sub>O:F127 with a molar ratio of 1:40:5:0.005. After deposition, samples were calcined in air at 450  $^\circ C$  for 10 min by a fastfiring process in order to remove the template. Film thickness, volume, and pore size distribution values were obtained from EEP (SOPRA GES5A). Film porosity was obtained by the WinElli 2 software (Sopra Inc.) and pore sizes distributions were derived according to a Kelvin model. SEM images were taken with a Zeiss Leo 982 Gemini electron microscope using the secondary-electron mode and an in-lens detector to improve resolution. TEM images were obtained using a Phillips CM 200 electron microscope.

Thermally Driven Fluid Actuation Experiments: In order to thermoelectrically manipulate the fluids into the mesoporus films, the silicon substrate was brought into contact with a thermoelectric cell (SF-COM-10080, Sparkfun Electronics) connected to an I-V Source Measure Unit (SMU) Keithley 2612A. Temperature values were acquired with a Pt100 Resistance Temperature Detector in contact with the sample. All experiments were carried out by placing drops of water (2 µL) on the mesoporous film. Fluid motion was followed using a Mitutoyo FS70 microscope and movies were recorded by a high resolution digital camera (Pixelink, resolution: 2592 × 1944 pixels) Intensity color profiles were plotted with a software for images analysis (ImageJ), drawing a straight line between both landmarks. The normalized color intensity is given by:  $I_n = (I_{max} - I)/(I_{max} - I_{min})$ , where  $I_{max}$  and  $I_{min}$  are the maximum and minimum color intensity, respectively. The reported distances correspond to an average of three measurements.

#### **Supporting Information**

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

#### Acknowledgements

M.M. acknowledges the doctoral fellowship from Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Argentina. The authors thank Andrés Di Donato for his collaboration in the setup of the thermoelectric cell. This work was supported by CONICET (PIP- 0363) and ANPCyT (PICT-2015-1051 and PICT-2016-1781), Argentina.

#### **Conflict of Interest**

The authors declare no conflict of interest.

SCIENCE NEWS

www.advancedsciencenews.com

#### **Keywords**

fluid manipulation, mesoporous materials, nanofluidics, thin films

Received: August 8, 2017 Revised: September 19, 2017 Published online:

- [1] W. Sparreboom, A. van der Berg, J. C. T. Eijkel, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 713.
- [2] L. Bocquet, P. Tabeling, Lab Chip 2014, 14, 3143.
- [3] M. G. Bellino, I. Tropper, H. Duran, A. E. Regazzoni, G. J. A. A. Soler-Illia, Small 2010, 6, 1221.
- [4] T. Brezesinski, J. Wang, J. Polleux, B. Dunn, S. H. Tolbert, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1802.
- [5] R. M. Gazoni, M. G. Bellino, M. C. Fuertes, G. Giménez, G. J. A. A. Soler-Illia, M. L. M. Ricci, J. Mater. Chem. C 2017, 5, 3445.
- [6] N. Hidalgo, M. E. Calvo, M. G. Bellino, G. J. A. A. Soler-Illia, H. Míguez, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 2534.
- [7] B. Naik, N. N. Ghosh, Recent Pat. Nanotechnol. 2009, 3, 213.
- [8] P. Innocenzi, L. Malfatti, Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 4198.



- [9] G. Soler-Illia, P. Angelomé, M. Fuertes, A. Calvo, A. Wolosiuk, A. Zelcer, M. Bellino, E. Martínez, J. Sol–Gel Sci. Technol. 2011, 57, 299.
- [10] M. Mercuri, K. A. Pierpauli, M. G. Bellino, C. L. Berli, *Langmuir* 2016, 33, 152.
- [11] D. R. Ceratti, M. Faustini, C. Sinturel, M. Vayer, V. Dahirel, M. Jardat, D. Grosso, *Nanoscale* **2015**, *7*, 5371.
- [12] J. Lee, T. Laoui, R. Karnik, Nat. Nanotechnol. 2014, 9, 317.
- [13] P. Huber, J. Phys.: Condens. Matter 2015, 27, 103102.
- [14] M. Mercuri, K. A. Pierpauli, C. L. Berli, M. G. Bellino, ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 16679.
- [15] Y. Xue, J. Markmann, H. Duan, J. Weissmüller, P. Huber, Nat. Commun. 2014, 5, 4237.
- [16] G. Kwon, D. Panchanathan, S. R. Mahmoudi, M. A. Gondal, G. H. McKinley, K. K. Varanasi, *Nat. Commun.* 2017, *8*, 14968.
- [17] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, UK 2013.
- [18] F. J. DiSalvo, Science 1999, 285, 703.
- [19] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'quinn, Nature 2001, 413, 597.
- [20] T. Harman, P. Taylor, M. Walsh, B. LaForge, Science 2002, 297, 2229.
- [21] M. M. Hamedi, A. Ainla, F. Güder, D. C. Christodouleas, M. T. Fernández-Abedul, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* 2016, *28*, 5054.

# **RSC Advances**

# PAPER

Check for updates

Cite this: RSC Adv., 2018, 8, 6414

Received 27th December 2017 Accepted 31st January 2018

DOI: 10.1039/c7ra13691a

rsc.li/rsc-advances

## Introduction

Spontaneous imbibition enables the propelling of flows because of the preponderance of capillarity at small length scales.1 One challenge in flow dominance is the design of imbibition to attain total control of the arrangement of fluids. Such fluidic transport attracts interest from the fields of fundamental research, medicine, and biotechnology. Currently there is increasing activity in developing microfluidic paperbased devices,<sup>2,3</sup> where passive pumping represents a practical advantage added to its extraordinarily low cost and compatibility with most (bio)chemical reactions. Paper-based microfluidics provides access to functional modules with overall or repeat unit dimensions ranging from tens of microns to centimeters.<sup>4</sup> On the other hand, mesoporous films exhibit arrested fluid imbibition due to the balance between capillary filling and surface evaporation to the environment.5 This effect allows one the implementation of mesoporous film-based nanofluidics, which offers the possibility to manipulate ultrasmall amounts of liquid,<sup>6</sup> and also serves as hubs for forming high-localized reactions.7 An additional advantage of this strategy is that the usually costly steps of sealing and tubing can be obviated in the fabrication of nanodevices. With the idea in mind to generate addressable nano-imbibition with increasing patterns of complexity and controlled reagents delivery, we have used

# Configurable 2D nano-flows in mesoporous films using paper patches<sup>†</sup>

M. Mercuri,<sup>a</sup> R. Gimenez,<sup>a</sup> C. L. A. Berli<sup>®\*b</sup> and M. G. Bellino<sup>®\*a</sup>

Designing and controlling spontaneous imbibition is becoming a key requirement for advanced devices, presenting a substantial scientific and engineering challenge. Here we describe an approach that allows directional imbibition into designed geometries. A set of custom domains based on paper microfluidics mold nano-imbibition in user-defined shapes such as curvatures, corners, and vertices into mesoporous thin films; enabling localized chemical reactions with programmable designs. The method also achieves nano-size filtration, allows the generation and delivery of reagent gradients in a nanofluidic fashion, and it can be used as a reactor for the synthesis of patterned metallic nanoparticle arrays. By using this easy-to-build hybrid platform, users can create functional nanofluidic domains in custom geometries and perform spatially shaped chemistry. The ability to integrate mesoporous nanofluidic generation and paper-based microfluidics has made the hybrid system an exciting candidate for versatile nanoflow applications.

mesoporous film based functionalities into designed paperbased scaffolds. In this study, we have achieved reliable design of the two dimensional imbibition of mesoporous films with programmed control over their geometry. The capabilities of this method are demonstrated by implementing chemical reactions in shaped fluidic domains, including nano-optical structure synthesis; attaining hierarchical selectivity in micro/ nano filtration; and generating chemical gradients and subsequently unloading reagents to achieve preprogrammed reactions. Therefore, these on-demand imbibitions behave as smart nano-flows which provide a well-founded starting point for the exploration of more sophisticated chemical and biomedical applications.

### Results and discussion

#### Shaped nanofluidic domains

Controlling the spatial arrangement of spontaneous infiltration in nanoporous systems is a central goal for versatile devices. We then reimagined the open pit design principle<sup>7</sup> from paperbased microfluidics. Instead of using sessile drops as reservoirs, now our approach uses imbibed papers. In this method, a paper with arbitrary shape assumes the role of a reservoir that is cut into a user-defined arrangement (sketched in Fig. 1). We explored the possibility of creating custom curvatures, corners, and vertices, in order to copy these forms into the fluid front of the liquid that infiltrates the underlying material. Our devices are based on a mesoporous oxide film grown on silicon or glass substrates using F-127 as a surfactant template, by combining sol–gel chemistry and evaporation-induced self-assembly.<sup>5,8</sup> Fig. S1 in ESI<sup>†</sup> shows typical SEM and TEM images of the



View Article Online

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica, CONICET, Departamento de Micro y Nanotecnología, Av. Gral. Paz 1499, 1650, Argentina. E-mail: mbellino@cnea.gov.ar <sup>b</sup>INTEC (Universidad Nacional del Litoral-CONICET) Predio CCT CONICET Santa Fe, RN 168, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: cberli@santafe-conicet.gov.ar

<sup>†</sup> Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details and additional figures. See DOI: 10.1039/c7ra13691a



Fig. 1 Concept for constructing nano-imbibition shapes (a) picture showing the hybrid paper-mesoporous system. The inset on the right reveals a scanning electron micrograph (SEM) of the mesoporous film composed of an array of nanopores. (b) Schematic illustration of the hybrid-system concept.



**Fig. 2** Microscopy study of the nanofluidic front design. Images show the imbibition front that replicate characteristic shapes from the cut paper in mesoporous titania films. (a) a 180° front, (b) a triangle and (c) an open concavity.

mesoporous silica and titania films used in this work, where the nanopores can be clearly observed.

We then placed a series of paper shapes, a 180° straight front, an open concavity and a triangle on the surface of mesoporous films. When a drop is deposited on the paper the liquid from the paper reservoir enters the porous substrate and builds a halo at its periphery. This halo nucleates and grows via capillarity at their free boundaries which infiltrate into the nanoporous film. Imaging on each preformed paper corroborated the successful imbibition with the designed shape (see Fig. 2). The wetted region can be clearly seen because it produces a refractive index contrast in relation to the dry zone.5 The flat paper limits were more reproduced than the corners, as expected because of the paper adhesion constraint in the vertices. Together, the different shapes in Fig. 2 constitute a set of design motifs that could be combined to create larger, more complex patterns. It is worth mentioning that the hybrid system is modular and scalable, and can therefore be extended from the micrometers to centimeter scale according to the surface/ area of the cut paper.

#### Size-exclusion capabilities

In order to take advantage of the size-exclusion properties of the nanopores of our hybrid fluidic platform, we incubated a 5 mm in diameter paper-reservoir deposited on a silica mesoporous film with a mixture comprising an  $AgNO_3$  solution and iron oxide nanoparticles (nanocrystalline magnetite,  $Fe_3O_4$  with an average size of 10 nm; leading to a narrow nanocluster size



**Fig. 3** Mesoporous infiltration as selective functional membrane (a) image of mesoporous silica film after filtration process. EDS microanalysis showing the different chemical entities present in the capillary infiltrated mesoporous film regions (halo) and paper zone. Dashed circle corresponds to the zone where the paper was placed. (b) Schematic depiction of the size selective filtration processes taking place in the hybrid assembly.

distribution in aqueous solution of ca. 35 nm. See ESI† for more details).9 After mesoporous infiltration the paper was removed and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) was used to quantitatively measure the presence of Ag and Fe in the different zones. The EDS data obtained from the paper and mesoporous zones revealed the presence of both Fe and Ag along the paper region and only Ag ions in the infiltrated mesoporous outside the paper zone (see Fig. 3). It is evident that the paper released all two species while the mesoporous film avoids the transport of the magnetite nanoparticles and enables the diffusion of Ag ions into the film, indicating that the system can filter as designed. The relatively large Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoclusters are excluded from the small pore silica which however can act as a host layer for smaller entities such as Ag ions. This example illustrates that the synergic properties of paper-based microfluidics integrated with a mesoporous film solve the challenge of simultaneously achieving size selectivity and tuned nanoflow. With the wealth of mesoporous structures developed is possible to design the selectivity of these hybrid systems by varying the pore dimensions in the mesoporous film.

#### Molded chemistry

We further capitalized on this new hybrid system by expanding their capabilities to form localized reactions with programmable geometries. We then tested the possibility to localize a chemical reaction with user-desired shapes starting from custom shaped cut papers with a separating gap between them. To this end, we used the well-known  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$  reaction by depositing microliter drops of 1 M sodium chloride (NaCl) and 0.1 M silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>) on both paper strips, respectively.<sup>7</sup> Fig. 4 shows the proper localization of silver chloride



Fig. 4 Molded chemistry assisted by hybrid paper-mesoporous system. (a) Picture of two papers reservoirs imbibed of NaCl (top) and AgNO<sub>3</sub> (down) solutions in a mesoporous titania film on a silicon substrate exhibiting the molded AgCl line arising from paper cut. (b) Picture of two papers reservoirs imbibed of HAuCl<sub>4</sub> (down) and NaBH<sub>4</sub> (top) solutions in a mesoporous titania film on a glass substrate presenting the molded precipitation of Au nanoparticles. Insets: microscopy image of the localized Au nano-precipitation (upper frame) and ultraviolet-visible spectrum collected from gold nanoparticles (lower frame).

(AgCl) precipitation through the nanocapillary communication of the different paper-reservoirs, and more importantly demonstrating the capability of the hybrid method for molding chemical reactions at the nanofluidic connection. The large distances over which these shaped reactions extend demonstrate the overall robustness of this hybrid method. Although the method was designed to generate pointed structures formed by chemical reaction at the time of contact, we expected to (and finally did) observe an extended rounded precipitation shape because of the front roughening effect that takes place during spontaneous imbibition in porous media.7 Taking advantage of the latent properties described above for "drawing" with metallic nanoparticles, we used the process for transferring geometrical contours on a cut paper into gold nanoparticle arrays. Optical images in Fig. 4b display the creation of nanostructured gold patterns with arbitrary shape via salt reduction by depositing microliter drops of 0.1 M tetrachloroauric  $(HAuCl_4)$  at pH = 4, and 1 M sodium borohydride  $(NaBH_4)$  in each paper reservoir, respectively. The characteristic ultravioletvisible spectrum (surface plasmon resonance) evidences that the precipitate is an extended nanoassembly of Au nanoparticles (see inset in Fig. 4b).<sup>10</sup>

Further, these reaction structures also form well-defined substructures that run parallel each other. This capability will allow for applications that require a precise spatial location of metallic nanospecies such as in advanced catalysis, nanoelectronic circuits, chemical and biological sensor devices, optical switches, *etc.*<sup>11</sup> Additional investigation of the substructuration mechanism will prove useful in the development of this method for patterning complex opto-electronic nanostructures.

#### Nanofluidic gradient-actuated reactions

Finally, in order to test the utility of the hybrid method for controlling the concentration of solutes across the mesoporous membrane, we conducted a pH gradient experiment by introducing a paper-based gradient generator. The simple format of a uniform strip with Y-shaped inlet ports was employed.12 Besides, here the system was laminated to avoid evaporation, leaving both ends (inlet ports and gradient exit) open to the atmosphere. Pure water and NaOH 1 M solution are added to each one of the inlet arms. The capillary-driven co-flow of solutions along the strip enables the dispersion of OH ions from the concentrated stream to the other, leading to a linear gradient that ranges from 7 to 14 at the strip end, perpendicular to the flow direction. This strip end was in contact with the mesoporous film, as shown in Fig. 5 (left panel). The use of such basic solutions to precipitate oxides is a long-standing practice in the field of material science.13 It should be mentioned that oxide precipitation in metal salt solutions is produced in high pH conditions. Here, we adapted this method to test a localized gradient in pH into mesoporous film. We then performed the well-known 2 AgNO<sub>3</sub>(aq) + 2 NaOH(aq)  $\rightarrow$  Ag<sub>2</sub>O(s) + 2 NaNO<sub>3</sub>(aq) +  $H_2O(l)$  reaction and analyzed the response of the



Fig. 5 Nanofluidic gradient-actuated reactions. Photographs of a classical paper based gradient generator imbibed of water and NaOH solutions faced with a paper imbibed of  $AgNO_3$  solution on a mesoporous titania film exhibiting the localized precipitation in concordance with pH gradient. The inset optical microscopy images show blow-ups in the different pH zones.

precipitation signal to formation of the pH gradient by the paper system. In fact, this precipitation was actuated by imposing a pH gradient along the nanofluidic contact interface. As expected, this assay produced a precipitation reaction within the interface only in the high pH areas (see Fig. 5). The analysis of optical microscopy images makes evident that precipitation depends on the concentrations of OH<sup>-</sup> in the nanopores, which has been regulated by using the paper-based pH gradient. These observations confirmed the proper graduation of OH<sup>-</sup> through the nanopores, thus demonstrating the utility of the hybrid method for producing space-selective solute concentration into the infiltrated fluid. Paper-based generation of concentration gradients could be used to direct the movement of cells<sup>14</sup> on the mesoporous substrates<sup>15</sup> or used for drug delivery by nanodispensers for dose testing.

## Conclusion

We successfully developed a versatile multiscale fluidhandling strategy based on nanopores-paper-scissors. Together the results here presented demonstrate that a hybrid platform of paper/mesoporous film is able to mold fluid transport and chemical reaction shapes with synergistic features such as size selectivity and the capability of creating gradients, even if the procedure has not been yet fully optimized. Although several types of nano-hybrid paper devices have been described, the most significant difference with our proposal is that they are mostly obtained by modification of paper substrate, which demonstrates the high simplicity of the strategy here presented. We created a diversity of fluid-fronts in the spontaneous mesoporous film imbibition by designing custom paper shapes only using a cutter, and by means of these hybrid structures, we designed nano-size filtration and user-defined shapes for chemical reactions. Our approach for creating paper/mesoporous film hybrid devices affords attractive capabilities with respect to positioning target features in custom nanostructured frameworks, and offers the additional advantage that all structural components are inexpensive.

Apart from the possibility for scalable mass production and the straightforward of exploiting nanopore functionalization<sup>16-19</sup> and confinement,<sup>20,21</sup> our method could therefore enable novel applications that so far have not been amenable to current methods in paper-based microfluidic. This heterogeneously integrated approach provide indeed synergetic functionalities to systems that could be important in various fields of application, including not only those suggested by the systems reported here but also others such as devices with integrated electronics,22 chemical and biological sensor systems that incorporate unusual nanomaterials with conventional paper based microfluidics, and photonic and optofluidic porous silicon structures.<sup>23</sup> Furthermore, the compatibility of this approach with nano-optical detection from synthesis of metallic nanoparticles in arbitrary patterns may create additional opportunities for devices that have unusual form factors as key features.24

## Experimental

#### Mesoporous thin films synthesis and characterization

Crack-free mesoporous titania and silica films were synthetized using sol-gel technology and evaporation-induced selfassembly technique. For this purpose, Pluronic F127 was used as the polymeric template. Titania films were dip coated at 3 mm  $\ensuremath{\mathrm{s}^{-1}}$  on silicon and glass substrates at 20% relative humidity, while silica films were deposited on silicon at 1.5 mm s<sup>-1</sup> withdrawal rate. Precursor solution for titania films was composed of TiCl<sub>4</sub>: EtOH: H<sub>2</sub>O: F127 with a molar ratio of 1:40:5:0.005 and the initial solution for silica films was the mixture TEOS: EtOH: H2O: F127 with a molar ratio of 1:40:5:0.04. After deposition, samples were calcined in air at 450 °C for 10 min by a fast-firing process in order to remove the template. Samples were characterized with a Zeiss Leo 982 Gemini Scanning Electron Microscope (SEM) coupled to an Xray microanalyzer and using a Phillips CM 200 Transmission Electron Microscope (TEM).

#### Hybrid paper-mesoporous film system

Hybrid system was built with mesoporous titania and/or silica films and Whatman No. 1 filter paper used as received. Paper strips with different geometries were shaped using a drawing cutter and directly deposited on the surface of the mesoporous film. Molded chemical reactions for AgCl precipitation were performed using paper reservoirs imbibed of 20 µl of silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>) 0.1 M and 20 µl of sodium chloride (NaCl) 1 M, spaced 5 mm apart. In case of Au nanoparticles precipitation, 10  $\mu l$  of tetrachloroauric (HAuCl\_4) 0.1 M at pH 4 and 20  $\mu l$  of sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) 1 M were used. UV-visible spectrum was obtained using a UV-1800 Shimadzu Spectrophotometer. Precipitation zone in microscope areas and the studies of the imbibition fronts were followed by a Mitutoyo FS70 microscope. Images were recorded using a high-resolution digital camera. Nanofluidic gradient-actuated reactions were carried on using a uniform strip with Y-shaped inlet ports. In this case, the paper was laminated to avoid evaporation, leaving both inlets and the gradient outlet open to atmosphere. To generate the pH gradient on the paper strip: 30 µl of NaOH 1 M and 30 µl of deionized water were added to each inlet arms. Then the system was brought in contact to the mesoporous film and faced to a paper reservoir containing 10 µl of AgNO3 0.1 M at pH 9. Gradient precipitation reaction was observed under the Mitutoyo FS70 microscope.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors thank Dr Raúl Urteaga for his valued assistance to set up the paper-based gradient generator. We thank Dr S. Municoy for assistance with nanoparticle synthesis. M. M and R. G. acknowledge their doctoral fellowships from CNEA and CONICET, Argentina, respectively. This work was supported by CONICET (PIP-0363) and ANPCyT (PICT-2015-1051 and PICT-2016-1781), Argentina.

## Notes and references

- 1 W. V. Sparreboom, A. Van Den Berg and J. Eijkel, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4, 713–720.
- 2 A. K. Yetisen, M. S. Akram and C. R. Lowe, *Lab Chip*, 2013, **13**, 2210–2251.
- 3 D. M. Cate, J. A. Adkins, J. Mettakoonpitak and C. S. Henry, *Anal. Chem.*, 2014, **87**, 19–41.
- 4 E. Elizalde, R. Urteaga and C. L. Berli, *Lab Chip*, 2015, **15**, 2173–2180.
- 5 M. Mercuri, K. Pierpauli, M. G. Bellino and C. L. Berli, *Langmuir*, 2016, **33**, 152–157.
- 6 M. Mercuri, C. L. A. Berli and M. G. Bellino, *Adv. Mater. Interfaces*, 2017, 4, 1700970.
- 7 M. Mercuri, K. A. Pierpauli, C. L. Berli and M. G. Bellino, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 16679–16684.
- 8 G. Soler-Illia, P. Angelomé, M. Fuertes, A. Calvo, A. Wolosiuk, A. Zelcer, M. Bellino and E. Martínez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, 57, 299–312.
- 9 S. Municoy, I. L. Ibañez, H. Durán and M. G. Bellino, *RSC Adv.*, 2014, 4, 15077–15080.
- 10 M. G. Bellino, E. J. Calvo and G. Gordillo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 424–428.
- 11 M.-C. Daniel and D. Astruc, Chem. Rev., 2004, 104, 293-346.

- 12 J. L. Osborn, B. Lutz, E. Fu, P. Kauffman, D. Y. Stevens and P. Yager, *Lab Chip*, 2010, **10**, 2659–2665.
- 13 M. G. Bellino and A. E. Regazzoni, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **333**, 812–815.
- 14 F. Niyonsaba, K. Iwabuchi, A. Someya, M. Hirata, H. Matsuda, H. Ogawa and I. Nagaoka, *Immunology*, 2002, 106, 20–26.
- 15 M. G. Bellino, S. Golbert, M. C. De Marzi, G. J. Soler-Illia and M. F. Desimone, *Biomater. Sci.*, 2013, **1**, 186–189.
- 16 M. G. Bellino, I. Tropper, H. Duran, A. E. Regazzoni and G. J. Soler-Illia, *Small*, 2010, 6, 1221–1225.
- 17 E. D. Martínez, L. Granja, M. G. Bellino and G. J. Soler-Illia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 14445–14448.
- 18 M. E. Calvo, N. Hidalgo, R. Schierholz, A. Kovács, A. Fernández, M. G. Bellino, G. J. Soler-Illia and H. Míguez, *Nanoscale*, 2015, 7, 16583–16589.
- 19 E. H. Otal, P. C. Angelomé, S. A. Bilmes and G. J. Soler-Illia, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 934–938.
- 20 N. Hidalgo, M. E. Calvo, M. G. Bellino, G. J. Soler-Illia and H. Míguez, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 2534–2540.
- 21 M. G. Bellino and G. J. Soler-Illia, Small, 2014, 10, 2834-2839.
- M. M. Hamedi, A. Ainla, F. Güder, D. C. Christodouleas, M. T. Fernández-Abedul and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 5054–5063.
- 23 V. S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P. S. Dancil, M. J. Sailor and M. R. Ghadiri, *Science*, 1997, 278, 840–843.
- 24 H. Ko, S. Singamaneni and V. V. Tsukruk, *Small*, 2008, 4, 1576–1599.

# Nanoscale



# COMMUNICATION

Check for updates

Cite this: Nanoscale, 2018, 10, 3144 Received 10th January 2018, Accepted 18th January 2018 DOI: 10.1039/c8nr00269j rsc.li/nanoscale

# Electrical current nanogeneration driven by spontaneous nanofluidic oscillations†

R. Gimenez,<sup>a</sup> M. Mercuri,<sup>a</sup> C. L. A. Berli <sup>(1)</sup> \*<sup>b</sup> and M. G. Bellino <sup>(1)</sup> \*<sup>a</sup>

Exploiting natural phenomena is a central route for providing electricity to sustainably drive wearable electronics. Here we report a nano-scale water-driven energy generator that produces tiny electrical currents from spontaneous wetting-drying oscillations in mesoporous thin films. The system was fabricated with a wormlike mesoporous silica film, which was packed in between Cu and silicon contacts. The nanogenerator runs autonomously when a water droplet is laid over the film close to the Cu electrode, as water infiltration into the film under the electrode produces a direct-current. Wetting-drying cycles, which are spontaneously triggered by water evaporation, are perfectly correlated to the generated electrical current. The autonomous water displacement through the film yields a sustained energy conversion until the droplet reservoir vanishes. This novel water-driven nanogenerator opens new alternatives for versatile, mobile and cost-effective selfpowering of nanosystems and nanodevices.

A self-oscillating system is an attractive proposition for harvesting energy. If accomplished on the nanoscale, such power sources could operate nanodevices fabricated with nanostructures (such as nanotubes, nanowires, and graphene),<sup>1-4</sup> which usually require very low power. Nanofluidics has proved to be a very useful and exciting platform for nanodevices.<sup>5–8</sup> In this sense, the highly controlled confined spaces of mesoporous materials offer opportunities for the exploitation of nanoscopic flow.<sup>9-11</sup> When a sessile drop is deposited over a mesoporous film, it exhibits an annular region of the wetted material formed by the arrested capillary infiltration.<sup>9</sup> The dynamics of the liquid-vapour interface are governed by the competition between capillary filling and film surface evaporation, thus the advancement of fluid front into the porous matrix is halted at a defined position, for a given temperature.<sup>12</sup> Furthermore, in the case of mesoporous films with

<sup>a</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica, CONICET, Departamento de Micro y Nanotecnología, Av.Gral. Paz 1499, 1650, Argentina. E-mail: mbellino@cnea.gov.ar <sup>b</sup>INTEC (Universidad Nacional del Litoral-CONICET) Predio CCT CONICET Santa Fe, RN 168, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: cberli@santafe-conicet.gov.ar † Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details and additional figures. See DOI: 10.1039/c8nr00269j wormlike nanostructure, a remarkable phenomenon has been observed: the fluid front displays a spontaneous oscillatory movement instead of maintaining a steady position.<sup>9</sup> We demonstrate here an approach to convert the nanofluidic energy from these spontaneous oscillations into electricity. The nano-current generated by this autonomous water displacement through the film has the potential of harvesting energy for the operation of optoelectronic devices,<sup>13</sup> biosensors,<sup>14</sup> resonators,<sup>15</sup> and more.

Our study is then based on a 100 nm thick wormlike mesoporous silica film (see Fig. 1), grown on a p-type silicon substrate, using F-127 as a surfactant template,<sup>9</sup> by combining sol-gel chemistry and evaporation-induced self-assembly (see ESI<sup>†</sup> for experimental details).<sup>16,17</sup> A top copper electrode (200 nm thick and 1 mm in diameter) was deposited above the mesoporous thin films and contacted by a probe station under an optical microscope to achieve precise positioning. The experimental setup is schematically shown in Fig. 2a defined by two contacts (Si and Cu) separated by a supramolecularly template mesoporous oxide film. The output current between the Cu/Si contacts when a sessile drop of liquid (1  $\mu l)$  is deposited 120 µm beside the metal contact onto the mesoporous film (see Fig. 2b), was measured by an external circuit at room temperature and no external voltage was applied at any stage of the experiment. Placing the drop leads to a significant



**Fig. 1** Structural characterization of the mesoporous sample. SEM (left) and TEM (right) micrographs; the inset in the SEM image shows a profile cut.

Nanoscale



**Fig. 2** Mechanism of the nano-current generation driven by a spontaneous nanofluidic oscillation. (A) Schematic illustration of the setup for measuring the output current and the nanofluidic configurations. (B) Typical top-view microscope image of the contact and water droplet deposited on the mesoporous film showing the infiltrated annular region. (C) Sketch representation of the mesoporous metal–oxide– semiconductor system (left panel) and corresponding electrical model (right panel): the water uptake and release processes modify the effective dielectric permittivity of the film, hence the system may act as a variable capacitor.

current generation between the two electrodes according to spontaneous wetting of the mesoporous matrix under the Cu electrode area. Both the generated current as a function of time and the corresponding evolution of the annular wetted region were recorded simultaneously.

A temporal location of current peaks is directly registered at the time of the maximum levels in the capillary water infiltration. The wetted region can be clearly seen because it produces a refractive index contrast in relation to the outer dry zone. This remarkable phenomenon can be vividly observed in the real-time videos taken during experiments. Movie S1 (ESI<sup>†</sup>) depicts the correlation between the current peaks and the spontaneous filling and emptying oscillations accelerated by a factor 2. A circuit current is generated and shortly rises up to 0.65 nA when the fluid front reaches its maximum distance under the Cu sheet in about 2 s after depositing the drop (Fig. 3a). The later fluctuations in the measured current can be explained by the oscillatory behaviour of the liquid-vapor interface. A jump was successively observed when the displacement of the fluid front was forward, and the current immediately fell back once the fluid front goes back (Fig. 3b), and the current immediately fell back to the baseline once the droplet completely evaporated. Moreover, Fig. 3c shows a tight correlation between the time-dependent light intensity reflected from the wet film and the generated electrical current. Each



**Fig. 3** Output of the nanogenerator. (A) Current measured when the water drop is deposited on the film; the associated Fourier transform is given in inset. (B) Zoom of the current evolution, where the inset pictures illustrate the correlation between the annulus width and current maxima/minima values (red circles), at the respective times. (C) Reflected light intensity, as a measure of the instantaneous water content in the film, perfectly correlates to the generated electrical current; the calculation of light intensity from image analysis is described in the ESI. $\dagger$ 

intensity jump (thought to be proportional to the instantaneous film water uptake) causes a tiny pulse of electricity. The current sequence displays an oscillatory behaviour with a period around 10 s, as shown in the inset of Fig. 3a, in accord with light intensity near the electrode (Fig. 3c). The progressive decrease in sharp output peaks is due to the fact that water supply from the sessile drops progressively diminishes as the droplet evaporates; this effect is evident in Movie S1 (ESI<sup>†</sup>), where the reflected light from the droplet surface gradually changes until complete evaporation. These results together demonstrate that a current nanogenerator with the use of oscillating nanofluidic in mesoporous films can be performed, even if the procedure has not been yet fully optimized.

Actually, the generated output power was estimated to be 1 nW in the current experimental design, taking into account

#### Communication

the output current and the electrical resistance of the device along the current direction (on the order of  $10^9 \Omega$ ). To have a reference, the power used to operate a single nanowire/nanotube based-device is about 5–10 nW;<sup>1–4</sup> thus an enhanced system based on this work might be a candidate to operate such nanodevices.

Let us now discuss the underlying mechanism of the current generation. At first glance, it may be natural to attribute the driving force to electrokinetic phenomena, as in currents<sup>18,19</sup> ion-enrichment/depletion streaming or effects,<sup>20,21</sup> where the relative movement of fluids through charged porous media contributes to current generation. However, upon replacing the Milli-Q water by different concentrations of an ionic solution (NaCl concentrations from 0.1 mM to 0.1 M), the observed currents remain practically unchanged in respect to the measurements performed with Milli-Q water alone (see Fig. 4). This finding relativizes out electrokinetic phenomena as potential sources of the observed currents, taking into account that the thickness of the electrical double layer inside the pores decreases with ionic concentration, which substantially diminishes electrical effects under flow. In contrast, the generated current in Fig. 4 stays the same even if a high ionic strength solution is applied. Furthermore, an interesting manifestation of varying ionic concentrations is that the output current can reliably be maintained during the whole test until droplet-reservoir evaporation. This may be because salt decreases water evaporation, hence larger annulus widths are attained for higher NaCl concentration,<sup>10</sup> which favours a more sustained water supply to the film under the electrode.

In this context of results, the driving mechanism for creating the current discharge may be attributed to the variation of dielectric properties of the mesoporous layer packed between the copper and silicon contacts. Water uptake changes the effective dielectric constant of the mesoporous film since it is a composite material layer made by the macroscopic mixture of 3 homogeneous components (air, liquid and oxide), and the capacitance of the system is very sensitive to wetting-drying



**Fig. 4** The response of the nanogenerator to different levels of NaCl in the working fluid. The tallest spikes mark the onset of drops deposition, with increasing salt concentrations from left to right. Normalization was done by using the maximum current in pure water.

cycles.<sup>22</sup> As nanofluidic oscillations keep varying the dielectric constant of the mesoporous metal-oxide-semiconductor (MOS) capacitor, the reorganization of charges between the electrode and the Si substrate would produce the electrical current sensed through the ammeter. Thus, the system could act as an electrostatic harvester,<sup>23</sup> which is essentially a variable capacitor, as shown schematically in Fig. 2c. When subjected to external vibrations, the capacitance of the harvester can be changed cyclically by either changing the effective area or the distance between parallel plates. In the case reported here, the variation of capacitance occurred by changes in the effective dielectric constant, without any contact displacement. To further explore this hypothesis, we have independently measured the meso-MOS capacitance when a drop of water was deposited onto surface, and found a substantial capacitance variation in the same time lapse (see Fig. S2 in ESI<sup>†</sup>). The change observed is sufficient to explain the amount of charge transferred during current generation experiments (for example, 36 nC in the case of Fig. 3a, calculated as the time integral of the electric current curve). The capacitance curve (Fig. S2 in ESI<sup>†</sup>) also exhibits small fluctuations during growth, which are directly related to wetting-drying cycles. It is interesting to observe that, although the output current also fluctuates, it is not alternating but always positive. The reason for this could be associated to a large time response of the system during drying intervals, so that the negative part of the current curve cannot be reached, and the overall result is a fluctuating direct current. Of course, this mechanism of electrostatic generation requires a polarization or initial charge in the capacitor, which is normally solved by introducing an electret.<sup>23</sup> Here the mesoporous silica film could naturally act as such element<sup>24,25</sup> by creating the initial differential charge, positive for the p-type Si and negative for the mesoporous film, as drawn in Fig. 2c.

It is appropriate to point out that additional tests were carried out to get more insights on this current generation phenomena. The experimental design has been tested by using different silica films. Using the design shown in Fig. 2a, simply replacing the wormlike porous array with an array of ordered nanopores (see Fig. S3 in ESI<sup>†</sup>), slight currents were observed when a water droplet was laid over the film close to the Cu electrode (see Fig. S4 in ESI<sup>†</sup>). In this case, smaller imbibition distances in comparison with the worm-like films are produced and the film wetting does not display an oscillatory behaviour.9 The tiny current signal that arise in this ordered mesoporous system may be attributed to little alterations of wetting into the nanopores due to the humid environment around the drop. In addition, no activity was detected when the mesoporous layer was replaced with a non-porous silica film (see Fig. S4 in ESI<sup>†</sup>), which indicates that the wetting-drying process of the mesoporous material under the electrode is essential. In addition, as mentioned above, the oscillation-induced electricity is also recorded when using gold as electrode material (Fig. S5 in ESI<sup>†</sup>), which again suggests that the effect is inherent to the wetting-induced change of the meso-MOS capacitance.
#### Communication

### Nanoscale

Finally, it is worth mentioning that electrostatic harvesters have been before demonstrated in vibration-based devices but not in a wetting–drying nanofluidic system. Nevertheless, the principle of dielectric variation has been proved in a microfluidic device designed to handle a transit of bubbles between the capacitor plates.<sup>26</sup> Further research is required to fully discern the basic origin of the generated electric current, taking in mind that a concurrence of physico-chemical phenomena could also be contributing in such a complex system. Nevertheless, even if the working principle is still open to discussion, the aim of this communication is to show the possibility to harvest energy from a subtle natural phenomenon that takes place on mesoporous films.

# Conclusion

In summary, we have shown that nanofluidic oscillations from capillary infiltration in mesoporous films can generate a sustained current. In comparison with the previously reported methods to harvest electricity from nanosystems, produced externally by, for example, vibrations<sup>27</sup> or (bio)chemical reactions,<sup>28,29</sup> the electricity generation here is obtained through a spontaneous process without mechanical work or chemistry energy input. Essentially, part of the energy associated to spontaneous water condensation in mesoporous films is converted into electricity. The integration of the nanofluidic phenomena in the mature MOS technology that is related to most planar devices and integrated circuits increases significantly its technological applications. This novel methodology is fully compatible with the techniques and substrates used in the sensor, microfluidic and microelectronics industry, opening a path to a new nanotechnology that harvests electricity for a variety in nanodevices and portable electronics fuelled only by water.

# Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

### Acknowledgements

R. G. and M. M acknowledge their doctoral fellowships from CONICET and CNEA, Argentina, respectively. Andres Di Donato is acknowledged for helping with electrical measurements and for inspiring discussions. Raúl Urteaga is acknowledged for image analysis. This work was supported by CONICET (PIP-0363) and ANPCyT (PICT-2015-1051 and PICT-2016-1781), Argentina.

# Notes and references

1 R. H. Baughman, A. A. Zakhidov and W. A. De Heer, *Science*, 2002, **297**, 787–792.

- 3 Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 353–389.
- 4 A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi and C. Dekker, *Science*, 2001, **294**, 1317–1320.
- 5 W. Sparreboom, A. van den Berg and J. C. Eijkel, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, **4**, 713–720.
- 6 A. R. Koltonow and J. Huang, Science, 2016, 351, 1395-1396.
- 7 J. Fu, R. B. Schoch, A. L. Stevens, S. R. Tannenbaum and J. Han, *Nat. Nanotechnol.*, 2007, **2**, 121–128.
- 8 W. Guan, R. Fan and M. A. Reed, *Nat. Commun.*, 2011, 2, 506.
- 9 M. Mercuri, K. Pierpauli, M. G. Bellino and C. L. Berli, *Langmuir*, 2016, 33, 152–157.
- 10 M. Mercuri, K. A. Pierpauli, C. L. Berli and M. G. Bellino, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 16679–16684.
- 11 R. Fan, S. Huh, R. Yan, J. Arnold and P. Yang, *Nat. Mater.*, 2008, 7, 303–307.
- 12 C. L. Berli, M. Mercuri and M. G. Bellino, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 1731–1734.
- 13 Y. Li, F. Qian, J. Xiang and C. M. Lieber, *Mater. Today*, 2006, **9**, 18–27.
- 14 F. Patolsky, G. Zheng and C. M. Lieber, *Anal. Chem.*, 2006, **78**, 4260–4269.
- 15 J. S. Bunch, A. M. Van Der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead and P. L. McEuen, *Science*, 2007, **315**, 490–493.
- 16 G. Soler-Illia, P. Angelomé, M. Fuertes, A. Calvo, A. Wolosiuk, A. Zelcer, M. Bellino and E. Martínez, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2011, 57, 299–312.
- 17 P. Innocenzi and L. Malfatti, Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 4198-4216.
- 18 F. H. van der Heyden, D. J. Bonthuis, D. Stein, C. Meyer and C. Dekker, *Nano Lett.*, 2007, 7, 1022–1025.
- 19 G. Xue, Y. Xu, T. Ding, J. Li, J. Yin, W. Fei, Y. Cao, J. Yu, L. Yuan and L. Gong, *Nat. Nanotechnol.*, 2017, **12**, 317–321.
- 20 Q. Pu, J. Yun, H. Temkin and S. Liu, Nano Lett., 2004, 4, 1099–1103.
- 21 J. Hwang, S. Kataoka, A. Endo and H. Daiguji, *Lab Chip*, 2016, **16**, 3824–3832.
- 22 R. Gimenez, D. C. Delgado, F. Palumbo, C. L. Berli and M. G. Bellino, *Colloids Surf.*, A, 2017, 524, 66–70.
- 23 S. Boisseau, G. Despesse and B. Ahmed Seddik, in *Small-Scale Energy Harvesting*, 2012, ch. 5, pp. 91–134.
- 24 T. Cahyadi, H. S. Tan, S. G. Mhaisalkar, P. S. Lee and F. Boey, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 242107.
- 25 N. Yuan and J. Li, Appl. Surf. Sci., 2005, 252, 455-460.
- 26 R. T. Borno, J. D. Steinmeyer and M. M. Maharbiz, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 013705.
- 27 S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang and Z. L. Wang, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5, 366–373.
- 28 C. Pan, Y. Fang, H. Wu, M. Ahmad, Z. Luo, Q. Li, J. Xie, X. Yan, L. Wu and Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 5388–5392.
- 29 M. G. Bellino and G. J. Soler-Illia, *Small*, 2014, **10**, 2834–2839.