

PERMEABILIDAD EN MATERIALES BARRERA: MODELADO Y VERIFICACION EXPERIMENTAL

Melisa García Genga

Director: Dr. Juan Pablo Tomba

Departamento de Ingeniería en Materiales

Mar del Plata, Julio 2017





RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Índice

Capítulo 1: Introducción y objetivos

1.1 Motivación del proyecto	8
1.2 Objetivos.....	11
Objetivo General	11
Objetivos Específicos.....	11
Referencias.....	12

Capítulo 2: Estado de conocimiento del tema

2.1 Descripción general de la membrana de barrera.....	14
2.2 Predicciones de difusividad en materiales barrera mediante modelos	19
Modelo de Nielsen	19
Modelo de Cussler	22
Modelo de Eitzman-Cussler.....	23
Modelo de Bharadwaj.....	23
Modelo de Lape.....	26
Modelo de Lusti.....	28
Modelo de Minelli	30
Modelo de Greco y Maffezzoli	30
2.3 Comparación entre modelos	31
2.4 Antecedentes en la experimentación.....	32
Efecto de carga ϕ	33

Efecto del ángulo de orientación θ	34
Permeabilidad en materiales con estructura altamente controlada	35
Referencias	37

Capítulo 3: Nuevo modelo para la predicción de la difusividad

3.1 Anisotropía en la difusividad y tensor de rotación	39
3.2 Análisis del nuevo modelo para la predicción de la difusividad	40
Ecuación del nuevo modelo	41
Predicciones de difusividad empleando el nuevo modelo	43
Referencias	48

Capítulo 4: Diseño de la plataforma de contrastación

4.1 Dimensionamiento del problema	50
4.2 Simulación del problema de difusión	51
Solución para medio semi-infinito	51
4.3 Diseño de estructuras	53
Selección de valores de carga y relación de aspecto de obstáculos	53
Selección de ángulos de inclinación y dispersiones	54
Dimensionamiento del recinto y número de obstáculos	55
Generación de estructuras	56
Diseño completo del espécimen	59
4.4 Comparación de difusión en medio finito y medio semi-infinito	60
Solución para medio finito	60
Contrastación entre ambos medios	61

Referencias	63
-------------------	----

Capítulo 5: Producción y caracterización de muestras

5.1 Fabricación de muestras de matriz pura	65
Componentes de la matriz pura	65
Preparación de películas de PDMS	66
5.2 Especie penetrante	69
5.3 Técnicas experimentales	70
Ablación láser	70
Microscopía Raman Confocal.....	75
Referencias	79

Capítulo 6: Ensayos de difusión

6.1 Aspectos particulares de la difusión de ODOL en PDMS	81
6.2 Estrategia de medición	83
6.3 Procesamiento de datos	84
6.4 Resultados de difusión en matriz pura.....	86
6.5 Efecto del enfriamiento.....	89
6.6 Resultados preliminares de difusión en matriz con obstáculos.....	92
6.7 Lineamientos para futuros experimentos	94
Homogeneidad de espesores y rugosidad superficial en las muestras de PDMS	94
Limitación en el ancho de objetos tallables.....	95
Control de Intensidad del láser del microscopio Raman	95
Evaporación de ODOL.....	95
Empleo de alcoholes de cadena larga más cortos.....	96

Difusión en medio finito	96
Referencias	97
Conclusiones	98
Agradecimientos	99

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Motivación del proyecto

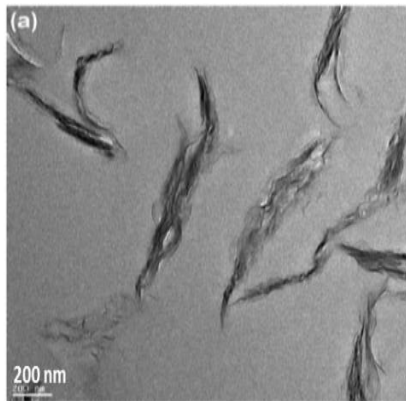
Existen materiales de naturaleza cerámica, polimérica o metálica, con propiedades de barrera a fenómenos como calor, conductividad eléctrica o transporte de masa, entre otros, importantes en diversidad de aplicaciones. Este proyecto se enfocará en el cálculo y predicción de las propiedades de barrera al transporte de masa (o difusión) en el contexto de materiales básicamente poliméricos. La gran cantidad de recubrimientos y/o envases de base polimérica que existe en el mercado indica la importancia que tienen los mismos en aplicaciones como membranas de barrera. Por ejemplo, el control del intercambio de gases y vapores entre el material de barrera y su entorno es importante en la industria del envasado para incrementar la preservación y tiempo de almacenamiento de alimentos y bebidas. Lo mismo ocurre cuando se aplican recubrimientos para inhibir la corrosión de metales, preservar objetos a la intemperie o proteger un circuito electrónico, por citar algunos ejemplos.

Se emplean diferentes estrategias para producir materiales con propiedades de barrera a la difusión. Una de ellas es la de materiales con estructura multicapa, cada una de las cuales cumple una función específica en términos de su permeabilidad a determinadas especies. La tarea de predecir la propiedad de barrera del sistema multicapa resulta relativamente simple, ya que la permeabilidad global del sistema se encuentra determinada por los espesores de capa y su permeabilidad individual.

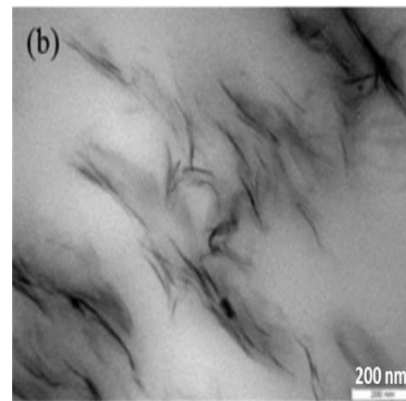
Otra estrategia explorada para producir materiales barrera es la introducción de obstáculos a la difusión y se relaciona con los llamados nanocompuestos poliméricos. Estos se obtienen mediante la dispersión en una matriz polimérica de cargas inorgánicas que presentan una o más dimensiones en la escala nanométrica (<100 nm). La Figura 1^{1,2,3} muestra nanocompuestos formados por distintos tipos de matrices poliméricas y cargas inorgánicas. Estas últimas son típicamente arcillas naturales como montmorillonita, vermiculita, laponita, hectorita, caolinita, entre otras⁴. Más allá de las diferencias de estructura de los materiales constituyentes y del nivel de dispersión de la carga inorgánica, se observa como aspecto común que la presencia de la arcilla genera heterogeneidades de pequeña escala en la matriz polimérica, las cuales, como se verá más adelante, pueden actuar como obstáculo para la difusión de especies a través de dicha matriz.

Los nanocompuestos poliméricos son particularmente interesantes porque exhiben una elevada performance debido a la alta relación de aspecto y área superficial de la carga, en comparación con los polímeros puros y los compuestos poliméricos convencionales. En efecto, se han logrado mejoras importantes en la permeabilidad de estas películas heterogéneas a través de la adición de un muy bajo porcentaje en peso (< 5%) de la carga inorgánica⁵. Además, pueden mejorarse otras propiedades, como la estabilidad térmica. Por ejemplo, la inclusión de placas de mica alineadas mejora las propiedades de barrera en recubrimientos e inhibe la corrosión de metales⁶; la inclusión de arcillas y adsorbentes de agua se utiliza para proteger circuitos electrónicos⁶. Se ha demostrado que la incorporación de grafeno en matrices poliméricas logra una enorme mejora en propiedades de barrera a la humedad, además, en la resistencia mecánica, conductividad eléctrica y propiedades térmicas del material.^{7,8}

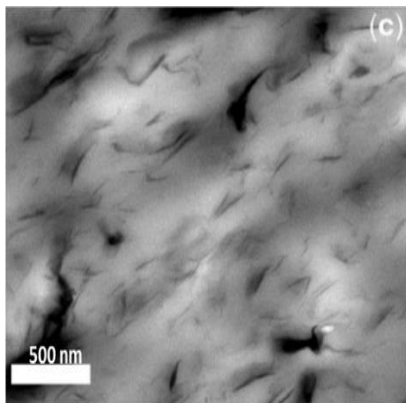
(a)



(b)



(c)



(d)

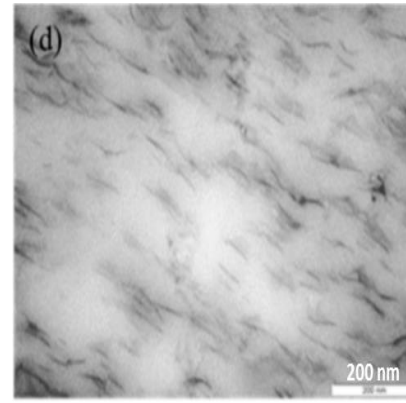


Figura 1. Micrografías TEM de nanocompuestos cargados con montmorillonita modificada. (a) Matriz de epoxi que contiene 2% de Cloisite 10A. (b) Matriz de PP que contiene 3% de Nanomer I44P. (c) Matriz de PP de bajo peso molecular que contiene 5% de I44PA. (d) Matriz de Poliamida 6 que contiene 5% de Cloisite 93A.

El mecanismo de penetración de una especie en un material compuesto resulta de una combinación de varios factores. Por un lado, se producen caminos tortuosos para la especie penetrante producidos por la presencia de obstáculos impermeables a la misma. La especie que difunde a través de la matriz polimérica sigue una trayectoria esencialmente unidimensional hasta que encuentra un obstáculo. Se produce entonces un cambio abrupto en la trayectoria de la especie ya que ésta rodea a la inclusión aumentando así la longitud del camino recorrido. Un segundo efecto producido por la inclusión de obstáculos impermeables es la reducción del área disponible para la difusión, debido a que los obstáculos impermeables reemplazan al polímero permeable. Ambos efectos contribuyen a reducir la permeabilidad del material⁶. Un tercer efecto a considerar es la posible interacción entre la especie penetrante y la carga inorgánica. Esta interacción hace que el transporte de la especie química en la matriz polimérica pura se vea afectada por la presencia del obstáculo, más allá del efecto topológico descrito por los dos primeros factores⁹. En general, el efecto topológico suele predominar frente al efecto de interacción, aunque este último puede tratarse incorporando

términos de atracción o repulsión especie penetrante-carga al modelo de transporte que describe el problema¹⁰.

La predicción de propiedades de barrera en un nanocompuesto resulta evidentemente mucho más complicada que la de un material multicapa, dada la cantidad de factores que intervienen en el transporte. Prestando particular atención al efecto de tortuosidad, se espera que factores de estructura, como son la relación de aspecto, la fracción volumétrica, el grado de dispersión/agregación de las inclusiones, o su orientación preferencial (obstáculos alineados, al azar) afecten en distinto grado la permeabilidad global del material. A lo largo de los años se han desarrollado modelos matemáticos que describen el problema del aumento de tortuosidad debido a la presencia de obstáculos y su impacto sobre la permeabilidad con distintos niveles de rigor y sofisticación. El tema resulta de gran interés como lo muestran la cantidad de modelos cada vez más refinados que se publican año a año^{11,12,13}. Como características deseables de estos modelos, se pretende que brinden predicciones confiables de reducción de permeabilidad, que incorporen el mayor número posible de factores de estructura, y que sean a la vez simples de utilizar.

Por otro lado, la contrastación de los resultados de estos modelos matemáticos con resultados experimentales es prácticamente inexistente. Una de las razones para explicar este hecho son las dificultades que se encuentran para producir muestras con estructura controlada, que permitan comparar rigurosamente simulación y experimento. En los últimos años, se ha comenzado a invertir esfuerzos en el desarrollo de plataformas experimentales de este tipo^{14,15,16}. En general, los estudios experimentales de permeabilidad sobre materiales nanocompuestos con estructura genérica producen información que refleja la contribución combinada de los factores que gobiernan las propiedades de barrera. Esto hace que resulte difícil extraer conclusiones definitivas con respecto a la importancia individual y relativa de factores como orientación, carga o relación de aspecto del obstáculo sobre la permeabilidad. Se espera que la combinación de modelos matemáticos y experimentos con materiales de estructura de obstáculo controlada permita mejorar nuestra comprensión sobre la influencia de estos factores sobre la permeabilidad, mejorando así nuestra capacidad de predicción y diseño de materiales con propiedades de barrera.

1.2 Objetivos

- **Objetivo General**

Comenzar el desarrollo de una plataforma experimental que permita verificar las predicciones de modelos de difusividad/permeabilidad de reciente desarrollo.

- **Objetivos Específicos**

- Efectuar predicciones de permeabilidad en materiales barrera con modelos recientes
- Analizar y definir las estructuras del material de barrera que servirán para contrastación
- Utilizar técnicas de micro-fabricación para producir materiales con estructura de barrera
- Desarrollar experimentos que permitan obtener coeficientes de difusión/permeabilidad en materiales barrera
- Medir la difusividad de un penetrante en matrices poliméricas puras y con obstáculos a la difusión.
- Analizar y comprender las limitaciones del experimento
- Delinear posibles mejoras y trabajo a futuro

REFERENCIAS

- ¹ **L. Xu, H. Nakajima, E. Manias, R. Krishnamoorti.** Tailored Nanocomposites of Polypropylene with Layered Silicates. *Macromolecules*. Vol. 42, págs. 3795-3803. (2009).
- ² **M. Al-Qadhi, N. Merah.** Mechanical and Physical Properties of Polymer-Based Nanocomposites Containing Different Types of Clay. *Polymer Composites*. (2014).
- ³ **Y. Xia, M. Rubino, R. Auras.** Release of Nanoclay and Surfactant from Polymer-Clay Nanocomposites into Food Simulant. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 48, págs. 13617-13624. (2014).
- ⁴ **Y. Cui, S. Kumar, B.R. Kona, D. van Houcke.** Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites. *Royal Society of Chemistry*. Vol. 5, págs. 63669-63690. (2015).
- ⁵ **R.K. Bharadwaj.** Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*. Vol. 34, págs. 9189-9192. (2001).
- ⁶ **N.K. Lape, E. E. Nuxoll, E.L. Cussler.** Polydisperse flakes in barrier films. *J. Membr. Sci.* Vol. 236, págs. 29-37. (2004).
- ⁷ **Y. Cui, S.I. Kundalwal, S. Kumar.** Gas barrier performance of Graphene/polymer nanocomposites. *Carbon*. Vol. 98, págs. 313-333. (2016).
- ⁸ **S. Seethamraju, S. Kumar, K. Bharadwaj B., G. Madras, S. Raghavan, P.C. Ramamurthy.** Million-Fold Decrease in Polymer Moisture Permeability by a Graphene Monolayer. *ACS Nano*. Vol. 10, págs. 6501-6509. (2016).
- ⁹ **D.W. Janes, C. Bilchak, C.J. Durning.** Decoupling energetic modifications to diffusion from free volume in polymer/nanoparticle composites. *Royal Society of Chemistry*. Vol. 13, págs. 677-685. (2016).
- ¹⁰ **V. Pryamitsyn, B. Hanson, V. Ganesan.** Coarse-Grained Simulations of Penetrant Transport in Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*. Vol. 44, págs. 9839-9851. (2011).
- ¹¹ **M. Minelli, M.G. Baschetti, F. Doghieri.** A comprehensive model for mass transport properties in nanocomposites. *J. Memb. Sci.* Vol. 381, págs. 10-20. (2011).
- ¹² **A. Greco y A. Maffezzoli.** Two-dimensional and three dimensional simulation of diffusion in nanocomposite with arbitrarily oriented lamellae. *J. Memb. Sci.* Vol. 442, págs. 238-244. (2013).
- ¹³ **A. Greco.** Numerical simulation and mathematical modeling of 2D multi-scale diffusion in lamellar nanocomposites. *Computational Materials Science*. Vol. 90, págs. 203-209. (2014).
- ¹⁴ **E. Dunkerey, D. Schmidt.** Effects of Composition, Orientation and Temperature on the O₂ Permeability of Model Polymer/Clay Nanocomposites. *Macromolecules*. (2010).
- ¹⁵ **D.M. Eitzman, R.R. Melkote, E.L. Cussler.** Barrier Membranes with Tipped Impermeable Flakes. *AIChE Journal*. (1996).
- ¹⁶ **M. Dondero, A.P. Cisilino, J.P. Tomba.** Experimental validation of computational models for mass transport through micro heterogeneous membranes. *J. Memb. Sci.* Vol. 437, págs 25-32. (2013).

Capítulo 2

ESTADO DE CONOCIMIENTO DEL TEMA

En este Capítulo se realiza una descripción global de la membrana de barrera formada por una matriz cargada con obstáculos impermeables, resaltando los factores principales que gobiernan la difusividad. Además, se describen los modelos dedicados a la predicción de la misma, teniendo en cuenta dichos factores y las idealizaciones correspondientes. Se efectúan comparaciones entre los modelos, indicando similitudes y diferencias entre los mismos. Finalmente, se analizan trabajos experimentales de otros autores específicamente enfocados en la verificación de los modelos de permeabilidad para materiales barrera.

2.1 Descripción general de la membrana de barrera

La Figura 2.1 ilustra una representación de una membrana de barrera real con obstáculos. Ésta presenta inclusiones con formas y tamaños al azar, y distribuidas aleatoriamente a través del film. La especie penetrante difunde a través de la membrana, incrementando su trayectoria al intersectar los obstáculos con respecto al camino recorrido en la matriz pura, debido a la distancia que debe recorrer alrededor de cada inclusión.

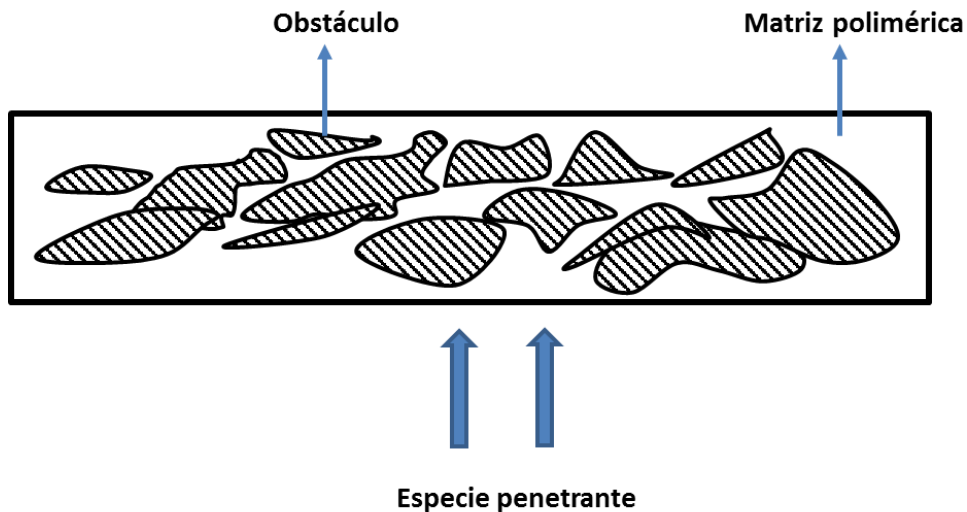


Figura 2.1. Representación realista de la membrana de barrera.

Claramente, una descripción detallada del problema resulta demasiado compleja para un análisis simple. En general, el modelado del problema simplifica la geometría asumiendo obstáculos del mismo tamaño, ubicados en posiciones definidas, lo que hace que el problema sea tratable. En estas idealizaciones, la difusión resulta más simétrica y periódica.

Desde una perspectiva geométrica, existen cuatro factores principales que gobiernan la permeabilidad de la membrana: la fracción volumétrica, la relación de aspecto, la orientación de los obstáculos con respecto a la dirección de difusión y la desviación en los valores de orientación del ángulo. El incremento en la dispersión conduce, eventualmente, a barreras orientadas al azar, situación que se encuentra frecuentemente en materiales barrera reales. Friedrichson y Bicerano¹ demostraron que las morfologías con inclusiones completamente alineadas deberían ser tres veces más efectivas en la reducción de la permeabilidad que aquellas con obstáculos orientados al azar.

En la mayoría de los casos, la difusividad de una especie en una matriz, tenga o no obstáculos, se describe mediante la ley de Fick. La permeabilidad se define como el proceso mediante el cual una especie se adsorbe a la película en una superficie, migra a través de la misma debido a un gradiente de concentración, y finalmente se desorbe de la superficie que se encuentra a la concentración más baja. El proceso de permeación global consiste, por lo tanto, en adsorción, difusión Fickiana y desorción². El coeficiente de permeabilidad (P) se define como el producto entre el coeficiente de difusión (D) y la solubilidad (S):

$$P = D \cdot S \quad (2.1)$$

donde la S es la cantidad de soluto que admite el sistema en el estado de equilibrio y esto depende del par, matriz-especie penetrante, y de la temperatura. Por lo tanto, en un sistema con obstáculos, P y D cambian por la propiedad de barrera mientras que S, que es una propiedad termodinámica, no lo hace:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{D}{D_0} \cdot \frac{S}{S} \quad (2.2)$$

Por lo tanto, resulta lo mismo hablar de P/P₀ o D/D₀ a partir de lo que se observa en la ecuación (2.2). La relación P/P₀ (o D/D₀) se denomina permeabilidad (o difusividad) relativa.

Los modelos descritos en este Capítulo realizan algunas suposiciones que son comunes a todos ellos:

- Los obstáculos poseen una geometría regular y uniforme.
- Los obstáculos son impermeables a la especie que difunde.
- La matriz es homogénea e isotrópica, y sus propiedades no se ven afectadas por la presencia de las inclusiones.
- Las partículas de carga están uniforme y completamente distribuidas en la matriz.

- Existe adhesión perfecta en la interface matriz-carga, lo cual implica que no se generan huecos en la misma.
- Las geometrías de los modelos son bidimensionales, pues la dimensión más larga de los obstáculos se encuentra en el plano normal a la Figura 2.2., la cual se toma como infinito.
- El efecto de interacción entre el obstáculo y la especie penetrante se desprecia, por lo que la difusión resulta controlada por el efecto tortuoso.

Además, estos modelos describen la geometría de los obstáculos de la membrana de barrera a través de una serie de parámetros, representados en las Figuras 2.2 y 2.3.

- $2a$: largo de la inclusión u obstáculo.
- b : ancho de la inclusión u obstáculo.
- α : relación de aspecto de la inclusión, definida como el cociente entre la mitad del largo (a) y el ancho de la misma (b).
- θ : ángulo de inclinación de las inclusiones respecto de la horizontal.
- σ : desviación del ángulo.

Otro parámetro importante que influye sobre la permeabilidad es la fracción volumétrica de obstáculos o carga, a la cual se referirá como ϕ .

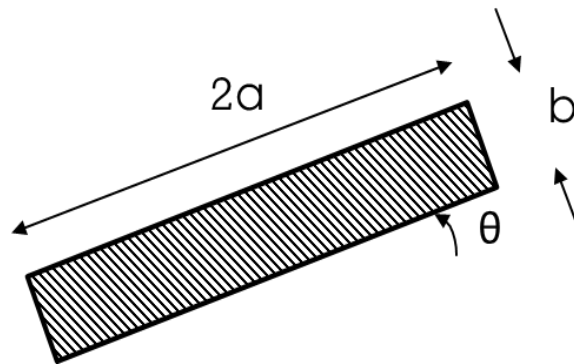


Figura 2.2. Dimensiones y orientación de obstáculos.

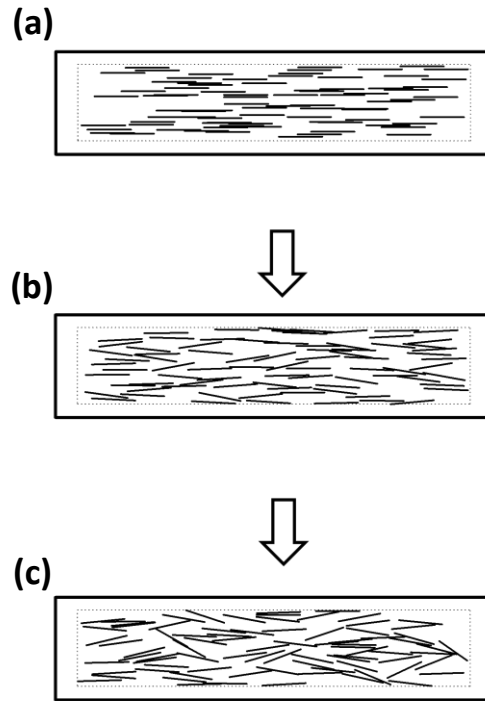


Figura 2.3. Representación de la dispersión del ángulo con respecto de la horizontal para un ángulo $\theta=0^\circ$. (a) $\sigma=0^\circ$, (b) $\sigma=10^\circ$ y (c) $\sigma=20^\circ$.

Por otra parte, el rango de la performance de la membrana puede clasificarse en términos del producto $\alpha\phi$, que es una medida de la resistencia media global para la difusión de la especie penetrante, de la siguiente forma:

- Régimen diluido: representado por $\alpha\phi \ll 1$. En este régimen, los obstáculos actúan independientemente uno del otro, y la reducción de la difusividad es debido mayoritariamente al efecto de tortuosidad de la trayectoria. En este caso, la difusividad aumenta con la inversa de $\alpha\phi$.
- Régimen semi-diluido: representado por $\alpha\phi$ cercano o mayor a 1. En este caso, los obstáculos presentan mayor proximidad entre sí, lo que conduce a la reducción del área disponible para la difusión, resultando en una difusividad menor. Además, la difusividad se reduce con el cuadrado de la inversa de $\alpha\phi$. Este régimen es de interés práctico para muchas aplicaciones pues se emplean, comúnmente, formulaciones tecnológicas que involucran obstáculos con α entre 10 y 100, y ϕ entre 1 y 5%.
- Régimen concentrado: Corresponde al caso en que ϕ no es despreciable comparado con la unidad.

Con respecto a la orientación de las inclusiones, la configuración que maximiza el efecto de barrera se encuentra para obstáculos orientados en la dirección perpendicular a la dirección de difusión, es decir obstáculos orientados a 0° , mientras que la configuración que minimiza dicho efecto se halla para obstáculos orientados paralelamente a dicha dirección, es decir, orientados a 90° .

En la siguiente Figura se presenta un esquema que permite visualizar el camino de difusión de la especie penetrante a través de la matriz con inclusiones cuadradas y esbeltas, orientadas estas últimas a 0° y 90° .

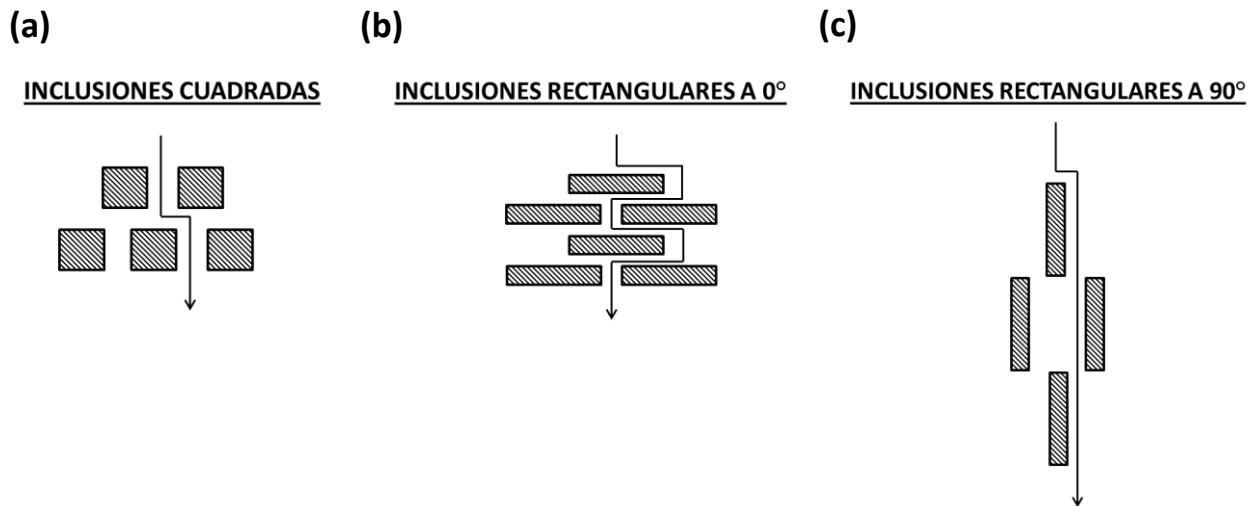


Figura 2.4. Modelo para representar el camino de difusión de la especie penetrante a través de la matriz con inclusiones: (a) Cuadradas. (b) Rectangulares orientadas a 0° . (c) Rectangulares orientadas a 90° .

Como se verá en la siguiente sección, los obstáculos rectangulares orientados a 0° permiten alcanzar mejores propiedades de barrera en comparación con inclusiones de geometría cuadrada. Esto se debe a que, al incrementar la relación de aspecto, la especie que difunde a través de la matriz debe recorrer un camino de mayor longitud para sortear a los obstáculos en su trayectoria, aumentando, de esta forma, la tortuosidad de la misma, y retrasando la difusión. Además, los diferentes modelos descritos a continuación analizan la permeabilidad para el caso de obstáculos posicionados en la matriz de manera regular o, bien, aleatoria, presentando diferentes expresiones según el caso. A continuación, se describen, a modo de resumen, los modelos dedicados a la predicción de la difusividad de membranas con obstáculos, teniendo en cuenta las idealizaciones antes mencionadas.

2.2 Predicciones de difusividad en materiales barrera mediante modelos

- **Modelo de Nielsen (1967)**

L. E. Nielsen³ desarrolló un modelo que predice la máxima reducción en la difusividad que se puede esperar para una matriz cargada con partículas en forma de láminas. Este modelo determina la difusividad que resulta al difundir moléculas de gas o líquido a través de una matriz cargada con partículas impenetrables que se encuentran orientadas en forma perpendicular a la dirección difusión, formando un arreglo regular y ordenado. Dicha suposición es la que maximiza la distancia que debe viajar la molécula difusiva, es decir, resulta en el factor de tortuosidad máximo posible. El resultado es una membrana cuya permeabilidad puede ser órdenes de magnitud inferiores a aquella correspondiente a la matriz pura.

Como primera aproximación se utiliza la siguiente ecuación para describir la difusividad relativa, dada por el cociente entre las difusividades de la matriz cargada (D) y pura (D_0), respectivamente:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \phi}{\tau} \quad (2.3)$$

donde τ es el factor de tortuosidad, que se define como la relación entre la distancia real que la especie penetrante debe recorrer (l'), y la distancia más corta que hubiese recorrido en ausencia de carga (l), como se muestra en la Figura 2.5. Se lo expresa a partir de la ecuación (2.4), mostrada a continuación.

$$\tau = 1 + \left(\frac{2a}{2b}\right) \phi = 1 + \left(\frac{a}{b}\right) \phi \quad (2.4)$$

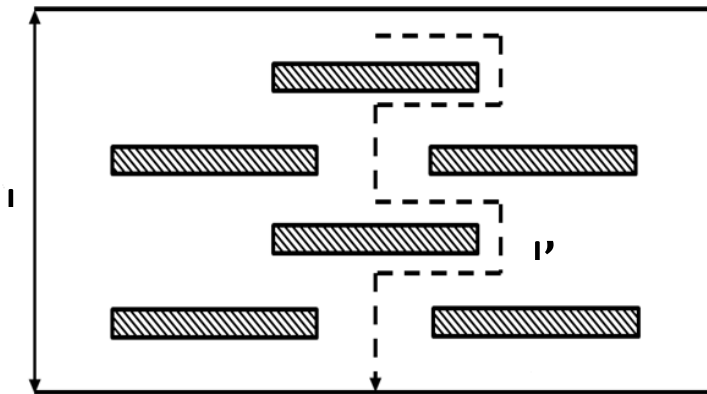


Figura 2.5. Tortuosidad para la difusión de la especie penetrante introducida al adicionar carga en la matriz.

Combinando las expresiones (2.3) y (2.4), la ecuación de difusividad relativa resulta:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \phi}{1 + \left(\frac{a}{b}\right) \cdot \phi} = \frac{1 - \phi}{1 + \alpha \cdot \phi} \quad (2.5)$$

La Figura 2.6 muestra algunos valores típicos calculados a partir de la ecuación anterior. Las curvas representadas predicen que las partículas con forma aproximadamente cúbica son bastante ineficientes en reducir la permeabilidad, mientras que las partículas esbeltas con una relación $\frac{a}{b}$ elevada pueden disminuir dramáticamente la permeabilidad si se las puede orientar perpendicularmente a la dirección de difusión. En general, sin embargo, una dispersión incompleta de la carga, la presencia de huecos o defectos, y una orientación solo parcial de las partículas, debería resultar en permeabilidades superiores que la predicha por esta teoría.

En la Figura 2.7 se representa la difusividad relativa en función de la longitud de lámina para diferentes fracciones volumétricas de carga, en base a la ecuación (2.5). Las curvas son desplazadas gradualmente hacia valores progresivamente menores de difusividad relativa como función del aumento de la carga y longitud de lámina. Además, se puede apreciar que no existe una reducción significativa en la difusividad relativa al superar el valor de $\phi=0.05$, independientemente de la longitud de lámina.

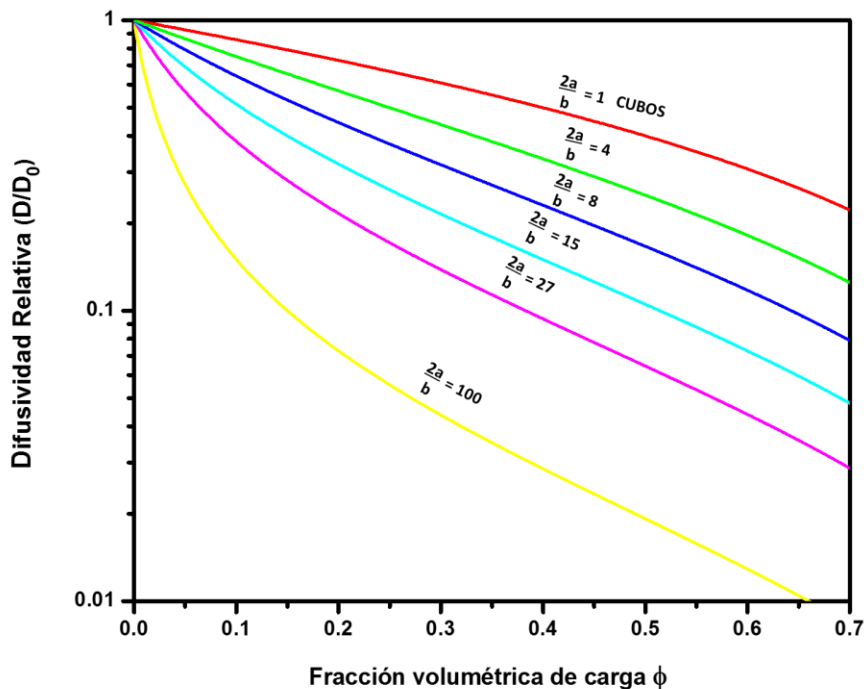


Figura 2.6. Difusividad relativa a través de una matriz cargada con placas de diferente relación de aspecto a/b , orientadas perpendicularmente a la dirección de difusión.

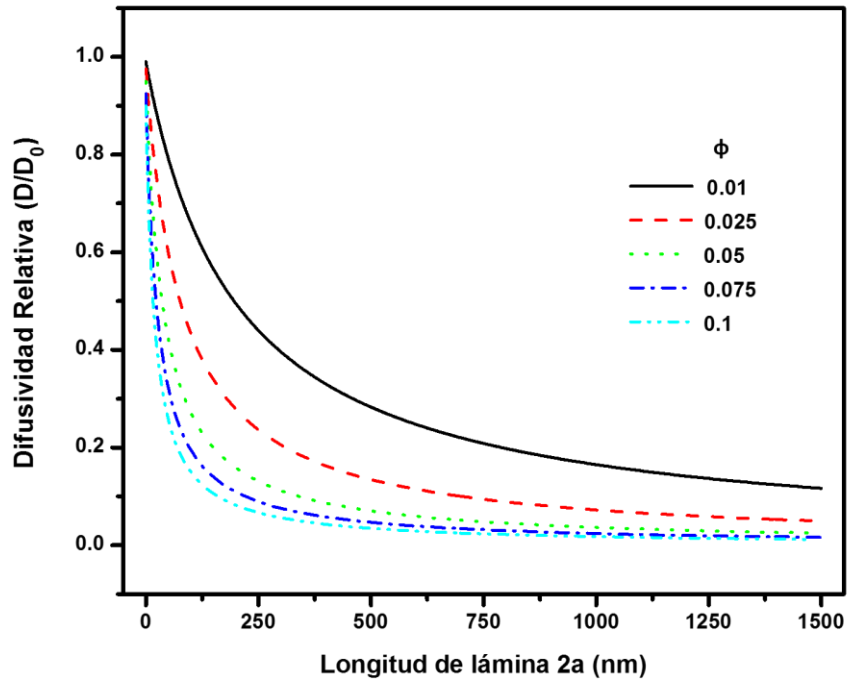


Figura 2.7. Dependencia de la difusividad relativa con la longitud de lámina para diferentes fracciones volumétricas de carga.

En el modelo de Nielsen, si los obstáculos se encuentran orientados paralelamente a la dirección de difusión en lugar de perpendicularmente, su relación de aspecto tiende a cero, y se obtiene la ecuación (2.6), que se conoce como el modelo de Voigt:

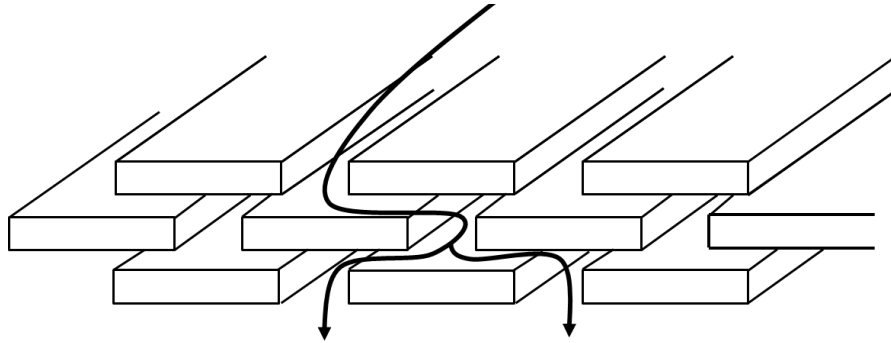
$$\frac{D}{D_0} = 1 - \phi \quad (2.6)$$

Este modelo indica que, para obstáculos de elevada relación de aspecto orientados paralelamente al gradiente de concentración, la difusividad se reduce independientemente de α , y de manera proporcional con el aumento de ϕ , siendo D levemente diferente a D_0 . Si bien el modelo de Nielsen propone expresiones analíticas simples, sus limitaciones son que únicamente analiza el caso de un arreglo regular de obstáculos orientados en dirección perpendicular a la dirección de difusión (Voigt lo analiza en dirección paralela), y que solo es válido en el régimen diluido, lo que resulta en una condición poco realista, ya que, como se mencionó anteriormente, el rango de interés práctico es el régimen semi-diluido.

- **Modelo de Cussler (1988)**

A diferencia del modelo de Nielsen, E.L. Cussler⁴ considera matrices con mayor carga y con obstáculos posicionados regular o aleatoriamente. Este modelo predice la variación de la difusividad de la membrana en función del cuadrado del producto entre la relación de aspecto y la carga ($\alpha\phi$).

(a)



(b)

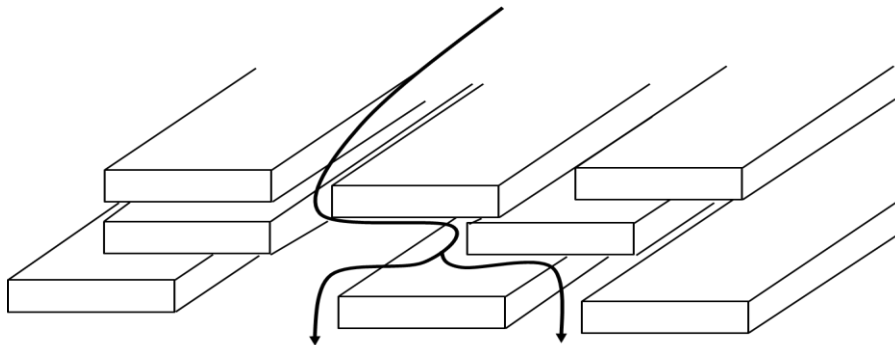


Figura 2.8. Modelos de membranas de barrera. (a) Obstáculos formando un arreglo regular. (b) Obstáculos posicionados al azar.

A continuación, se describe cada uno de los modelos presentados en la Figura anterior. Para aquel mostrado en la Figura 2.8 (a), los obstáculos están cercanos unos de los otros, por lo que se espera que la tortuosidad de la trayectoria controle la difusión. En este arreglo, la difusividad relativa se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{D}{D_0} = \left(1 + \alpha^2 \frac{\phi^2}{1 - \phi} \right)^{-1} \quad (2.7)$$

Por otra parte, el desarrollo del modelo presentado en la Figura 2.8 (b), aquel de obstáculos posicionados al azar, es una generalización del caso discutido anteriormente. Debido a que no es posible pretender que las inclusiones formen un arreglo perfecto, se debe examinar el caso más general de obstáculos interespaciados aleatoriamente dentro de la matriz. El resultado para una membrana de estas características se expresa en la ecuación (2.8).

$$\frac{D}{D_0} = \left(1 + \mu\alpha^2 \frac{\phi^2}{1 - \phi} \right)^{-1} \quad (2.8)$$

donde μ es un factor geométrico desconocido que considera la forma de la inclusión y la característica aleatoria del medio en forma combinada.

Los dos modelos mostrados en la Figura 2.8, predicen una variación idéntica de la difusividad con la tortuosidad. Esto indica que la permeabilidad varía de la misma forma con la carga independientemente de la geometría, siendo la relación de aspecto de los obstáculos idéntica para ambos modelos. Es decir, la difusividad relativa solo depende del producto $\alpha\phi$.

- **Modelo de Eitzman-Cussler (1996)**

A partir de los argumentos en que se basa el modelo de Cussler descrito por la ecuación (2.7), Eitzman y Cussler⁵ propusieron una modificación que introduce la orientación para un arreglo regular de obstáculos. Los autores observan experimentalmente que variar el ángulo de orientación entre 0 y 15° reduce la permeabilidad relativa en un 40 % para obstáculos de relación de aspecto de alrededor de 30. El argumento usado por los autores es que cuando los obstáculos se encuentran inclinados, el área para la difusión se reduce y el espesor de cada capa aumenta. Como ambos son función de $\cos \theta$, introducen un factor $\cos^2 \theta$ en una ecuación que aproxima el modelo de Cussler descrito por la ecuación (2.7). La expresión que resulta es:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \phi}{\alpha^2 \phi^2 \cos^2 \theta} \quad (2.9)$$

- **Modelo de Bharadwaj (2001)**

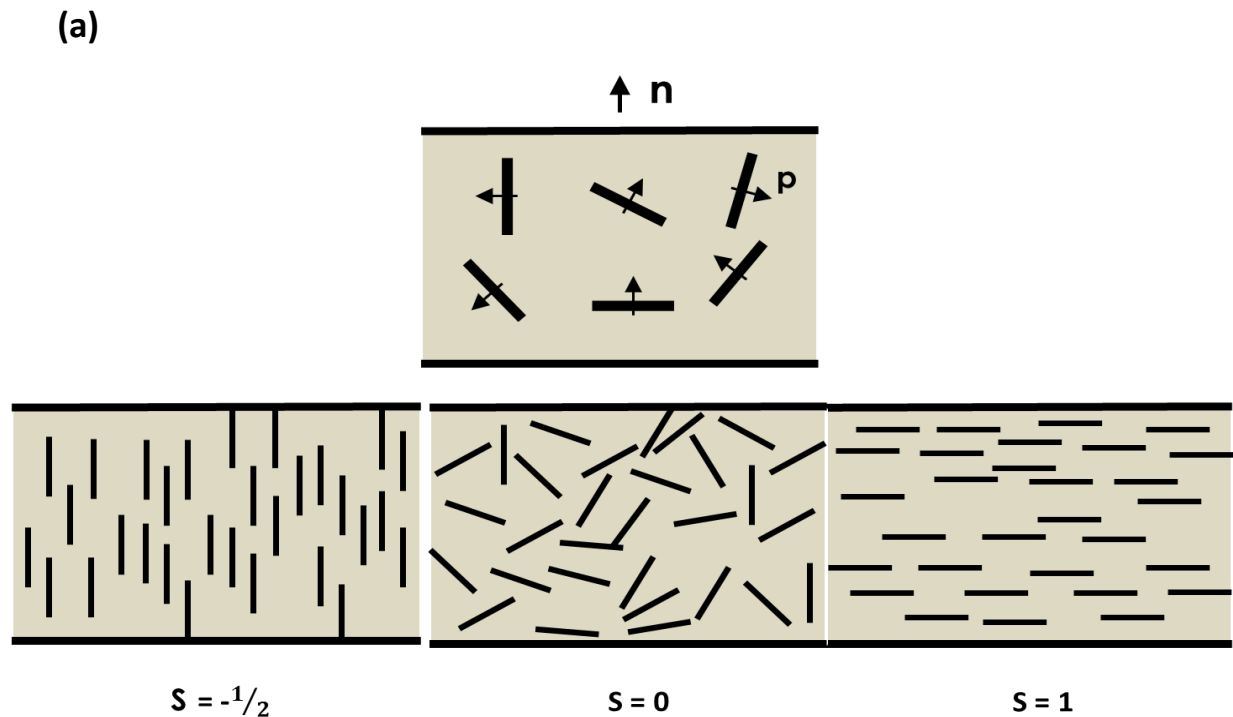
R.K. Bharadwaj⁶ propone modelar la orientación relativa de las láminas en la matriz mediante la modificación del modelo de Nielsen (ecuación (2.5)). El modelo descrito por Nielsen realiza la suposición clave de que las láminas se ubican de manera de que la normal de cada una de éstas coincida con la dirección de difusión. Claramente, este arreglo de láminas resulta en una tortuosidad mayor. Cualquier

desviación del arreglo en el que las normales de las láminas se encuentren paralelas a la dirección de difusión conduciría a la deterioración de las propiedades de barrera.

Los dos extremos, tanto la orientación paralela como perpendicular de las láminas, pueden ser descritos mediante la ecuación (2.5) y la ecuación (2.6), respectivamente. Para rangos intermedios de orientación, Bharadwaj propone considerar la dependencia del factor de tortuosidad con el parámetro de orden (S) de las láminas de una manera continua y cuantitativa. Este parámetro se define como:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (2.10)$$

donde θ representa el ángulo entre la dirección de los vectores unitarios de la orientación preferencial (n) y de la normal de la lámina (p), ilustrado en la Figura 2.9 (a). Notar que, como se discutirá más adelante, “ S ” no intenta describir el ángulo medio, sino la desviación de los valores del ángulo con respecto a un ángulo medio, que, en este caso, es siempre 0° .



(b)

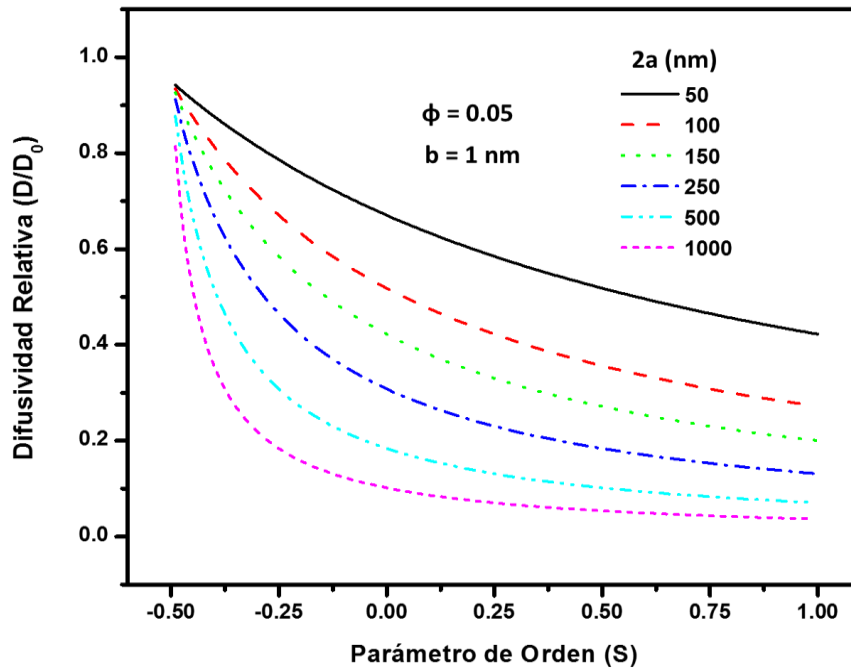


Figura 2.9. (a) Definición de la dirección preferencial de orientación (n) y de las normales de las láminas (p) con respecto a la dirección de difusión. Se ilustran tres valores del parámetro de orden (S) $-1/2$, 0 y 1 . (b) Efecto de la orientación de las láminas, para diferentes longitudes, en la difusividad relativa siendo $\phi=0.05$ y $b=1\text{nm}$.

La función descrita por la ecuación (2.10) puede variar desde 1 ($\theta=0^\circ$), representando orientación perfecta de los vectores unitarios normales de las láminas p con n , hasta $-1/2$ ($\theta=90^\circ$), indicando orientación perpendicular. El valor de 0 representa orientación al azar de las láminas, como se aprecia en la Figura 2.9 (a). Los corchetes angulares indican el promedio sobre todas las láminas del sistema. Por otra parte, el factor de tortuosidad del modelo de Nielsen se modifica para incorporar el parámetro de orden, y la difusividad relativa queda expresada por la ecuación (2.11).

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{a}{b} \phi \left(\frac{2}{3}\right) \left(S + \frac{1}{2}\right)} = \frac{1 - \phi}{1 + \left(\frac{2}{3}\right) \alpha \phi \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad (2.11)$$

La expresión anterior se reduce a la ecuación (2.5) cuando $S=1$ (orientación perpendicular). Se espera que las propiedades de barrera presenten mejoras para este valor de S y disminuyan de manera continua como predice la ecuación (2.11) hasta alcanzar la permeabilidad de la matriz pura cuando $S= -1/2$, (orientación paralela), donde las láminas se ubican de manera que existe un aumento insignificante en la tortuosidad. En la Figura 2.9 (b), se representa la dependencia de la difusividad relativa con el parámetro de orden, S , según la ecuación (2.11) y, además, se muestra la relación que existe entre la longitud de la lámina y dicho parámetro. Las láminas cortas, en virtud de la baja relación entre $2a$ y b , son más sensibles al parámetro de orden. Una pequeña rotación aleatoria de las normales de las láminas respecto de la orientación preferencial es suficiente para degradar las propiedades de barrera significativamente. Por el contrario, al incrementarse la longitud de la lámina, el aumento en la relación entre $2a$ y b ayuda a reducir la dependencia de la difusividad con el parámetro de orden.

Por último, es importante resaltar que el modelo de Bharadwaj es el único que tiene en cuenta el efecto de la dispersión del ángulo de orientación de las láminas presentes en la matriz mediante el parámetro de orden, S . Como limitación, al igual que el modelo de Nielsen, este modelo solo resulta válido en el régimen diluido.

- **Modelo de Lape (2004)**

El modelo propuesto por N.K. Lape⁷ cuantifica el cambio en la permeabilidad del sistema analizando el caso de obstáculos que forman un arreglo regular o al azar, introduciendo mejoras en el modelo de Cussler. Este modelo plantea argumentos geométricos más simples que Cussler, obteniendo la misma ecuación, (2.7), para el arreglo regular, y caracterizando el factor desconocido de la ecuación (2.8), μ , correspondiente al arreglo de obstáculos al azar.

- **Arreglo regular**

Se idealiza una membrana con obstáculos regularmente espaciados, como se aprecia en la Figura 2.8 (a). Las teorías de transporte predicen que la difusividad con obstáculos, D , se reduce desde aquella en la matriz pura, D_0 , por el producto del área reducida y el aumento del largo del camino:

$$\frac{D}{D_0} = \left(\frac{A_f}{A_0}\right) \left(\frac{l}{l'}\right) \quad (2.12)$$

donde A_0 es el área transversal disponible para la difusión en la matriz pura; A_f es el área transversal disponible para la difusión en la matriz cargada con obstáculos; l es el ancho de la membrana, y l' es la distancia que el soluto debe recorrer para atravesar la membrana cargada con obstáculos (Ver Figura 2.5). Introduciendo los parámetros de carga, ϕ , y relación de aspecto, α , se llega a la ecuación de Cussler,

ecuación (2.7), en la que se expresa la reducción de la difusividad como resultado de la incorporación de obstáculos.

- **Arreglo al azar**

En el arreglo al azar de obstáculos, el cambio en las propiedades de barrera se encuentra aún dominado por el aumento de la distancia recorrida por el soluto para atravesar la membrana cargada y la reducción del área disponible para la difusión. Cuando la especie difunde a través de la matriz pura, ésta debe viajar el ancho l de la membrana. Cuando el mismo soluto difunde a través de la membrana con obstáculos alineados, el largo del camino incrementa por la distancia que debe recorrer alrededor de cada inclusión al intersectarla. Como se comentó previamente, se asume el caso límite en que los obstáculos se ubican al azar en cada capa, y que las capas subsecuentes se disponen aleatoriamente una por encima de la otra. Se asume, además, que la especie penetrante intersecta a cada inclusión en un punto aleatorio a lo largo de su longitud, como se muestra en la Figura 2.10, y que el soluto tiene la misma probabilidad de encontrar un obstáculo en cualquier punto de su trayectoria.

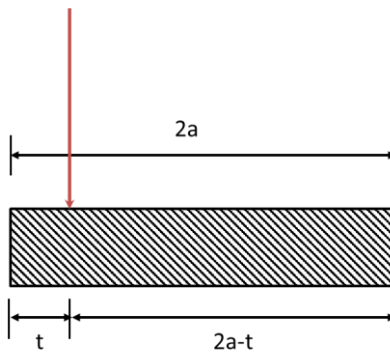


Figura 2.10. Detalles geométricos.

El parámetro t representa la distancia más corta hacia el extremo de la inclusión desde el punto en el que el soluto intersecta al obstáculo. Teniendo en cuenta el número de obstáculos promedio intersectados por la especie penetrante al atravesar la membrana y la distancia promedio que el soluto debe recorrer para alcanzar el borde de cada obstáculo, se encuentra que la distancia recorrida por el soluto que difunde a través de la membrana cargada con obstáculos ubicados al azar es:

$$I' = 1 + \left(\frac{\phi l}{b}\right) \left(\frac{2a}{3}\right) \quad (2.13)$$

El efecto del espaciado al azar está dado por el factor (2/3), determinando así el valor del factor geométrico μ presente en la ecuación (2.8), correspondiente al modelo de Cussler.

Para determinar el efecto de las ubicaciones aleatorias de los obstáculos en la permeabilidad, es necesario considerar el área modificada disponible para la difusión. Ésta puede ser calculada dividiendo el volumen disponible por la distancia recorrida para atravesar la membrana:

$$\frac{A_0}{A_f} = \frac{V_m/l}{(V_m - V_f)/l'} \quad (2.14)$$

donde V_m es el volumen total de la membrana y V_f es el volumen ocupado por todos los obstáculos de la membrana. Combinando las ecuaciones (2.13) y (2.14) con la definición de fracción volumétrica ($\phi = V_f/V_m$), resulta:

$$\frac{A_0}{A_f} = \frac{1}{1 - \phi} \left(\frac{l'}{l} \right) = \frac{[1 + (2/3)\alpha\phi]}{1 - \phi} \quad (2.15)$$

Empleando la ecuación (2.12), la difusividad relativa de una membrana cargada con obstáculos ubicados al azar es, por lo tanto:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - \phi}{[1 + (2/3)\alpha\phi]^2} \quad (2.16)$$

Este modelo, al igual que el modelo de Cussler, aplica a materiales con geometrías simplificadas, ya que solo resulta válido en aquellos materiales que presentan obstáculos con la misma orientación ($\theta=0^\circ$).

- **Modelo de Lusti (2004)**

El modelo propuesto por H.R. Lusti⁸ plantea una función exponencial simple que gobierna la reducción de la permeabilidad a partir del aumento de la relación de aspecto y de la fracción volumétrica de las inclusiones. En este modelo, los comportamientos se obtienen a partir de simulaciones numéricas.

- **Obstáculos alineados**

Para membranas con obstáculos completamente alineados, la reducción de la difusividad relativa está gobernada por una función exponencial que depende del producto $\alpha\phi$, como se muestra a continuación.

$$\frac{D}{D_0} = \exp \left\{ - \left(\frac{\alpha\phi}{x_0} \right)^\beta \right\} \quad (2.17)$$

siendo los parámetros $x_0=3.47$ y $\beta=0.71$, obtenidos mediante un ajuste de datos de simulaciones numéricas. En la práctica, sin embargo, debido a la aglomeración y desorientación de los obstáculos, la idealización de inclusiones completamente alineadas es difícil de alcanzar.

- **Obstáculos desorientados**

Por otra parte, se estudia la influencia de la desorientación de los obstáculos en la permeabilidad. Para compuestos que presentan obstáculos orientados al azar, se caracteriza la difusividad relativa, $D_{\text{aleatorio}}$, basada en el valor medio de los componentes diagonales del tensor de difusividad, es decir, $D_{\text{aleatorio}} = (D_{11} + D_{22} + D_{33})/3$.

Para cuantificar la influencia de la desorientación de las inclusiones en la difusividad relativa, se introduce la relación χ , definida como:

$$\chi = \frac{D_0 - D_{\text{aleatorio}}}{D_0 - D_{\text{alineado}}} \quad (2.18)$$

donde $D_{\text{aleatorio}}$ y D_{alineado} indican los coeficientes de difusividad relativa de las morfologías con obstáculos completamente alineados y desorientados en forma aleatoria, respectivamente. El coeficiente D_{alineado} se calcula mediante la ecuación (2.17).

- **Modelo de Minelli (2011)**

El modelo propuesto por M. Minelli⁹ se formuló a partir de simulaciones numéricas de membranas de barrera por elementos finitos. Se sabe que el efecto de barrera es menor para inclusiones al azar que con respecto a inclusiones alineadas, a pesar de que los primeros sistemas presenten tendencias muy similares con respecto a lo segundos, al menos para valores bajos de $\alpha\phi$. Esta similitud indica que se puede intentar un procesamiento de datos simple para aplicar los resultados de sistemas alineados también para sistemas al azar.

La comparación antes mencionada sugiere el empleo del mismo modelo para sistemas alineados y aleatorios, una vez asumido un valor efectivo de la relación de aspecto en sistemas al azar igual a la mitad del valor geométrico ($\alpha_{\text{eff}}=\alpha/2$), y una geometría del espacio entre obstáculos unitaria, para ambos sistemas. Estos valores fueron determinados mediante el ajuste de los resultados numéricos de simulaciones. A partir de estas suposiciones, se derivaron dos expresiones diferentes presentadas en la ecuación (2.19), manteniendo dos rangos separados del parámetro r , representado por la ecuación (2.20), en términos de la carga y la relación de aspecto de las inclusiones.

$$\left(\frac{D}{D_0}\right) = \left\{ \begin{array}{l} r \leq 1 \quad \left(\frac{\phi}{2\alpha}(\alpha+2)^2 + \frac{\phi^2(\alpha+2)^4}{4(\alpha^2 - \alpha\phi(\alpha+2))} + \frac{2}{\pi}(\alpha+2)^2 \ln \left[\frac{2}{\pi} \left(\frac{\alpha}{\phi(\alpha+2)} - 1 \right) \right] \right)^{-1} \\ r > 1 \quad \left(1 + \frac{\phi}{2}(\alpha+2) + \frac{2\phi}{\pi\alpha}(\alpha+2)^2 \ln \left[\frac{1}{\pi}(\alpha+2) \right] \right)^{-1} \end{array} \right\} \quad (2.19)$$

donde

$$r = \frac{2(\alpha - \phi(\alpha+2))}{\phi(\alpha+2)^2} \quad (2.20)$$

Este modelo presenta la limitación de utilizar una formulación compleja para la representación de la difusividad relativa.

- **Modelo de Greco y Maffezzoli (2013)**

El modelo desarrollado por A. Greco y A. Maffezzoli¹⁰, deriva de la probabilidad de colisión de las partículas difusivas con los obstáculos. La difusividad relativa solo depende de la longitud promedio del camino de la especie difusiva en la matriz con obstáculos, l' , en relación a la longitud en la matriz pura, l , como se indica en la ecuación (2.21). Esta longitud depende, a su vez, de la morfología del material (fracción volumétrica, relación de aspecto y ángulo orientación de los obstáculos). Además, para un dado

valor del ángulo de orientación, el coeficiente de difusión depende de la variable independiente dada por el producto entre la carga y la relación de aspecto, como se mencionó anteriormente en otros modelos.

$$\frac{D}{D_0} = \left(\frac{l}{l'}\right)^4 \quad (2.21)$$

Por lo tanto, la predicción del coeficiente de difusión de la membrana solo requiere del cálculo de la longitud de la trayectoria promedio de las partículas difusivas. Esta longitud está relacionada con el número de colisiones en la superficie de las inclusiones y con la trayectoria adicional que implica cada colisión, al igual que se evaluó en el modelo de Lape.

La difusividad relativa queda determinada por la siguiente ecuación:

$$\frac{D}{D_0} = \left(1 + \frac{\pi}{\sqrt{3}} \frac{\phi}{3.62} \alpha \cos\theta (1 - \sin\theta)\right)^{-4} \quad (2.22)$$

Sin embargo, la limitación de este modelo radica en que predice que la orientación es la misma para todas las inclusiones del sistema, sin incorporar ningún elemento que describa la posible dispersión del ángulo.

2.3 Comparación entre modelos

A continuación, se realiza la comparación de los modelos presentados en la sección 2.2 Para ello, se grafican las curvas correspondientes a la difusividad relativa para algunos de éstos en función de la carga. Los valores de la misma se varían en el rango útil y se asume un valor de relación de aspecto de 50. La siguiente comparación se efectúa para el caso en que los obstáculos se encuentran orientados perpendicularmente a la dirección de difusión, formando un arreglo regular.

Algunos modelos brindan resultados similares como es el caso de Minelli y Lusti, o el caso de Cussler y Lape, por lo que no se representan en la Figura 2.11 todos los modelos introducidos en la sección 2.2, sino solo aquellos en los que se pueda apreciar una diferencia clara.

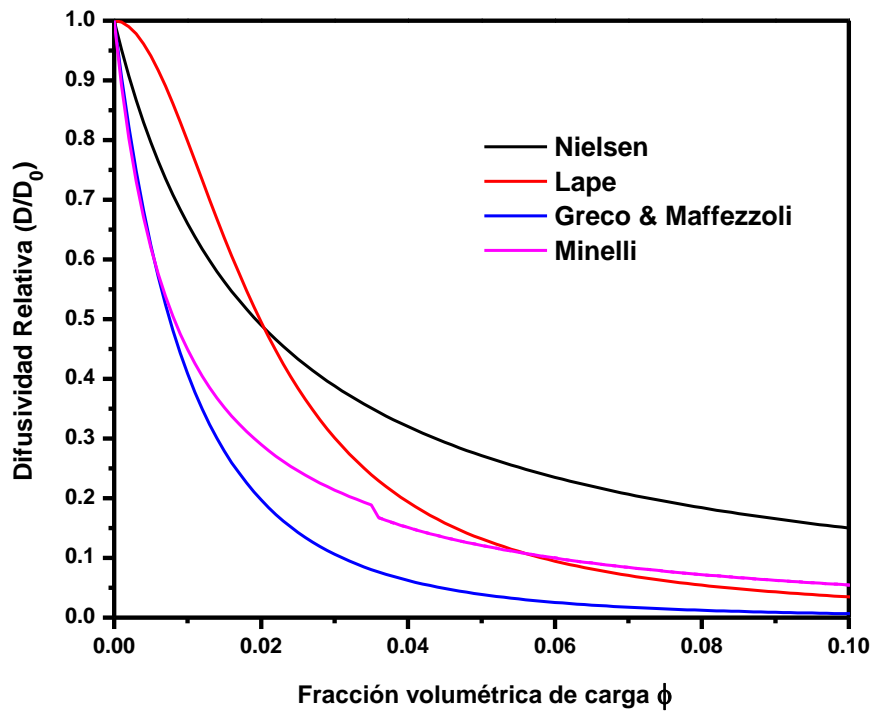


Figura 2.11. Comparación de modelos.

Se observa en la Figura 2.11, que al aumentar la carga disminuye la difusividad relativa, pues un aumento de la misma conduce a una mayor tortuosidad en la trayectoria que debe recorrer la especie penetrante para atravesar la membrana con obstáculos, introduciendo una reducción en el área disponible para la difusión. Otro aspecto a destacar es que no se ve representado el modelo de Bharadwaj, ya que para $\theta=0^\circ$, el parámetro S toma el valor de 1, y, por lo tanto, la expresión (2.11) se reduce a la correspondiente a Nielsen. Además, el modelo de Cussler y Lape están representados por la misma expresión, ecuación (2.7), por lo que solo se grafica la curva de Lape. Otros modelos que exhiben un comportamiento similar son los de Minelli y Lusti, por lo que se representa únicamente la curva de Minelli. Se puede observar el salto en la función correspondiente al modelo de Minelli debido a que la difusividad relativa se expresa mediante dos funciones diferentes según el rango de r que le corresponda, el cual depende, a su vez, del valor de la carga.

2.4 Antecedentes en la experimentación

En esta sección se analiza la información experimental existente dedicada a la verificación de los modelos de predicción antes descriptos. El análisis evalúa si en el trabajo existe una caracterización completa de la estructura de la membrana de barrera que permita una predicción de los coeficientes de

difusión a partir de los modelos descriptos y su comparación con los obtenidos del experimento. A continuación, se describen cada uno de los experimentos y los factores de estructura analizados:

- **Efecto de la carga ϕ (Dunkerley, Shmidt - 2010)**

En este experimento, se estudió la velocidad de permeación del oxígeno en función del contenido de arcilla (montmorillonita modificada) en poliestireno¹¹. Las láminas de arcilla se encontraban altamente orientadas de manera perpendicular a la dirección de difusión. Sin embargo, aún en sistemas con cargas muy bien alineadas como estos, la orientación no resultaba perfecta debido a la ondulación de las láminas. Los resultados mostraron que cargas con elevada relación de aspecto como son las nanoarcillas mejoran sustancialmente las propiedades de barrera, aunque el valor de la relación de aspecto no fue establecido. Como se aprecia en la Figura mostrada a continuación, la adición de arcilla resulta en una reducción exponencial de la permeabilidad al oxígeno.

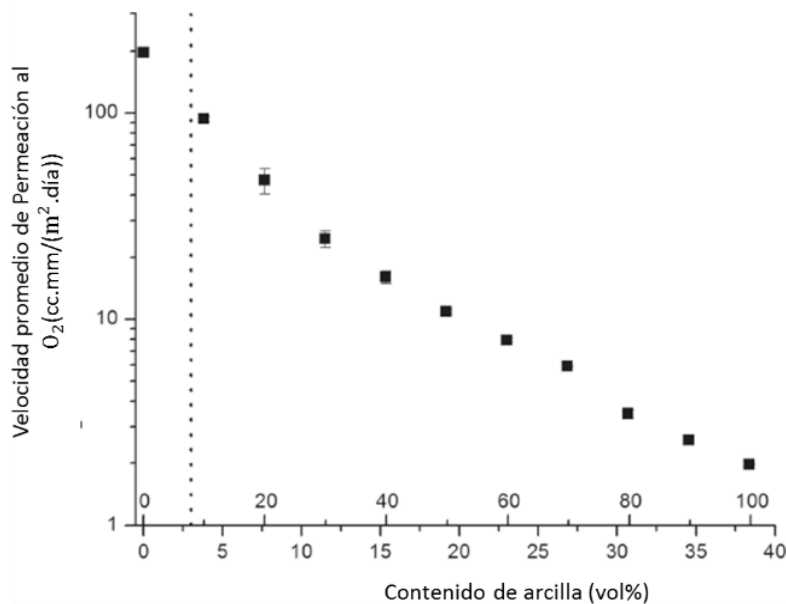


Figura 2.12. Datos experimentales de permeación al oxígeno en nanocompuestos formados por poliestireno cargados con arcilla.

Debido a que la estructura de la membrana no estaba completamente caracterizada, no fue posible predecir la difusividad a partir de modelos. En su lugar, los autores realizaron un ajuste del parámetro de estructura α a modelos como Nielsen, Cussler, Gusev y Lusti, Friedrickson y Bicerano, y Bharadwaj. El ajuste fue razonablemente bueno hasta valores de carga del 10%. Los autores mejoraron el ajuste afectando el factor de tortuosidad de los modelos anteriores por el parámetro de orden descripto

por Bharadwaj. Con este nuevo enfoque, en el que se ajustaron dos parámetros, α y S , se logró una mejor concordancia con los datos experimentales hasta valores de carga del 25%.

- **Efecto del ángulo de orientación θ (Eitzman, Cussler - 1996)**

En este trabajo, se evaluó el efecto del contenido, la relación de aspecto y la orientación de la carga en la difusión del dióxido de carbono al incorporar mica/vermiculita en una matriz de copolímero de silicona y policarbonato¹². Para estudiar los primeros dos efectos, se cortaron muestras del bloque de nanocompuesto de manera de que la carga se oriente a 0° . Se encontró que la difusión no varía linealmente con la carga, sino con el cuadrado de ésta, al igual que la relación de aspecto, mostrando concordancia con el modelo de Lape. Por otra parte, se estudió el efecto del ángulo, cortando muestras en diferentes orientaciones. Se halló que modificando el ángulo desde 0° hasta 10° , el efecto de barrera se reduce en un 40% aproximadamente. Además, los datos experimentales ajustaban a simulaciones de Monte-Carlo, sugiriendo una dependencia $\cos^2\theta$ con el ángulo (se tomó $\alpha=10$ y $\phi=0.1$). Sin embargo, la dispersión en los resultados no permitió estudiar el comportamiento de la orientación para ángulos mayores.

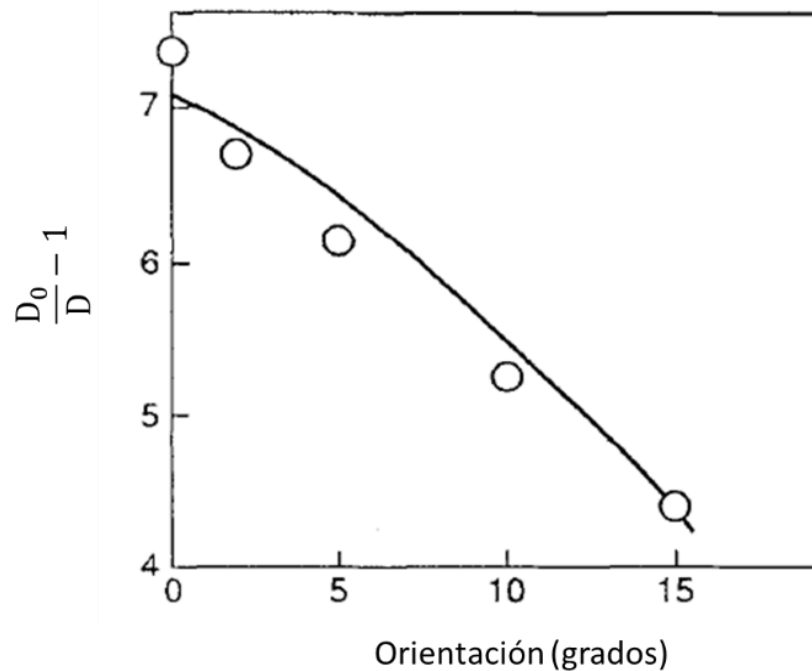


Figura 2.13. Experimentos para ángulos pequeños en nanocompuestos de copolímero de silicona y policarbonato cargados con mica/vermiculita. La línea continua representa predicciones por Monte-Carlo.

- **Permeabilidad en materiales con estructura altamente controlada (Dondero, Tomba, Cisilino - 2013)**

En el trabajo de Dondero, Tomba y Cisilino¹³, se trató el modelado y la fabricación de estructuras barrera para monitorear la difusión. La carga fue introducida como huecos a 0° tallados en una matriz, con el fin de lograr morfologías bien definidas. Sin embargo, las limitaciones en la técnica de tallado no permitieron alcanzar dimensiones reducidas (las dimensiones de tallado eran 200 μm de ancho y 2000 μm de longitud), por lo que se fabricaron especímenes de gran tamaño. Estas muestras modelo permitieron controlar la difusión de la especie penetrante, 1-octadecanol, en matrices de PDMS talladas. La estrategia de medición consistió en realizar un mapeo de concentración de la especie penetrante por microscopía Raman en un conjunto de líneas ubicadas a diferentes distancias del suministro de dicha especie. Como las dimensiones de los obstáculos fueron demasiado grandes en relación a la región muestreada, del orden de pocos micrones, las mediciones reflejaron el efecto local del obstáculo más que el efecto global de barrera de la estructura completa. Por esa razón, la metodología empleada no sirvió para obtener permeabilidades relativas de la membrana completa ni para producir un seguimiento sistemático de la difusión. Los tiempos de difusión resultaron demasiado extensos para el monitoreo debido a las grandes dimensiones de las muestras por lo que las mediciones se realizaron únicamente cerca del reservorio de ODOL. En la siguiente Figura se presentan resultados de intensidad de la especie difusiva en función de la distancia al suministro de la misma para un tiempo de 3 horas.

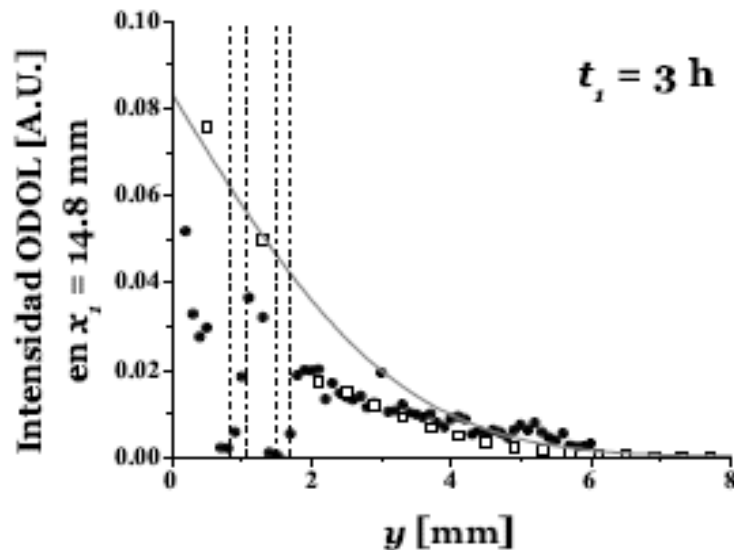


Figura 2.14. Evolución del perfil de intensidad de ODOL por volumen de muestra a lo largo del camino de difusión $x_1=14.8 \text{ mm}$ para un tiempo de 3 horas.

En la Figura 2.14, los símbolos abiertos representan los resultados experimentales mientras que los cerrados corresponden a simulaciones BEM (modelo de elementos de borde), con los cuales se efectuaron comparaciones en dicho trabajo. La línea sólida representa el modelo analítico de Fick para una matriz sin obstáculos. En los datos experimentales, se observa el efecto que generan los obstáculos a nivel local, indicado con líneas punteadas. Este efecto consta de discontinuidades en el perfil de intensidad del ODOL en las posiciones coincidentes con las barreras. Además, se muestra que al incrementarse la distancia al suministro de ODOL, se reduce la intensidad de la especie. El valor de x indica la posición en que se realizaron las mediciones, que, en este caso, corresponde a un valor de 14.8 mm desde el límite izquierdo del recinto con inclusiones.

REFERENCIAS

- ¹ **G.H. Friedrichson, J. Bicerano.** Barrier properties of oriented disk composites. *J. Chem. Phys.* Vol. 110, págs. 2181-2188. (1999).
- ² **W.R Vieth.** Diffusion in and through polymers. Principles and Applications. *Ed: Hanser, Nueva York, USA.* Págs. 73-76. (1991).
- ³ **L.E. Nielsen.** Models for the permeability of filled polymer systems. *J. Macromol. Sci. A.* Vol. 1, págs. 929-942. (1967).
- ⁴ **E.L. Cussler y otros.** Barrier Membranes. *J. Membr. Sci.* Vol. 38, 2, págs. 161-174. (1998).
- ⁵ **D.M. Eitzman, R.R. Melkote, E.L. Cussler.** Barrier membranes with tipped impermeable flakes. *AIChE Journal.* Vol. 42, págs. 2-9. (1996).
- ⁶ **R.K. Bharadwaj.** Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules.* Vol. 34, págs. 9189-9192. (2001).
- ⁷ **N.K. Lape, E. E. Nuxoll, E.L. Cussler.** Polydisperse flakes in barrier films. *J. Membr. Sci.* Vol. 236, págs.29-37. (2004).
- ⁸ **H.R. Lusti, A.A. Gusev, O. Guseva.** The influence of platelet disorientation on the barrier properties of composites: a numerical study. *Modell. Simul. Mater. Sci.* Vol. 12, págs. 1885-1893. (2004).
- ⁹ **M. Minelli, M.G. Baschetti, F. Doghieri.** A comprehensive model for mass transport properties in nanocomposites. *J. Memb. Sci.* Vol.381, págs. 10-20. (2011).
- ¹⁰ **A. Greco, A. Maffezzoli.** Two-dimensional and three dimensional simulation of diffusion in nanocomposite with arbitrarily oriented lamellae. *J. Memb. Sci.* Vol. 442, págs. 238-244. (2013).
- ¹¹ **E. Dunkerey, D. Schmidt.** Effects of Composition, Orientation and Temperature on the O₂ Permeability of Model Polymer/Clay Nanocomposites. *Macromolecules.* (2010).
- ¹² **D.M. Eitzman, R.R. Melkote, E.L. Cussler.** Barrier Membranes with Tipped Impermeable Flakes. *AIChE Journal.* (1996).
- ¹³ **M. Dondero, J.P. Tomba, A.P. Cisilino.** The effect of flake orientational order on the permeability of barrier membranes: numerical simulations and predictive models. *J. Memb. Sci.* Vol. 514, págs. 95-104. (2013).

Capítulo 3

NUEVO MODELO PARA LA PREDICCIÓN DE LA DIFUSIVIDAD

En el presente Capítulo, se analiza un nuevo modelo recientemente publicado que permite calcular en forma independiente la difusividad relativa en las diferentes direcciones a partir de la adaptación de los modelos presentados en el Capítulo 2. El desarrollo utiliza como base simulaciones numéricas rigurosas de la membrana en cuanto a detalles de geometría del obstáculo. Este modelo, representado por ecuaciones simples, permite tratar de manera natural el efecto del ángulo y la desviación en los valores de ese ángulo sobre la permeabilidad, además del efecto de la carga y la relación de aspecto. Por último, se analiza el comportamiento de la difusividad en función de los diferentes parámetros en condiciones de aplicación desde el régimen diluido hasta semi-diluido.

3.1 Anisotropía en la difusividad y tensor de rotación

El problema a abordar es la difusión bidimensional de una especie penetrante a través de una matriz isotrópica y homogénea, cargada con obstáculos rectangulares impermeables. Al incorporarse obstáculos, la membrana se torna anisotrópica con respecto a las propiedades difusivas. Por este motivo, la difusividad (**D**) puede expresarse como una matriz de difusividad cuyos componentes, D_{ij} , indican su valor en las diferentes direcciones. Estos componentes se asocian a la dirección “i” del flujo debido al gradiente de concentración en la dirección “j”. La matriz de difusividad se expresa como:

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

donde las letras en negrita indican matrices. Debido a que **D** es un tensor de segundo orden, éste puede ser rotado utilizando la fórmula de rotación:

$$\mathbf{D}' = \mathbf{RDR}^T = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Desarrollando el producto de matrices presentado en la ecuación anterior, se obtienen las expresiones correspondientes a los componentes de difusividad relativa (D_{11}/D_0) y (D_{22}/D_0):

$$\left(\frac{D_{11}}{D_0}\right)_\theta = \left(\frac{D_{11}}{D_0}\right)_{0^\circ} \cos^2(\theta) + \left(\frac{D_{22}}{D_0}\right)_{0^\circ} \sin^2(\theta) \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{D_{22}}{D_0}\right)_\theta = \left(\frac{D_{11}}{D_0}\right)_{0^\circ} \sin^2(\theta) + \left(\frac{D_{22}}{D_0}\right)_{0^\circ} \cos^2(\theta) \quad (3.4)$$

donde (D_{11}/D_0) y (D_{22}/D_0) representan los componentes de difusividad relativa en la dirección paralela y perpendicular a la dirección de difusión de la especie penetrante, respectivamente. Notar que cuando $\theta=90^\circ$, $(D_{22}/D_0)_{90^\circ}=(D_{11}/D_0)_{0^\circ}$, según las expresiones anteriores. Se puede observar además que en las ecuaciones (3.3) y (3.4) aparece un $\cos^2\theta$, de manera similar al modelo de Eitzman-Cussler representado por la ecuación (2.9).

3.2 Análisis del nuevo modelo para la predicción de la difusividad

Se comienza revisando brevemente el componente del tensor de difusividad (D_{22}/D_0) en el marco de los modelos simples antes descriptos. Los modelos de Nielsen (ecuación (2.5)), Lape (ecuación (2.16)), Lusti (ecuación (2.17)), y Minelli (ecuación (2.19)) permiten obtener valores de difusividad relativa solo en el caso en que $\theta=0^\circ$ y $\sigma=0^\circ$. El modelo de Nielsen resulta demasiado simple para la predicción de la difusividad, ya que considera únicamente el caso de un arreglo regular de obstáculos orientados en dirección perpendicular a la dirección de difusión, siendo válido solo en régimen diluido. El modelo de Lusti también es válido para bajas cargas, por lo que ninguno de estos modelos se considera en la formulación de la nueva ecuación, pues el rango de interés práctico es el semi-diluido, como se indicó anteriormente. Para tratar membranas con obstáculos orientados, se puede abordar el modelo propuesto por Bharadwaj (ecuación (2.11)) y el de Greco & Maffezzoli (ecuación (2.22)), que son los únicos que estudian el efecto de la orientación de los obstáculos. Por un lado, el modelo de Bharadwaj no considera el efecto del ángulo de orientación medio, $\bar{\theta}$, sino el del parámetro de orden, S . Este parámetro, como se mencionó anteriormente, describe la desviación de los valores del ángulo medio, que, en este caso, es siempre $\bar{\theta}=0^\circ$. Por otra parte, el modelo de Greco y Maffezzoli asume que la orientación es igual para todas las inclusiones. Por este motivo, dicho modelo no resulta adecuado para describir la permeabilidad en membranas con dispersión en la orientación de obstáculos, por lo que no se incluye en la formulación del nuevo modelo.

En el paper desarrollado por Dondero, Tomba y Cisilino¹, se efectuó la comparación entre los resultados de simulación numérica de BEM (Modelo de elementos de borde) para $\bar{\theta}=0$ con los modelos de Lape, Minelli, Greco y Maffezzoli, y Bharadwaj para el componente (D_{22}/D_0) . Se encontró que los modelos de Lape y Minelli son los que mejor predicen el comportamiento de los resultados de BEM en el rango completo de $\alpha\phi$.

El valor de (D_{11}/D_0) es equivalente a rotar 90° la geometría empleada para calcular (D_{22}/D_0) , y reemplazar la relación de aspecto en forma correspondiente. En esta geometría rotada, las dimensiones de los obstáculos se intercambian, $2a$ toma el valor de b , y b el de $2a$, por lo que la relación de aspecto de las inclusiones es la inversa a la correspondiente a la geometría empleada para calcular (D_{22}/D_0) . Por ejemplo, el modelo de Lape (ecuación (2.16)) puede adaptarse para calcular (D_{11}/D_0) , reemplazando la relación de aspecto por su recíproca¹, como se observa en la ecuación (3.5):

¹ Resulta interesante analizar los comportamientos límites de esta ecuación. La expresión converge a los valores límites de Voigt para $\alpha \rightarrow \infty$, mientras que disminuye rápidamente cuando $\alpha \rightarrow 0$. Este último resultado es consistente con el hecho que cuando $\alpha \rightarrow 0$, la dimensión $b \gg a$, y, por lo tanto, el efecto de barrera en la dirección perpendicular a la dirección de difusión aumenta.

$$\frac{D_{11}}{D_0} = \frac{1 - \phi}{\left(1 + \frac{2\phi}{3\alpha}\right)^2} \quad (3.5)$$

El modelo de Minelli no puede adaptarse fácilmente para calcular (D_{11}/D_0) , ya que la sustitución de α por su recíproca en la ecuación (2.19) no resulta posible como en el modelo de Lape. Debido a su formulación compleja, se requiere un análisis más profundo para el cálculo de (D_{11}/D_0) a partir del modelo de Minelli, por lo que no se utiliza para obtener el nuevo modelo.

Por lo tanto, se concluye que el modelo de Lape es el que permite realizar las mejores predicciones de difusividad tanto para (D_{11}/D_0) como para (D_{22}/D_0) , pero solo para el caso de $\theta=0^\circ$ y sin considerar la desviación del ángulo. Para incluir el efecto de la dispersión del ángulo es necesario integrar el modelo de Bharadwaj al modelo de Lape, que es lo que se describe en la próxima sección.

- ***Ecuación del nuevo modelo***

El nuevo modelo se planteó a partir de la combinación de los modelos de Lape y de Bharadwaj, con el objetivo de considerar el efecto de la dispersión de las inclusiones. Se tomó la ecuación (2.16) y se modificó su denominador para que éste sea función del parámetro de orden, S . La ecuación resultante se muestra a continuación.

$$\left(\frac{D_{22}}{D_0}\right) = \frac{1 - \phi}{\left[1 + \frac{2}{3}\alpha\phi\frac{2}{3}\left(S + \frac{1}{2}\right)\right]^2} \quad (3.6)$$

Además, se propuso expresar el parámetro de orden correspondiente al componente (D_{22}/D_0) en términos de la dispersión en la orientación de los obstáculos, σ , como se muestra a continuaciónⁱⁱ.

$$S = S_{22} = \frac{1}{2}(3 \cdot \cos^2\sigma - 1) \quad (3.7)$$

Es importante destacar que la expresión dada por la ecuación (3.6) se reduce al modelo de Lape cuando $S=1$, es decir cuando los obstáculos se orientan a $\theta=0^\circ$ y, como ocurre en el modelo de Bharadwaj, converge al modelo de Voigt cuando $S=-0.5$, es decir, cuando los obstáculos se orientan a $\theta=90^\circ$. Sin embargo, al igual que ocurre con el modelo de Lape, las predicciones de los valores de (D_{22}/D_0) determinados por la ecuación (3.6), pueden desviarse hasta un 30% de los resultados numéricos de BEM¹. Para mejorar la performance de este modelo, se introdujo una corrección

ⁱⁱ $S=1$ para $\sigma=0^\circ$, $S=0.955$ para $\sigma=10^\circ$, y $S=0.825$ para $\sigma=20^\circ$.

empírica en esta ecuación que consistió en un coeficiente, C, adicionado al segundo sumando del denominador, como se indica en la ecuación (3.8).

$$\left(\frac{D_{22}}{D_0}\right) = \frac{1 - \phi}{\left[1 + C \frac{2}{3} \alpha \phi \frac{2}{3} \left(S + \frac{1}{2}\right)\right]^2} \quad (3.8)$$

Este coeficiente C se calculó mediante el ajuste de los datos obtenidos a partir de las simulaciones de BEM, resultando en C=5/4. Además, puede ser incorporado como un incremento del 25% en el primer factor de 2/3 en la ecuación (3.8), el cual considera el efecto de la distribución al azar de los obstáculos en el modelo de tortuosidad de Lape. Por consiguiente, la expresión resultante para la estimación del coeficiente de difusividad relativa queda determinado por la ecuación (3.9).

$$\left(\frac{D_{22}}{D_0}\right) = \frac{1 - \phi}{\left[1 + \frac{5}{9} \alpha \phi \left(S + \frac{1}{2}\right)\right]^2} \quad (3.9)$$

Debido a que la ecuación (3.9) se reduce a la expresión de Voigt cuando la orientación de los obstáculos es $\theta=90^\circ$, ésta predice valores constantes de (D_{11}/D_0) , independientemente de la relación de aspecto. Por lo tanto, es necesario tener en cuenta la reducción de la difusividad para bajas relaciones de aspecto en este modelo, como lo hace el modelo de Lape. Para ello, se propuso la siguiente expresión (D_{11}/D_0) , al combinar la expresión (3.5) del modelo de Lape con la ecuación (3.9).

$$\left(\frac{D_{11}}{D_0}\right) = \frac{\frac{1 - \phi}{\left[1 + \left(\frac{2}{3} \frac{\phi}{\alpha}\right)\right]^2}}{\left[1 + \frac{5}{9} \alpha \phi \left(S + \frac{1}{2}\right)\right]^2} \quad (3.10)$$

La expresión anterior resulta en el modelo de Lape cuando $S=-0.5$ y en la ecuación de Voigt cuando $\alpha \rightarrow \infty$.

En este caso, la definición del parámetro de orden $S=S_{22}$ dado en la ecuación (3.7) se adaptó para hacer la dispersión de la orientación compatible con la orientación media de los obstáculos, que es $\bar{\theta}=0$. Al rotar la geometría 90° se debe sumar dicha rotación al valor de la dispersión, ya que la desviación se cuantifica desde $\bar{\theta}=0$ ⁱⁱⁱ.

ⁱⁱⁱ Resulta $S=-0.5$ para $\sigma=0^\circ$, $S=-0.455$ para $\sigma=10^\circ$, y $S=-0.325$ para $\sigma=20^\circ$.

$$S = S_{11} = \frac{1}{2} [3 \cdot \cos^2(\sigma + 90^\circ) - 1] \quad (3.11)$$

- **Predicciones de difusividad empleando el nuevo modelo**

A partir de las ecuaciones (3.9) y (3.10), introducidas en la sección anterior, se procede a analizar los componentes de difusividad relativa (D_{11}/D_0) y (D_{22}/D_0) en función de diferentes parámetros. En la Figura 3.1, se grafica el componente D_{22}/D_0 (ecuación (3.9)) en función de la variable independiente $\alpha\phi$.

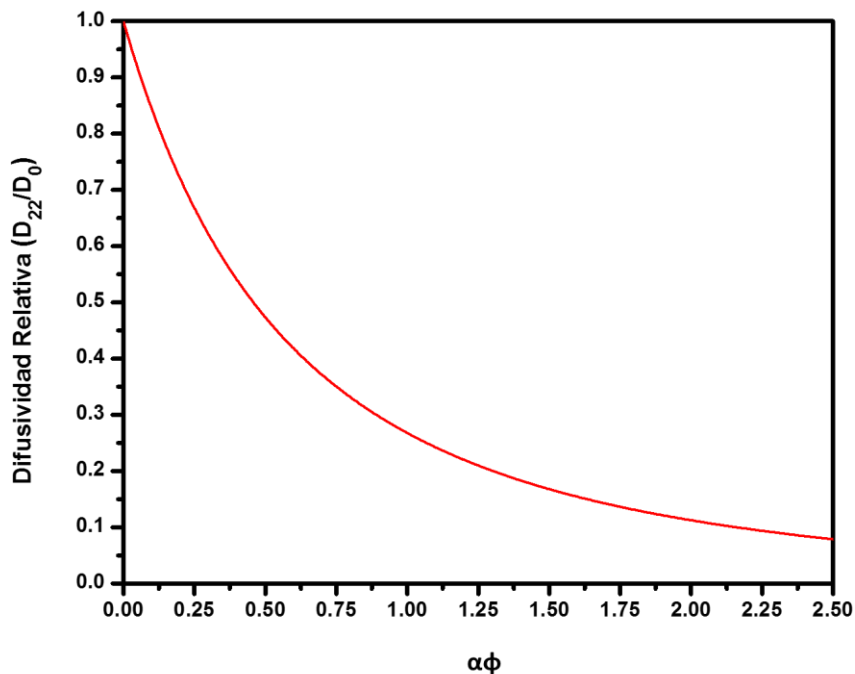


Figura 3.1. Componente de difusividad relativa (D_{22}/D_0) en función de $\alpha\phi$ para $\theta=0^\circ$ y $\sigma=0^\circ$.

Al analizar la Figura 3.1, es posible determinar que, al incrementarse el valor de $\alpha\phi$, la difusividad relativa (D_{22}/D_0) disminuye. Esto se debe a que la membrana se torna menos permeable a la especie penetrante al aumentar la tortuosidad de la trayectoria que la misma debe recorrer y reducirse el área disponible para la difusión. Esto fue discutido en el Capítulo 2 durante la descripción de los modelos. A su vez, se analiza el comportamiento del componente (D_{11}/D_0) en la Figura 3.2.

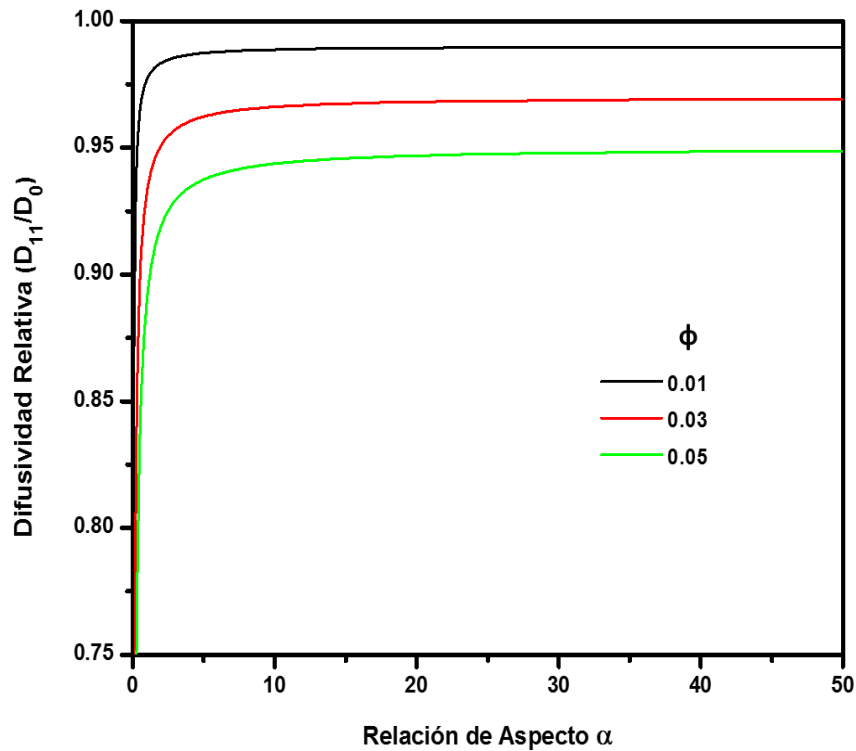


Figura 3.2. Componente de difusividad relativa (D_{11}/D_0) en función de la relación de aspecto α para tres valores de carga, $\phi=0.01$, $\phi=0.03$ y $\phi=0.05$, siendo $S=-0.5$.

Se observa que cuando $S=-0.5$, el modelo descrito por la ecuación (3.10) se reduce al modelo de Lape para bajas relaciones de aspecto, mientras que para elevadas relaciones tiende al modelo de Voigt. Como se mencionó anteriormente, este último modelo define (D_{11}/D_0) independientemente de la relación de aspecto, resultando en valores constantes de difusividad relativa determinados por los diferentes valores de carga.

Por otra parte, se analiza el comportamiento de ambos componentes en función del ángulo de orientación. En la Figura 3.3, se grafica la evolución de las mismas para $\phi=0.03$, $\alpha=50$ y una dispersión del ángulo de $\sigma=20^\circ$. Las curvas se obtienen reemplazando las expresiones (3.9) y (3.10) en las ecuaciones (3.3) y (3.4). Como es de esperarse, se aprecia que el componente de difusividad (D_{22}/D_0) es mínima para obstáculos orientados a $\theta=0^\circ$, alcanzando las mayores propiedades de barrera, mientras que para $\theta=90^\circ$, la barrera logra su mayor permeabilidad. Esto fue discutido previamente en la sección 2.1. El componente (D_{11}/D_0) , presenta un comportamiento opuesto, alcanzando su máximo valor para $\theta=90^\circ$. Cabe destacar, además, que ambos componentes son iguales para $\theta=45^\circ$, ya que la orientación es la misma observada de manera paralela o perpendicular a la dirección de difusión.

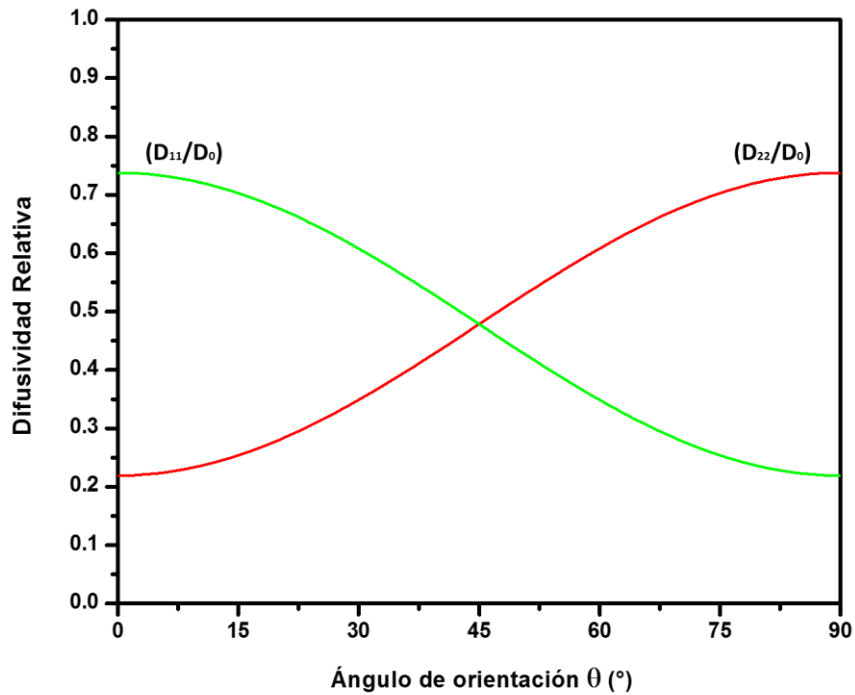


Figura 3.3. Evolución de las componentes de difusividad relativa en función del ángulo de orientación medio para el caso $\phi=0.03$, $\alpha=50$ y $\sigma=20^\circ$.

Por último, se discute el efecto de la dispersión sobre las propiedades de barrera de la membrana. En la Figura 3.4 se ilustran los componentes (D_{22}/D_0) y (D_{11}/D_0) en función de la carga, siendo $\alpha=50$. Se grafican los componentes de difusividad relativa para $\theta=0^\circ$, presentando tres dispersiones del ángulo diferentes, $\sigma=0^\circ$, 10° y 20° , esquematizadas mediante curvas de diferentes colores.

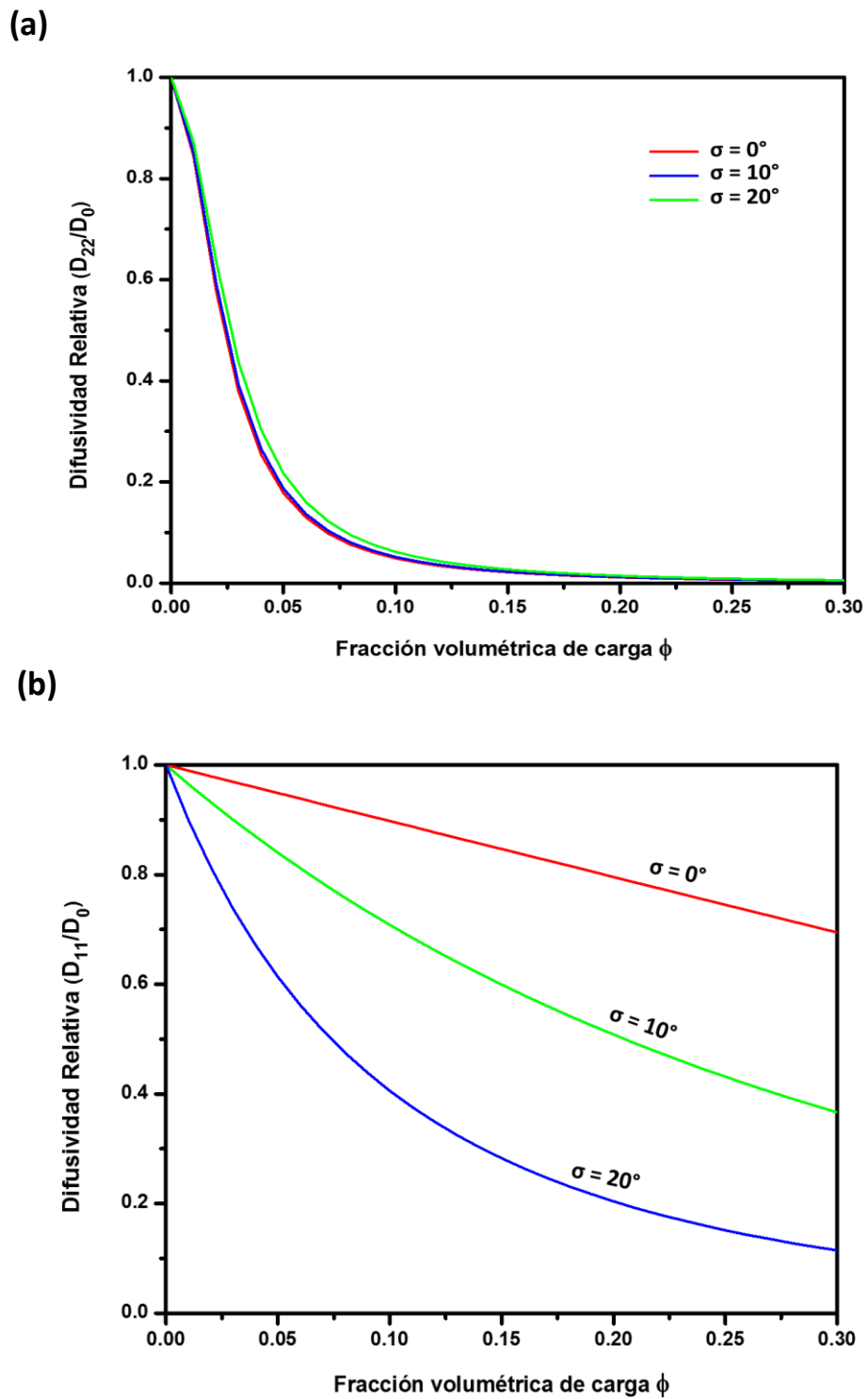


Figura 3.4. Efecto de la dispersión del ángulo sobre la difusividad relativa en función de la carga para $\alpha=50$ y $\theta=0^\circ$.
 (a) Componente (D_{22}/D_0). (b) Componente (D_{11}/D_0)

A partir del gráfico anterior, se observa claramente que una dispersión del ángulo de orientación de hasta 20° no causa un efecto significativo sobre la difusividad cuando los obstáculos se encuentran orientados perpendicularmente a la dirección de difusión. En este caso, se aprecia la superposición de las tres curvas que representan las distintas dispersiones. Por el contrario, el efecto de la dispersión resulta mucho más importante cuando los obstáculos se ubican de manera paralela a la dirección de difusión. Se observan diferencias muy marcadas en los valores de difusividad relativa al introducir cierta dispersión del ángulo para este tipo de barreras, resultando en una caída muy abrupta de la curva correspondiente a $\sigma=20^\circ$ en la Figura 3.4. b).

REFERENCIAS

¹ **M. Dondero, J.P. Tomba, A.P. Csilino.** The effect of flake orientational order on the permeability of barrier membranes: numerical simulations and predictive models. *J. Memb. Sci.* Vol. 514, págs. 95-104. (2016).

Capítulo 4

DISEÑO DE LA PLATAFORMA DE CONTRASTACIÓN

En el presente Capítulo se analiza el diseño de las estructuras que servirán de base para la fabricación de muestras con el fin de testear el modelo matemático descrito en el Capítulo 3. El objetivo del diseño radica en la optimización de estructuras que actúan como barreras a la difusión, de manera de lograr concentraciones medibles en tiempos razonables a una cierta distancia del suministro de la especie penetrante. Esto requiere de un análisis del problema difusional que también se aborda. Se elaborarán diferentes casos variando los distintos parámetros resaltados en el Capítulo 2:

- Fracción volumétrica de obstáculos, o carga, ϕ .
- Relación de aspecto de los obstáculos, α .
- Ángulo de orientación de los obstáculos respecto de la horizontal, θ .
- Desviación del ángulo, σ .

A continuación, se describe el procedimiento que se llevó a cabo para el diseño de los casos que se plasmarán sobre las probetas mediante el tallado.

4.1 Dimensionamiento del problema

Como primer paso en el diseño de las estructuras, se establecen las dimensiones aproximadas del problema a partir de valores característicos de difusividades y tiempos del ensayo de difusión. Para difusión en una dimensión, se encuentra que la distancia de difusión característica (x) se puede expresar en función del coeficiente de difusión (D) y del tiempo (t) como:¹

$$x = 2\sqrt{D \cdot t} \quad (4.1)$$

A modo de ejemplo, asumimos que D toma el valor de $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, ya que éste es el orden de magnitud en el que se encuentra el coeficiente de difusión correspondiente a la especie empleada en los ensayos que se realizarán posteriormente. Además, el tiempo seleccionado es de 6 o 12 horas, debido a que éstos también son valores que serán utilizados. Reemplazando en la ecuación (4.1), se obtiene:

$$x = 2\sqrt{1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot 21600 \text{ s}} \cong 0.3 \text{ cm} = 3 \text{ mm}$$

$$x = 2\sqrt{1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot 43200 \text{ s}} \cong 0.4 \text{ cm} = 4 \text{ mm}$$

Por lo tanto, las distancias en las cuales se efectuarán las mediciones de difusividad quedan fijadas a aproximadamente 3 o 4 mm, según el tiempo de difusión. Esas distancias de medición son compatibles con la técnica experimental que se empleará para las medidas (microscopía Raman Confocal). La técnica permite variar el posicionamiento de la zona de muestreo en distancias que van desde micrones a centímetros y permite medidas con resolución espacial de pocos micrones, como se explicará en los Capítulos posteriores.

4.2 Simulación del problema de difusión

La difusión de la especie penetrante en la matriz se espera que sea mayormente Fickiana. La segunda ley de Fick establece que la velocidad de cambio de la composición de la muestra es igual al producto entre el coeficiente de difusión y el flujo del gradiente de concentración. Se trata de una ecuación diferencial parcial para el estado no estacionario que, para una dimensión, se escribe como se indica a continuación.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

donde C es la concentración en dimensiones de cantidad de sustancia por unidad de volumen, t es el tiempo, D es el coeficiente de difusión, que es una constante, y x es la distancia desde el reservorio de la especie penetrante. Las soluciones a esta ecuación se hallan fijando las condiciones de contorno. A continuación, se presenta la solución para el medio semi-infinito.

- **Solución para medio semi-infinito**

La concentración inicial es de cero a través del medio si $x > 0$ y el límite se mantiene a una concentración constante, C_0 . Las condiciones de contorno para este medio son planteadas matemáticamente de la siguiente forma:

$$C = 0 \quad x > 0 \quad t = 0 \quad (4.3)$$

$$C = C_0 \quad x = 0 \quad t > 0 \quad (4.4)$$

A partir de las condiciones de contorno, la solución analítica de la segunda ley de Fick resulta de la siguiente forma:

$$C = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4.5)$$

donde

$$\operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z \quad (4.6)$$

siendo “erf z” la función error que se puede obtener de tablas establecidas, y “erfc z” la función error complementaria.

A continuación, se muestran gráficos en los que se presentan perfiles de concentración de la especie penetrante en espacio y tiempo, para diferentes valores del coeficiente de difusión, D. El valor de $D = 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, utilizado como D_0 es característico del par de difusión estudiado, como se verá más adelante. En la Figura 4.1 (a) se representa la concentración en función de la distancia para un tiempo de 12 horas. Por otra parte, en la Figura 4.1 (b) se representa la concentración en función del tiempo para una distancia de 5 mm. En este caso, se informa la relación de difusividades D/D_0 . Las condiciones fijadas para calcular los perfiles, de tiempo en el primer caso ($t = 12$ horas) y distancia en el segundo ($x = 5$ mm), son representativas del experimento de difusión, como se verá más adelante.

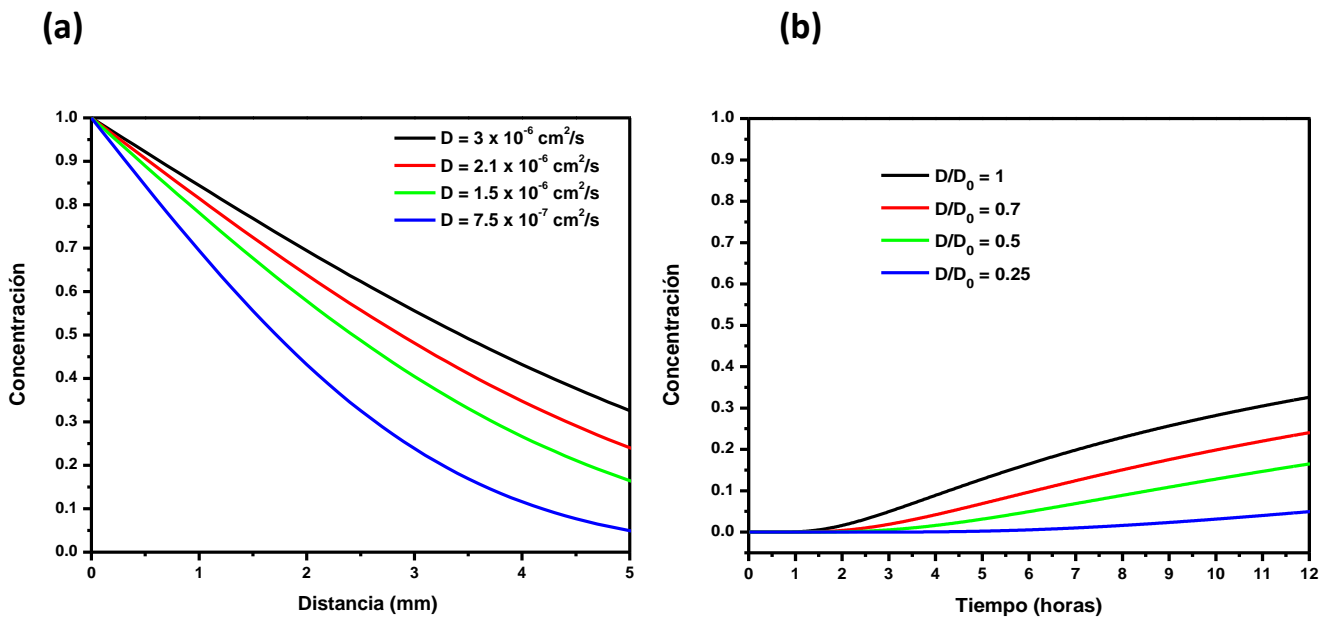


Figura 4.1. Perfiles de concentración en medio semi-infinito para diferentes coeficientes de difusión en función de a) Distancia (para un tiempo de 12 horas). b) Tiempo (para una distancia de 5 mm).

Como se aprecia en las Figuras anteriores, cuanto mayor es el coeficiente de difusión, mayores son los valores de concentración que se alcanzan. Por ejemplo, en la Figura 4.1 (a), se observa que para una distancia de 5 mm y un tiempo 12h, una reducción del coeficiente de difusión en la mitad produce una reducción equivalente de la concentración, aproximadamente. Para una reducción de las tres cuartas partes del coeficiente, la reducción en la concentración también es equivalente. La Figura 4.1 (b) muestra que las reducciones en los valores del cociente D/D_0 por factores de 0.7, 0.5 y 0.25 producen perfiles de concentración bastante diferentes y que en teoría podrían ser diferenciados por la técnica experimental. Estas reducciones en D/D_0 son equivalentes a las que resultarían por la introducción de obstáculos a la difusión en la matriz pura. Como se verá más adelante, el experimento de difusión que se plantea para este proyecto está basado en la medición de perfiles similares a los mostrados en la Figura 4.1 (b), asumiendo que la estructura de obstáculos se encuentra desarrollada en el espacio de posiciones inferiores a 5 mm. De este modo, la medición en esa posición refleja el efecto de obstáculo de la estructura de barrera completa de la membrana en la difusión.

4.3 Diseño de estructuras

- **Selección de valores de carga y relación de aspecto de obstáculos**

Para verificar el comportamiento de la difusividad relativa en función de la variable independiente $\alpha\phi$, se seleccionaron tres puntos de la curva. Para ello, se debió tener en cuenta que los mismos debían presentar una diferencia apreciable en el valor de difusividad resultante. Los puntos elegidos se indican en la Figura mostrada a continuación.

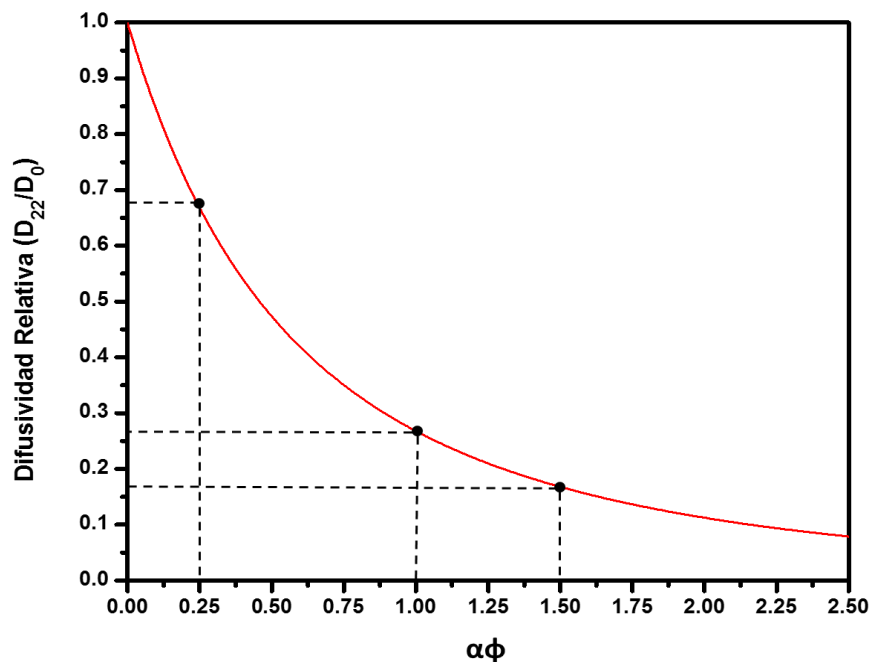


Figura 4.2. Puntos seleccionados de la curva D_{22}/D_0 vs $\alpha\phi$ para $\alpha=10$.

Como se observa en la Figura 4.2, se eligieron los valores de $\alpha\phi=0.25$, $\alpha\phi=1$ y $\alpha\phi=1.5$ de la curva del componente de difusividad (D_{22}/D_0) en función de $\alpha\phi$. La relación de aspecto de los obstáculos se definió como 10 para todos los casos que se diseñaron para preservar una dimensión razonable del espécimen completo. Para el punto $\alpha\phi=0.25$, la fracción volumétrica de obstáculos resultó de 0.025, para $\alpha\phi=1$, resultó de 0.1, y para $\alpha\phi=1.5$, de 0.15. Estos valores de $\alpha\phi$ se aplican solo al caso de $\theta=0^\circ$ con el objetivo de lograr la representación de la curva mostrada en la Figura 4.2. Por otra parte, para las orientaciones restantes que se definen en la siguiente sección se emplea únicamente el valor de $\alpha\phi=1.5$, con el fin de exponer otros efectos que se tratarán más adelante en este Capítulo.

Los valores de difusividad relativa (D_{22}/D_0) correspondientes a estos valores de $\alpha\phi$, obtenidos a partir de la ecuación (3.9), son:

- $\alpha\phi = 0.25$ \Rightarrow $D_{22}/D_0 = 0.67$
- $\alpha\phi = 1$ \Rightarrow $D_{22}/D_0 = 0.27$
- $\alpha\phi = 1.5$ \Rightarrow $D_{22}/D_0 = 0.17$

Se observa que los valores de difusividad relativa presentados anteriormente toman valores entre 0.2 y 0.7, aproximadamente. Estos valores son comparables a los simulados en la Figura 4.1 (b). Se concluye que estos valores de D/D_0 generarían perfiles de concentración en tiempo que serían diferenciables por la técnica experimental, siempre y cuando pueda alojarse la estructura de barrera en un espacio inferior a 5 mm.

- ***Selección de ángulos de inclinación y dispersiones***

Además de la carga y la relación de aspecto de las inclusiones, otro parámetro que define la permeabilidad de la membrana de barrera es el ángulo de inclinación con respecto de la horizontal, y, según el ángulo del que se trate, la desviación del mismo. Como se mencionó anteriormente, y resulta bastante evidente, cuando los obstáculos se disponen perpendicularmente a la dirección de difusión de la especie penetrante, se logra el mayor efecto de barrera. Por lo tanto, este ángulo debe ser considerado en los casos a tallar. Una dispersión de hasta 20° respecto a este ángulo no causa un efecto considerable en la difusividad relativa, como fue analizado en la Figura 3.4 (a) de la sección 3.2. Por ende, la dispersión para un ángulo $\theta=0^\circ$ no es considerado en los casos a tallar.

Otro caso es aquel en el que los obstáculos se encuentran posicionados paralelamente a la dirección de difusión de la especie penetrante, es decir a $\theta=90^\circ$. En este caso, a diferencia del anterior, la dispersión del ángulo causa un efecto importante en la permeabilidad de la membrana, por lo que se deben contrastar los casos de $\theta=90^\circ$ para $\sigma=0^\circ$ y para $\sigma=20^\circ$, según se aprecia en la Figura 3.4 (b) de la sección 3.2. En dicha Figura se observan grandes discrepancias en los valores de difusividad relativa resultante para las diferentes dispersiones en función de la carga. Por último, se busca investigar el efecto de barrera para inclusiones orientadas a 45° y al azar. La orientación aleatoria de inclusiones

tiene gran importancia a efectos prácticos pues en muchos casos resulta complejo controlar la orientación al dispersar inclusiones en una matriz durante el procesamiento de los polímeros cargados.

Resumiendo, los ángulos de orientación elegidos para el diseño de los casos son:

- $\theta=0^\circ$
- $\theta=45^\circ$
- $\theta=90^\circ$ para $\sigma=0^\circ$
- $\theta=90^\circ$ para $\sigma=20^\circ$
- Orientación al azar

Como se indicó en la sección anterior, para las orientaciones antes descritas, exceptuando el caso de $\theta=0^\circ$, se emplea únicamente el valor de $\alpha\phi=1.5$. El objetivo es mostrar el efecto del ángulo y de la dispersión sobre la difusividad relativa, como se aprecia en las Figuras 3.3 y 3.4 del Capítulo 3, respectivamente. Por lo tanto, la totalidad de casos a elaborar resulta de 7.

- **Dimensionamiento del recinto y número de obstáculos**

Una vez definidos los valores de carga, relación de aspecto, ángulo de orientación y dispersión, es necesario definir las dimensiones del recinto en el que se tallarán las inclusiones, así como el número de éstas, para cada uno de los casos. El recinto que contiene los obstáculos presenta dimensiones L (longitud) y W (ancho), como se muestra en la Figura 4.3 (a) y las inclusiones se posicionan al azar dentro del mismo. En esta Figura se representan dos casos con el objetivo de mostrar la ubicación aleatoria de los obstáculos y el efecto de la dispersión.

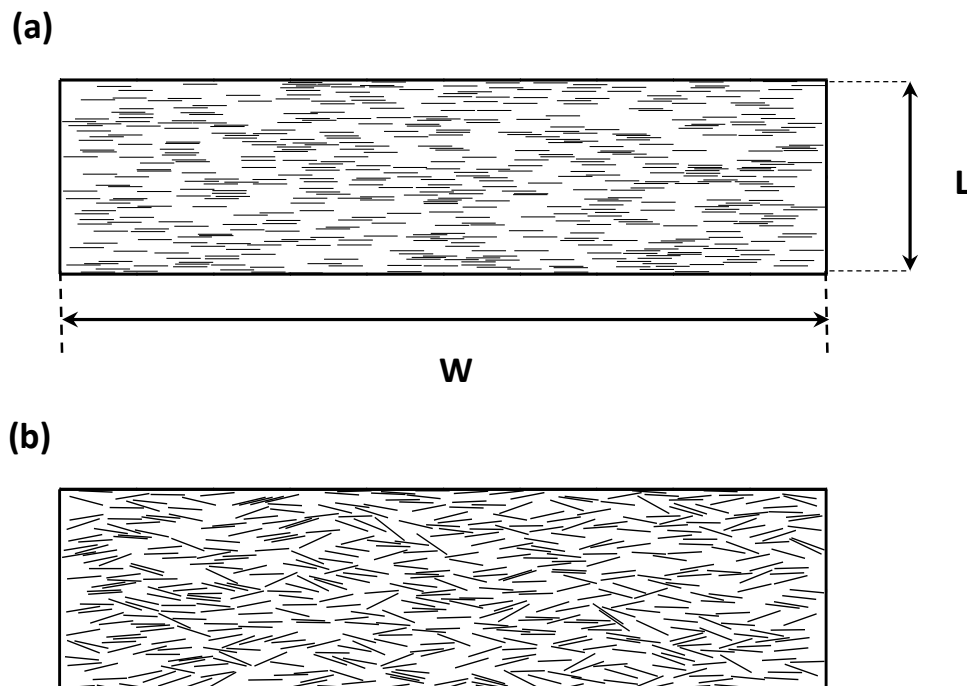


Figura 4.3. Geometría de modelos típicos de microestructuras de membrana: $\phi=0.1$, $\alpha=25$, $n=500$, $\bar{\theta}=0^\circ$, con una dispersión de a) $\sigma=0^\circ$ y b) $\sigma=10^\circ$

La carga puede describirse como se indica en la ecuación (4.7), a partir de las dimensiones del recinto y de las inclusiones, así como del número de estas últimas²:

$$\phi = \frac{A_{\text{obstáculos}}}{A_{\text{membrana}}} = \frac{n (2a \times b)}{L \times W} \quad (4.7)$$

siendo $2a$ la longitud de la inclusión, b el ancho de la misma, y n el número de obstáculos, como se indicó en el Capítulo 2. Resulta deseable que el número de inclusiones sea lo más grande posible, aunque esto se encuentra limitado por las dimensiones finales del espécimen. Como se explicará en el próximo Capítulo, las dimensiones mínimas de un obstáculo tallado por ablación láser pueden ser del orden de $10 \mu\text{m}$. Por problemas de dilatación que se detallarán más adelante, el ancho de tallado fue de $50 \mu\text{m}$, ya que resultó más conveniente para los experimentos. Debido a que la relación de aspecto es de 10, la longitud de los obstáculos resulta:

$$\alpha = \frac{a}{b} \Rightarrow 10 = \frac{a}{50 \mu\text{m}} \Rightarrow a = 500 \mu\text{m} \Rightarrow 2a = 1000 \mu\text{m} = 1 \text{ mm}$$

Cabe destacar que cuanto mayores son las dimensiones de los obstáculos, para un mismo valor de carga y número de inclusiones, aumenta el tamaño del recinto que los contiene, y cuando mayor es la distancia L , a su vez, mayores son los tiempos para alcanzar concentraciones medibles, como se explicará más adelante. El parámetro L del recinto se halla efectuando un balance entre el número de inclusiones representativo de los casos reales ($n > 50$), y valores de concentraciones medibles en tiempos razonables. Una vez determinado el valor de L , se definió W para cada caso. Se tomó una relación de aspecto del recinto de 3 para el caso en que los obstáculos se orientan a $\theta = 0^\circ$, mientras que para los restantes se fijaron recintos cuadrados, debido a que la orientación de las inclusiones permite que éstas se acomoden adecuadamente en recintos de estas geometrías. Definidos los valores de L y W , junto con las dimensiones de los obstáculos, se empleó la ecuación (4.7) para determinar el número de inclusiones para cada uno de los valores de carga.

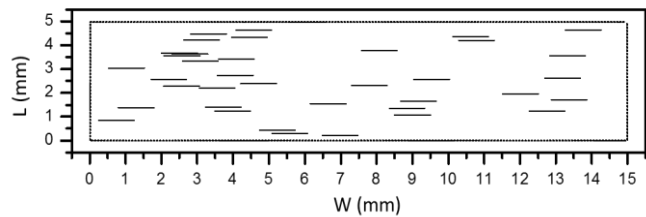
- **Generación de estructuras**

Para la representación de las estructuras a tallar se utilizó un algoritmo en Fortran realizado por Marco Dondero para su tesis doctoral. Este programa toma parámetros geométricos de las inclusiones (α , θ y σ) y del recinto (L y W), el valor de ϕ y de n , y realiza un ajuste para calcular las dimensiones de los obstáculos. Como resultado, reproduce en el plano “xy” una posible geometría para la muestra, posicionando los obstáculos aleatoriamente, ya que no existe una única representación factible para cada caso. Las condiciones para la representación de las estructuras es que los obstáculos no se crucen entre sí, y tampoco intersecten los bordes del recinto que los contiene. Esta última limitación, reduce la carga en las regiones próximas a los límites verticales del recinto que

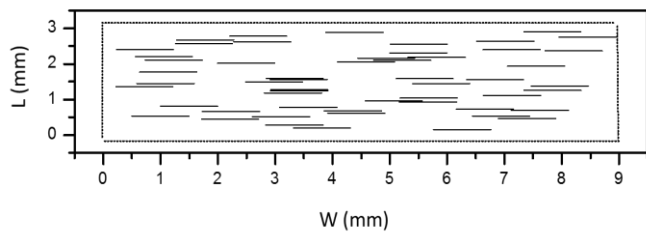
contiene a los obstáculos, generando zonas de difusión fácil. Esto será explicado con más detalles en el Capítulo siguiente.

Como resultado de la ejecución de este programa se obtiene un archivo con las coordenadas centro y ángulo de las inclusiones. A partir de esa información, mediante geometría se calculan las coordenadas iniciales y finales de cada inclusión. Esto permite la visualización de las estructuras, como se muestra en las Figuras subsiguientes, y la operación de tallado. Las dimensiones y la relación de aspecto de los obstáculos son comunes para todos los casos, $2a=1$ mm, $b=0.05$ mm y $\alpha=10$. A continuación, se presentan tablas con los valores de los parámetros ϕ y n , y las dimensiones del recinto junto con el correspondiente esquema resultante de la ejecución del programa, para $\theta=0^\circ$.

ÁNGULO $\theta=0^\circ$ $\alpha\phi=0.25$	
L=	5 mm
W=	15 mm
ϕ =	0.025
n=	37



ANGULO $\theta=0^\circ$ $\alpha\phi=1$	
L=	3 mm
W=	9 mm
ϕ =	0,1
n=	54



ÁNGULO $\theta=0^\circ$ $\alpha\phi=1.5$	
L=	3 mm
W=	9 mm
ϕ =	0.15
n=	81

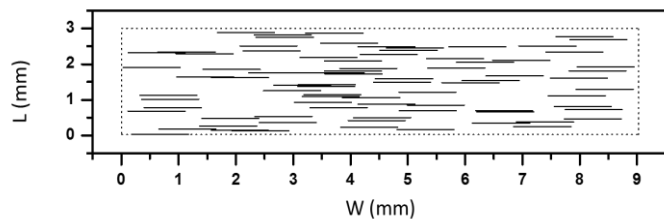


Tabla 4.1. Parámetros y esquemas de las probetas para $\theta=0^\circ$.

En los casos en que las inclusiones no se encuentran orientadas a $\theta=0^\circ$, el producto $\alpha\phi$ toma sólo el valor de 1.5. Los valores de los parámetros L, W, n y ϕ son iguales y se presentan en la Tabla 4.2. En la Figura 4.4 se muestran los esquemas para estos casos.

$\alpha\phi=1.5$	
L=	5 mm
W=	5 mm
ϕ =	0.15
n=	75

Tabla 4.2. Parámetros para $\theta=45^\circ$, $\theta=90^\circ$ (con dispersiones de $\sigma=0^\circ$ y $\sigma=20^\circ$) y orientación al azar.

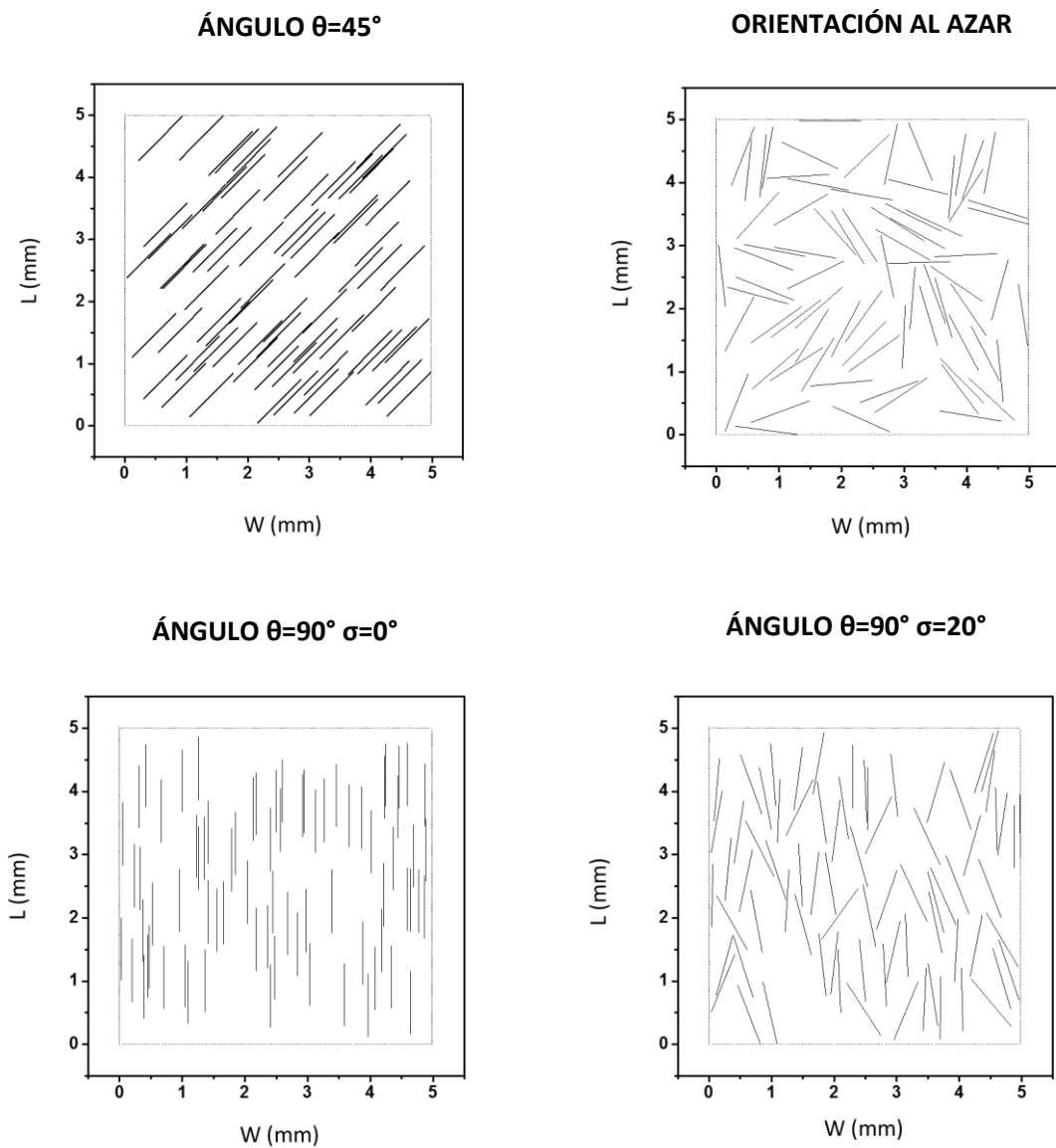


Figura 4.4. Esquemas de las probetas para $\theta=45^\circ$, $\theta=90^\circ$ (con dispersiones de $\sigma=0^\circ$ y $\sigma=20^\circ$) y orientación al azar.

Otros aspectos a considerar son la posición del suministro respecto del recinto con obstáculos y los límites en las dimensiones del espécimen para que la difusión ocurra en las direcciones deseadas. Esto se analizará en la sección subsiguiente.

- **Diseño completo del espécimen**

A continuación, se muestra un esquema de la probeta completa correspondiente a $\theta=0^\circ$ y $\alpha\phi=1$, en el que se ilustra la posición del reservorio, el recinto con los obstáculos y las franjas para que la especie penetrante difunda en las direcciones deseadas. Las dimensiones del portaobjetos sobre el que se encuentra adherida la muestra son 75 mm de largo y 25 mm de ancho. El reservorio presenta dimensiones de largo 5 mm y un ancho correspondiente al valor de W del recinto, según el caso. La zona rayada indica la presencia de matriz polimérica, mientras que las zonas blancas (excepto el recinto) son las franjas extraídas y los reservorios que contendrán la especie difusiva.

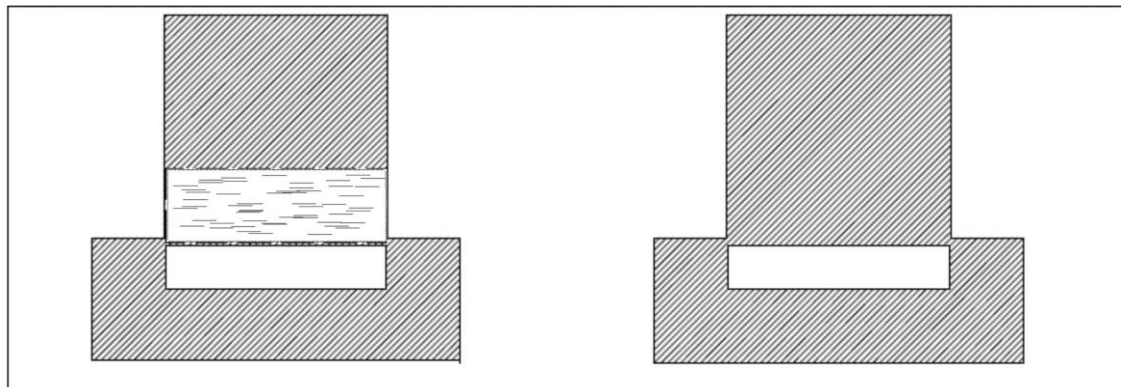


Figura 4.5. Esquema del tallado para difusión en medio semi-finito. Las líneas perimetrales corresponden a los bordes del portaobjetos, cuyas dimensiones son 75 mm de largo y 25 mm de ancho.

Como se observa en la Figura 4.5. y se explicará posteriormente, para cada caso se realiza un blanco en la región adyacente con el objetivo de medir la difusividad de la matriz pura en condiciones idénticas a las del experimento con obstáculos, de modo de independizarse de alguna manera de posibles variaciones/alteraciones del material/experimento de un espécimen a otro.

La posición del reservorio indica la dirección del gradiente de concentración. Cuando los obstáculos se orientan a $\theta=0^\circ$ y el reservorio se ubica en la región debajo del recinto, el coeficiente medido es D_{22} al final del recinto con inclusiones, pues coincide el gradiente de concentración con la zona de medición. En el caso en que los obstáculos se orientan a $\theta=45^\circ$, el valor de D_{22} es igual al de D_{11} , como se mostró en la Figura 3.3 del Capítulo 3, por lo que se miden ambos coeficientes. Por último, en las probetas correspondientes a una orientación de los obstáculos de $\theta=90^\circ$, se rota la geometría correspondiente a $\theta=0^\circ$ y el coeficiente medido al final del recinto con inclusiones resulta D_{11} , ya que $(D_{22}/D_0)_{90^\circ}=(D_{11}/D_0)_{0^\circ}$, según las expresiones (3.3) y (3.4) del Capítulo 3. En este último caso se asume la misma ubicación del reservorio, implicando la misma dirección del gradiente de concentración.

4.4 Comparación de difusión en medio finito y medio semi-infinito

El objetivo de esta comparación es analizar las diferencias entre producir la difusión en medio finito a hacerlo en medio semi-infinito. Se espera que, al lograr un medio finito para la difusión, se produzca una acumulación de la especie al final del recinto con obstáculos que incremente las concentraciones. Dicha acumulación permitiría, al final del recinto, alcanzar concentraciones mayores que con respecto al medio semi-infinito.

- **Solución para medio finito**

El problema tiene solución analítica conocida. Se considera una placa de espesor $2l$, cuyas superficies se mantienen a una concentración constante C_0 , y con una concentración inicial de cero de la sustancia difusiva a través de la placa. Si la placa ocupa la región $-l \leq x \leq l$, de manera que exista simetría en $x=0$, las condiciones de contorno resultan las siguientes:

$$C = C_0 \quad x = l \quad t \geq 0 \quad (4.8)$$

$$\partial C / \partial x = 0 \quad x = 0 \quad t \geq 0 \quad (4.9)$$

La ecuación (4.9) expresa la condición de que no existe difusión a través del plano central de la placa. La concentración en función del tiempo y la distancia se presenta en la siguiente ecuación:

$$C(x, t) = C_0 \sum_{m=0}^{m_{\max}} \left[(-1)^m \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1) \cdot L - x}{2\sqrt{Dt}} \right] \right] + C_0 \sum_{m=0}^{m_{\max}} \left[(-1)^m \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1) \cdot L + x}{2\sqrt{Dt}} \right] \right] \quad (4.10)$$

donde m_{\max} resulta 1, C_0 es la concentración en el borde del reservorio y L es el valor correspondiente a la longitud del recinto, como se indicó anteriormente. Por lo tanto, la expresión resultante al efectuar las sumatorias correspondientes es:

$$C(x, t) = C_0 \left[\operatorname{erfc} \left[\frac{L-x}{2\sqrt{Dt}} \right] - \operatorname{erfc} \left[\frac{3L-x}{2\sqrt{Dt}} \right] + \operatorname{erfc} \left[\frac{L+x}{2\sqrt{Dt}} \right] - \operatorname{erfc} \left[\frac{3L+x}{2\sqrt{Dt}} \right] \right] \quad (4.11)$$

En la Figura 4.6 se presentan los perfiles de concentración en medio finito para diferentes valores del coeficiente de difusión, D . Se asume un valor de C_0 igual a 1. En la Figura 4.6 (a) se representa la concentración en función de la distancia para un tiempo de 12 horas. En la Figura 4.6 (b) se representa la concentración en función del tiempo para una distancia de 5 mm, ambas condiciones fijadas al igual que en medio semi-infinito.

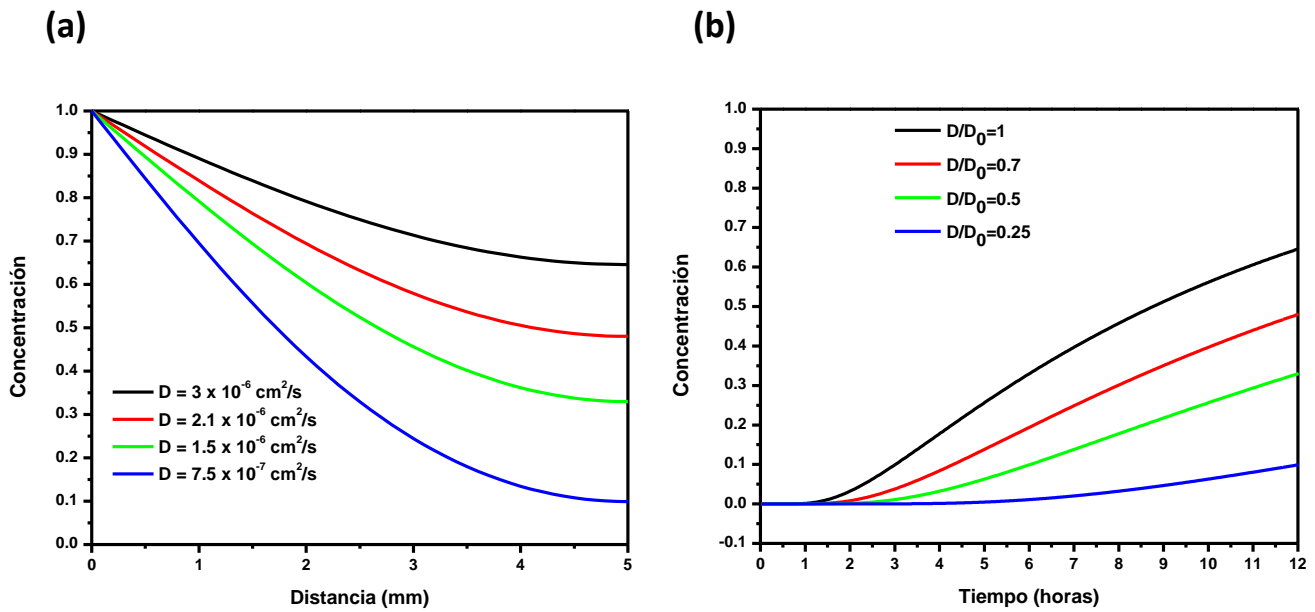


Figura 4.6. Perfiles de concentración en medio finito para diferentes coeficientes de difusión en función de (a) Distancia (para un tiempo de 12 horas). (b) Tiempo (para una distancia de 5 mm).

- **Contrastación entre ambos medios**

A continuación, se realiza la comparación entre medio finito y semi-infinito. Se presentan gráficos en los que se muestran las curvas correspondientes a ambos medios, con el objetivo de exponer las diferencias de concentración. En la Figura 4.7 (a) se presentan ambas curvas en función de la distancia desde el reservorio de la especie penetrante para un tiempo de 12 horas. En la Figura 4.7 (b) se observan las curvas en función del tiempo para una distancia de 5 mm.

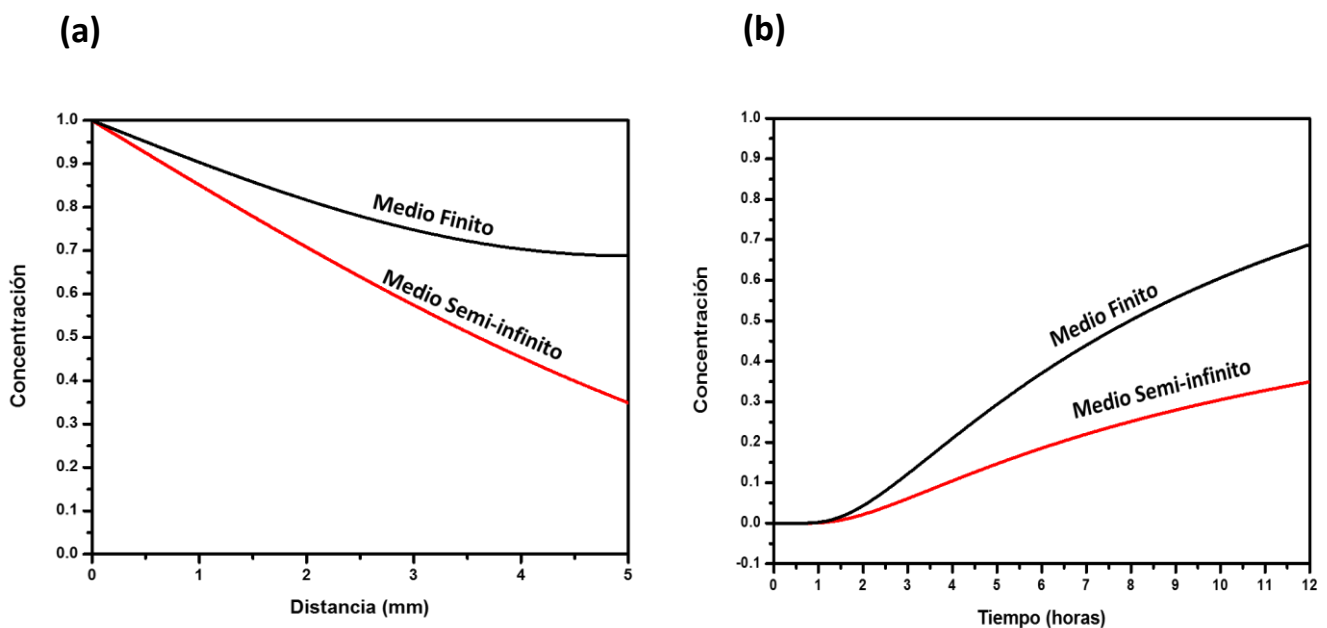


Figura 4.7. Perfiles de concentración para medio finito y semi-infinito en función de (a) Distancia (para un tiempo de 12 horas). (b) Tiempo (para una distancia de 5 mm).

En la Figura anterior se aprecian claramente las diferencias de concentración para medio finito y semi-infinito. Esto sugiere que lograr un medio finito para la difusión resulta más beneficioso, ya que se alcanzan valores de concentración medibles en tiempos menores que con respecto al medio semi-infinito, pues se produce acumulación de la especie que difunde al final del recinto. En la Figura 4.7 (a) se aprecia que la acumulación de la especie en un medio finito permite alcanzar valores de concentración cercanos al doble que los correspondientes al medio semi-infinito. Por otra parte, en la Figura 4.7 (b) se observa un crecimiento más pronunciado de la concentración con el tiempo para el medio finito. Como esto facilitaría las mediciones de concentraciones, se lo considera como una posible alternativa para los experimentos de difusión.

Para lograr un medio finito en las probetas, es necesario limitar la difusión de la especie penetrante más allá del recinto con obstáculos. Para ello, se talla una línea al final de recinto que bloquea la difusión de la especie más allá de ese límite. El esquema de la probeta resultante se muestra a continuación para el caso correspondiente a $\theta=0^\circ$ y $\alpha\phi=1$.

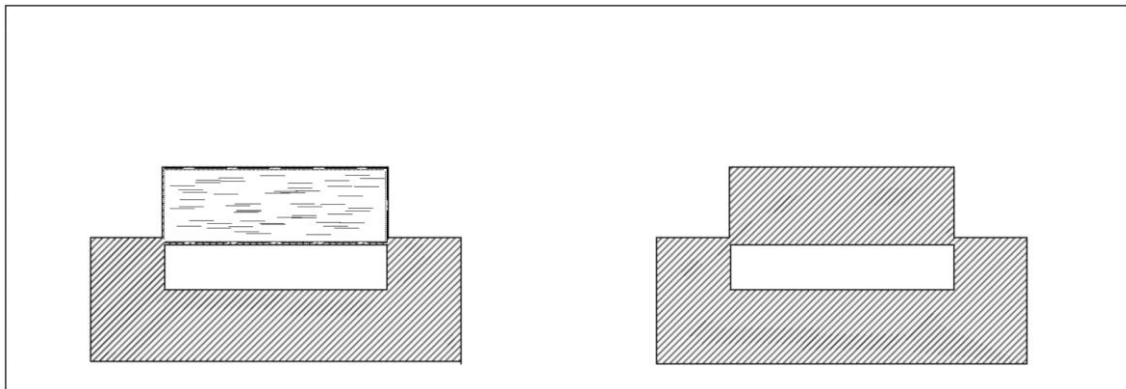


Figura 4.8. Esquema del tallado para difusión en medio finito.

REFERENCIAS

¹ **J. Crank.** The mathematics of diffusion. Segunda edición. Ed: Clarendon, Londres. Inglaterra. Págs. 1-68, 137-159. (1975).

² **M. Dondero, J.P. Tomba, A.P. Csilino.** The effect of flake orientational order on the permeability of barrier membranes: numerical simulations and predictive models. *J. Memb. Sci.* Vol. 514, págs. 95-104. (2016).

Capítulo 5

PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

En este Capítulo se describen y caracterizan los materiales empleados para la fabricación de especímenes para experimentos de difusión. Se explica el procedimiento experimental para la fabricación de películas de matriz pura, sobre la cual se reproducirán posteriormente los obstáculos. Además, se detalla la técnica utilizada para la medición del transporte de masa de la especie penetrante a través de la estructura. Por último, se presentan resultados de caracterización espectral de los componentes del par de difusión, la base para distinguir su distribución espacial en la muestra y para caracterizar cuantitativamente el proceso de difusión.

5.1 Fabricación de muestras de matriz pura

- **Componentes de la matriz pura**

Como matriz polimérica se seleccionó un polímero de baja T_g ($\sim -100^\circ\text{C}$) con el objetivo de garantizar una elevada movilidad molecular a temperaturas del orden a la ambiente o superiores, y de alcanzar distancias de difusión detectables por la técnica de medición en tiempos razonables. El polímero debe ser además entrecruzado para evitar la disolución del mismo por parte de la especie penetrante. La matriz elegida fue Polidimetilsiloxano entrecruzado (PDMS) que es una silicona comercial transparente y que cura formando un elastómero flexible. La silicona empleada se preparó a partir de la formulación comercial “Sylgard® 184 Silicone Elastomer” (Dow Corning)¹, suministrada como un kit de dos partes líquidas, como se muestra en la Figura 5.1, que se deben mezclar completamente en una relación de 10 partes en peso de base por una parte en peso de agente de curado. La reacción de curado se inicia con el proceso de mezclado, y se evidencia un aumento gradual de la viscosidad, seguido de la gelación y el cambio a un elastómero sólido.

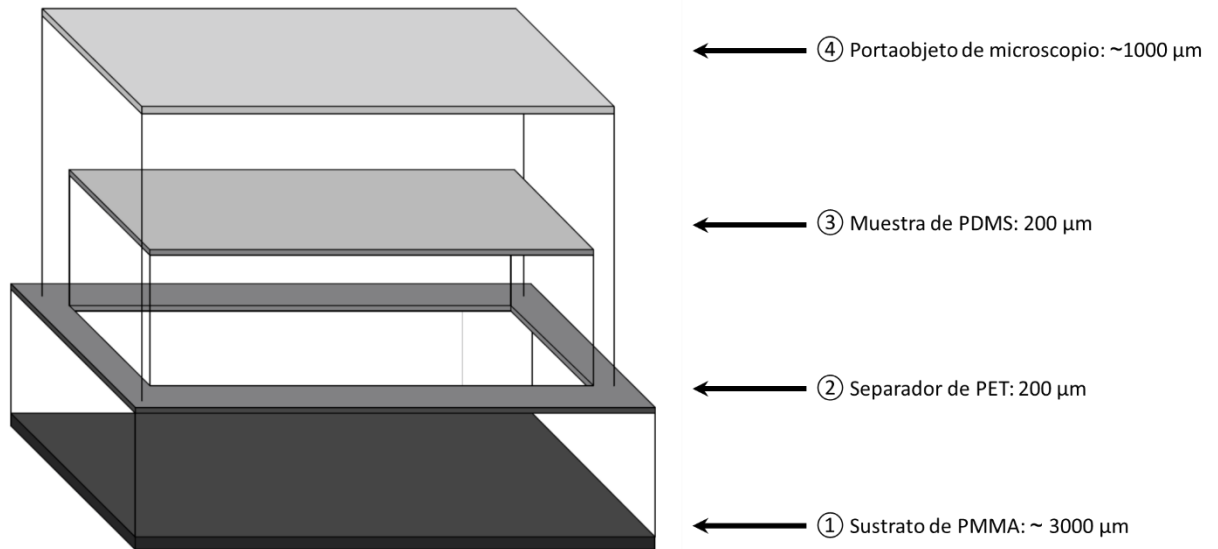


Figura 5.1. Componentes de la formulación comercial “Sylgard® 184 Silicone Elastomer”.

- **Preparación de películas de PDMS**

El dispositivo empleado para la obtención de películas de PDMS se ilustra en la Figura 5.2, donde se indican, a su vez, cada una de las partes que lo conforman.

(a)



(b)

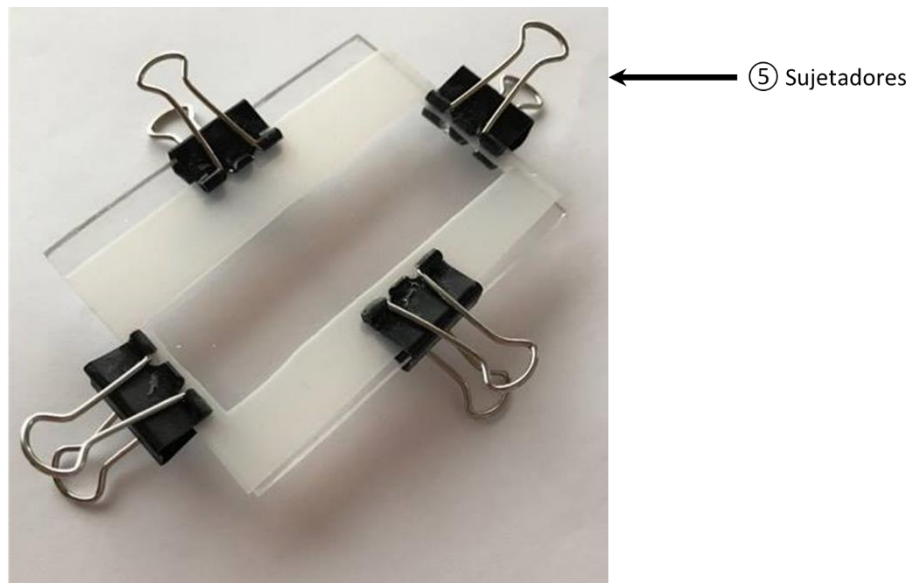


Figura 5.2. (a) Esquema del dispositivo para la obtención de muestras de PDMS. (b) Imagen del dispositivo.

Estas partes son:

1. Un sustrato de PMMA (Polimetilmetacrilato) que permitió dar solidez al conjunto, evitando su adherencia al PDMS.
2. Un separador de PET (Polietilentereftalato) con el alojamiento de las dimensiones y espesor deseados para la muestra.
3. La muestra de PDMS.
4. Un portaobjeto de microscopio sobre el cual se adhirió la muestra de PDMS.
5. Cuatro sujetadores para mantener fijo al conjunto durante el curado.

Se efectuaron pruebas con diferentes sustratos para garantizar un adecuado control del espesor y terminación superficial de las muestras:

- Base de vidrio con antiadherente de PTFE (Politetrafluoroetileno) reticulado de 180 μm de espesor: Este sustrato generaba una superficie reticulada en las muestras de PDMS y espesores no uniformes.
- Base de vidrio con antiadherente de PET de 200 μm de espesor: Las muestras obtenidas a partir este sustrato presentaban espesores irregulares.
- PTFE de 1mm de espesor: Los espesores de las muestras obtenidas a partir de este sustrato no eran uniformes y la superficie no era lisa.
- PMMA: Este sustrato permitió obtener muestras de características adecuadas.

A partir de estas pruebas, se concluyó que el sustrato de PMMA resulta en la mejor opción para fabricar muestras de espesores uniformes y superficies microscópicamente lisas que no se adhieran al mismo. Empleando este sistema se logró obtener una película de PDMS de dimensiones controladas, bien adherida al portaobjeto, que presentaba paralelismo entre sus caras y, además, libre de burbujas. El espesor de estas películas se fijó alrededor de 200 μm para facilitar su posterior tallado. Películas más gruesas impiden la remoción completa del film de PDMS mediante ablación por láser, como se explicará más adelante.

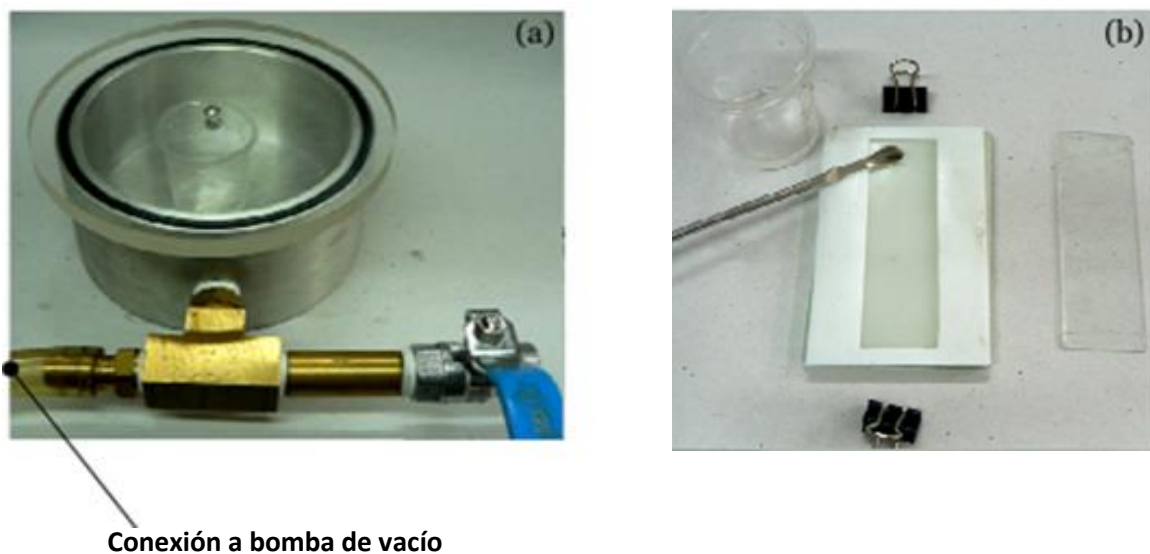


Figura 5.3. (a) Extracción del aire atrapado dentro de la mezcla líquida luego del mezclado mediante cámara de vacío. (b) Llenado de la cavidad del dispositivo.

La fabricación de las películas de PDMS se inició mediante el mezclado de los componentes descritos en la sección anterior, en una relación 10:1. Se pesaron las partes en un vaso de precipitado utilizando una balanza analítica y se mezclaron de manera manual empleando una varilla. Se requirieron 2 g de base y 0.2 g de agente de curado para la obtención de una sola muestra. Una vez que las partes se encontraban bien integradas, se colocó el vaso de precipitado con la mezcla en la cámara de vacío con el objetivo de extraer las burbujas de aire incorporadas durante el mezclado, como se observa en la Figura 5.3 (a).

La mezcla líquida se dejó bajo vacío durante aproximadamente 1 hora. Una vez extraído todo el aire atrapado, se vertió la misma en la cavidad del dispositivo formada por el sustrato de PMMA y el separador de PET, como se observa en la Figura 5.3 (b). Con una cuchara espátula de metal se esparció cuidadosamente la mezcla hasta lograr cubrir homogéneamente la totalidad de la cavidad con el objetivo de remover, a su vez, las burbujas que posiblemente se hayan incorporado durante el vertido. Para la colocación del portaobjeto sobre la mezcla se probaron diferentes maneras para evitar la incorporación de aire. La forma más efectiva fue colocar el portaobjeto desde un extremo de la cavidad y presionar el mismo lentamente logrando el contacto con la mezcla hasta alcanzar el extremo opuesto. Una vez colocado el portaobjeto, se añadieron cuatro sujetadores en los cuatro lados del dispositivo para mantener fijo el conjunto. Posteriormente, la película fue curada en horno durante aproximadamente 3 horas a 80°C. El horno para el curado de las muestras se presenta en la Figura 5.4. El mismo horno se utilizará para los tratamientos de difusión.

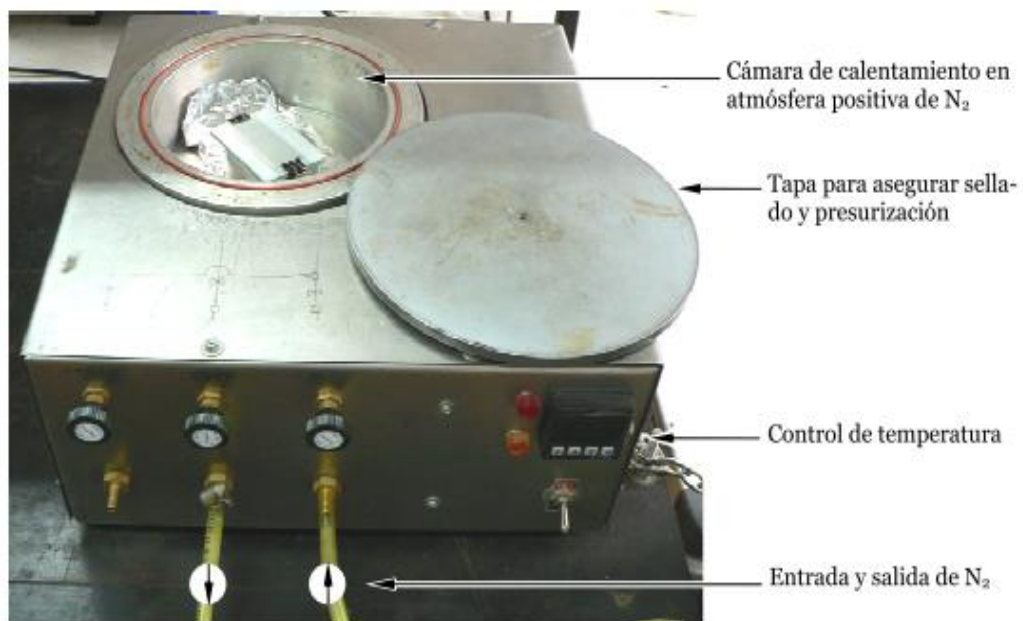


Figura 5.4. Horno para el curado de las muestras y tratamientos de difusión.

5.2 Especie penetrante

Siguiendo trabajos anteriores², se utilizó un alcohol de cadena larga, 1-octadecanol (ODOL) como especie penetrante. La utilización de ODOL presenta varias ventajas. Una de ellas es que su temperatura de fusión está algo por encima de la ambiente (cerca de 60 °C). Esto permite activar su difusión en PDMS por encima de esa temperatura o frenarla por enfriamiento. A temperatura ambiente el ODOL cristaliza, su difusión queda virtualmente detenida y esto permite una caracterización micro-espectroscópica cómoda del espécimen. El calentamiento por encima de 60 °C vuelve a activar la difusión. De esta manera, el seguimiento de la difusión de ODOL en PDMS consiste en calentar la muestra por encima de 60 °C, enfriarla a temperatura ambiente luego de tiempos preestablecidos para proceder a su caracterización micro-espectroscópica, para luego volver a calentar la muestra y proseguir con el tratamiento térmico. Otra ventaja en utilizar ODOL es que los coeficientes de difusión de especies similares a este (1-octadecanotiol, $T_m = 30$ °C) en PDMS se encuentran relativamente bien caracterizados en la literatura, presentando valores en el orden de 5×10^{-7} cm²/s a temperatura ambiente³. Como desventaja, se anticipa que las cantidades de ODOL que acepta una matriz polimérica entrecruzada no sean muy grandes y estas pueden resultar en teoría difíciles de detectar por microscopía Raman. Experimentos de absorción llevados a cabo en nuestro laboratorio indicaron que estos valores son, en efecto, bajos, del orden de 10 % en peso en condiciones de equilibrio. Como se verá más adelante, la segregación superficial del ODOL en forma de cristales que se produce cuando se enfría la muestra facilita su detección aún en proporciones bajas.

La información técnica del ODOL se describe a continuación⁴:

- Nombre: 1-OCTADECANOL
- Fórmula química: C₁₈H₃₈O
- Temperatura de fusión: 56 – 59°C
- Masa molar: 270.50 g/mol
- Pureza ≥ 95 % (GC)
- Marca comercial: FLUKA

El ODOL se obtuvo de Aldrich y fue empleado tal como se recibió. Se presenta con la forma de sólido particulado, tal como se muestra en la siguiente Figura:



Figura 5.5. Imagen de la forma en que se provee la especie penetrante (ODOL).

5.3 Técnicas experimentales: Ablación láser

- **Instrumentación**

Para realizar el tallado de los obstáculos sobre la matriz de PDMS se empleó la técnica de ablación láser. El procedimiento consiste en remover ciertas zonas del polímero depositado, siguiendo patrones geométricos predeterminados. Con este fin, se utilizó una estación de micro-mecanizado con pulsos de láser ultracortos que posee el Centro de Investigaciones Ópticas de la Universidad de La Plata (CIOp). La estación cuenta con una mesa con control de movimiento microscópico motorizada (Newport, USA), un láser de pulsos de femtosegundos (MAITAI-SPITFIRE de Spectra Physics, USA) y un sistema de adecuación de haz, como se esquematiza en la Figura 5.6:

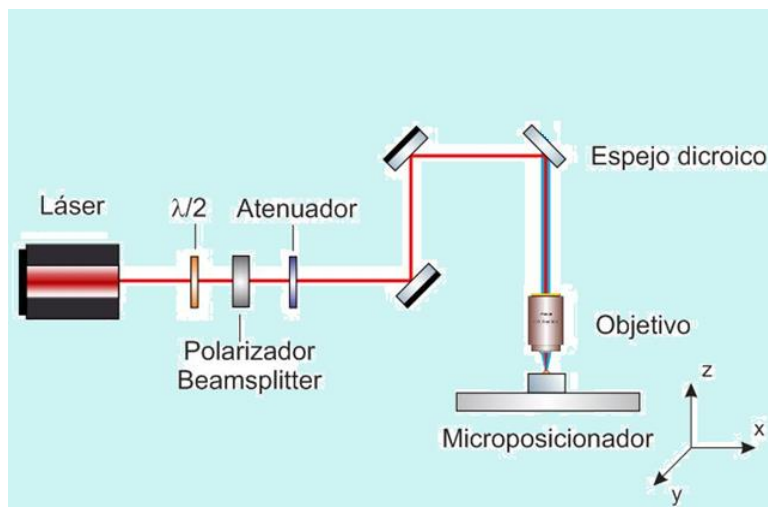


Figura 5.6. Sistema láser de pulsos de femtosegundos.

Para incidir sobre el material a mecanizar y obtener distintos resultados en términos de ancho y profundidad de tallado, el haz de láser es conveniente acondicionado y direccionado a través de un montaje óptico. Es posible regular la potencia del haz mediante un conjunto polarizador-lámina de media onda que funciona a modo de atenuador. El haz es direccionado mediante un conjunto de espejos dicróicos, y es focalizado sobre la muestra de material a tratar por medio de un objetivo de microscopio. Las características del objetivo de microscopio (apertura numérica, distancia de trabajo y factor de magnificación) resultan en distintas distribuciones espaciales de la energía sobre el material, dando lugar así a distintas posibilidades de maquinado. La estación motorizada de micro-posicionamiento proporciona la posibilidad de obtener distintas configuraciones geométricas obteniendo movimientos micrométricos en los planos horizontal y vertical de la muestra. Adicionalmente es posible controlar la velocidad de movimiento de los motores de micro-posicionamiento, lo que garantiza un trazo óptimo del haz láser. Este último es otro de los parámetros que tiene gran relevancia en el proceso de micro-mecanizado.

Para optimizar el tallado de líneas (o canales) sobre la película de PDMS montada sobre vidrio, se variaron diferentes parámetros como energía de incidencia, velocidad de maquinado y tipo de objetivo de microscopio. Se estableció que el ancho óptimo de los canales a tallar debía ser entre 10-50 μm de ancho y un largo de 1000 μm de largo. Estos canales debían atravesar completamente la película de PDMS, cuyos espesores son del orden de 200-250 μm . Las condiciones óptimas de tallado

para films de PDMS de ese espesor se obtuvieron utilizando un objetivo de microscopio de aumento 10X, con apertura numérica 0.25 y distancia de trabajo 15 mm. A continuación, se presentan imágenes de microscopía óptica de canales tallados sobre películas de PDMS con distinta energía de incidencia. La Figura 5.7 (a) muestra una imagen transversal de los canales tallados con energías de 50 μJ , 60 μJ y 70 μJ . Se observa que a partir de 70 μJ los canales comienzan a alcanzar la profundidad de la película de PDMS. La energía de incidencia fue entonces fijada a valores de 80 μJ , combinados con una velocidad de barrido de 200 $\mu\text{m/s}$ y una aceleración de 2 mm/s. La Figura 5.7 (b) muestra una vista superior del patrón de obstáculos fabricado donde se observa un excelente control sobre la posición, ángulo y ancho del canal. La Figura 5.7 (c) muestra una imagen superficial de la película de PDMS con el canal tallado donde se observa que el ancho del mismo se encuentra bien definido y es del orden de los 15 μm .

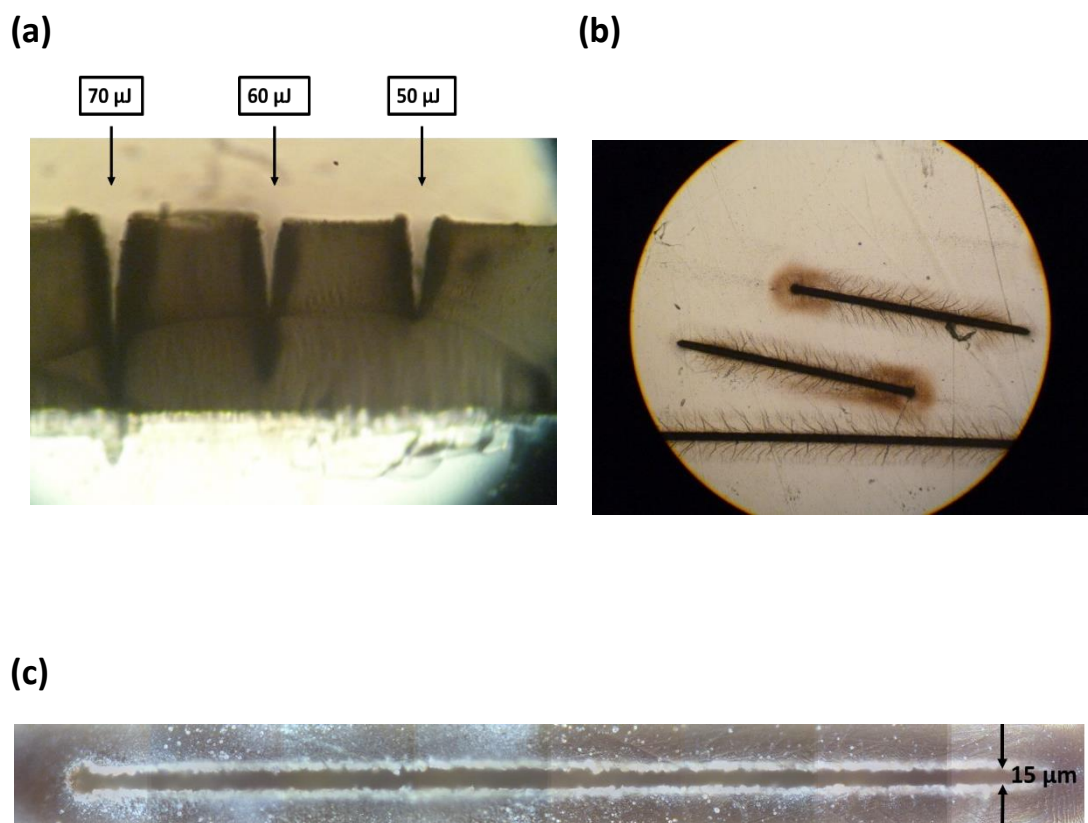


Figura 5.7. Imágenes de los obstáculos tallados en la matriz de PDMS obtenidas por microscopía óptica. (a) Vista lateral de canaletas preliminares obtenidas a distintas energías; 50 μJ , 60 μJ y 70 μJ . (b) Vista superior del patrón de obstáculos. (c) Imagen aumentada de un obstáculo de 15 μm de ancho (objetivo 50X).

- **Producción de muestras**

A partir del archivo con las coordenadas centro y ángulo de las inclusiones generadas por el algoritmo de generación de estructuras, se calcularon las coordenadas iniciales y finales de cada inclusión por geometría, como se indicó anteriormente. Se creó un archivo en Excel adaptado al formato de lectura de la estación de micro-posicionamiento con el diseño que se deseaba realizar.

Para efectuar el grabado de los patrones, esto es, que inicien y finalicen en las coordenadas establecidas para cada obstáculo, se necesita controlar los puntos donde el haz de láser pulsado hace incidencia. Esto resulta posible gracias a un obturador, cuyos estados son abierto o cerrado. En el archivo Excel, el estado cerrado se indica con un "0" y el abierto con un "1". Entonces, una orden para dirigirse a un punto sin grabar, se compone de las coordenadas de dicho punto precedidas del indicador "0" y, luego si a partir de ese punto se desea moverse a otro grabando la trayectoria, la orden con las coordenadas se precede por un "1". El archivo que genera el patrón de tallado incluye no solo los obstáculos sino las líneas auxiliares que definen el recinto.

Una vez realizado el tallado, se obtuvieron especímenes como el mostrado en la Figura 5.8. A la derecha de la imagen se aprecia el recinto con obstáculos donde las inclusiones se posicionan y orientan al azar, y a la izquierda se ubica el blanco. Para cada uno de los casos se muestra el reservorio que contendrá la especie difusiva y las líneas que definen las franjas para que la especie penetrante difunda en las direcciones deseadas, también tallados mediante esta técnica.

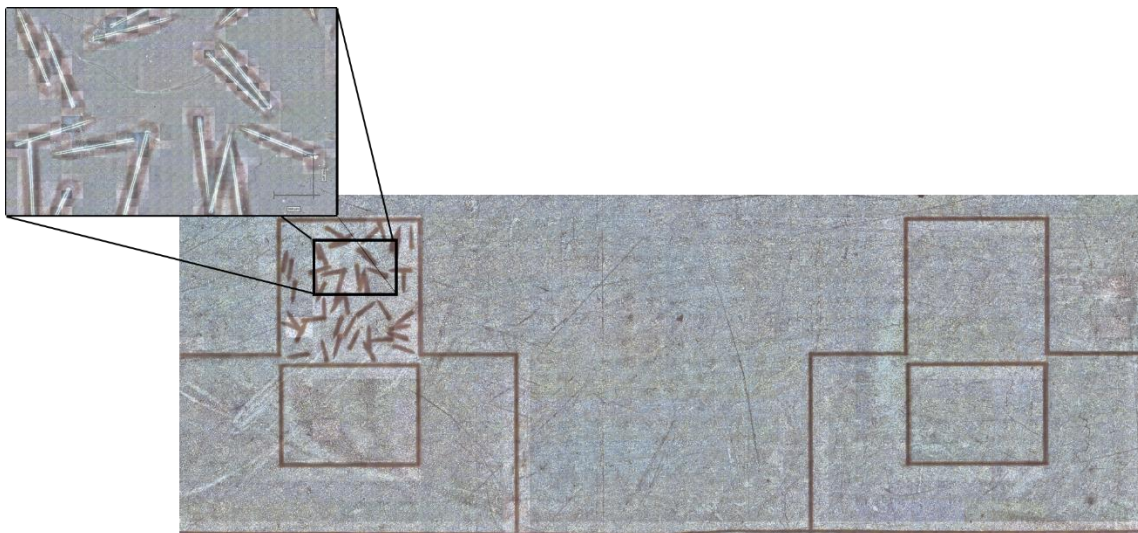
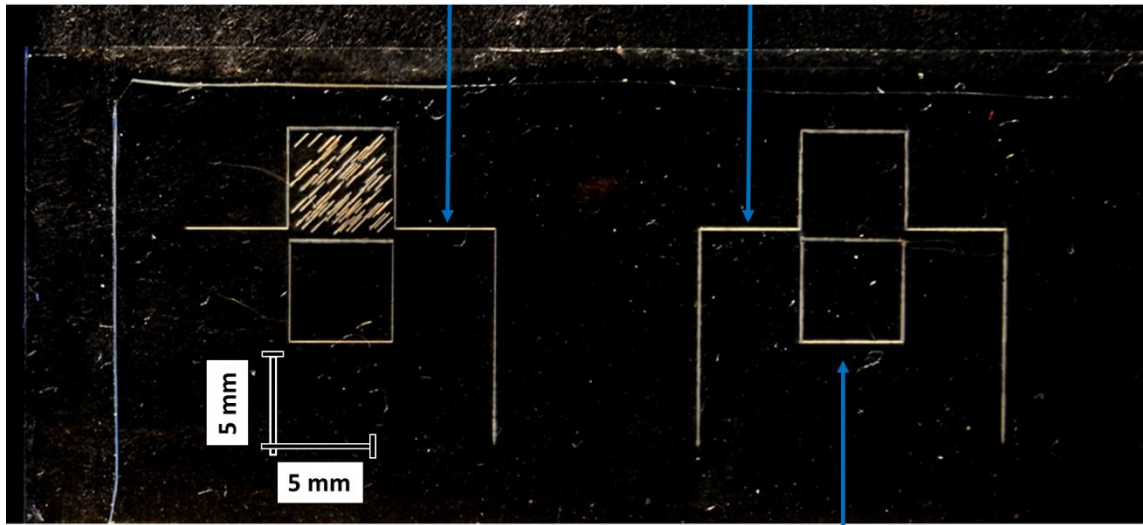


Figura 5.8. Imagen de una muestra tallada mediante la técnica de ablación láser para difusión en medio finito obtenida por microscopia óptica (objetivo 5X). El recinto presenta obstáculos posicionados y orientados aleatoriamente.

En la Figura 5.9 se presentan imágenes correspondientes a muestras talladas en las que los obstáculos se orientan a 45° y 0° para un valor de $\alpha\phi=1.5$, antes de colocar ODOL en el reservorio. En la Figura 5.9 (a), correspondiente a difusión en medio finito, se indican los reservorios tallados para el suministro de la especie penetrante tanto para el recinto con obstáculos como para el blanco, y las líneas que limitan las franjas. La Figura 5.9 (b) corresponde a difusión en medio semi-infinito.

(a)

Franjas para que el ODOL difunda en las direcciones deseadas



Reservorio de ODOL tallado

(b)

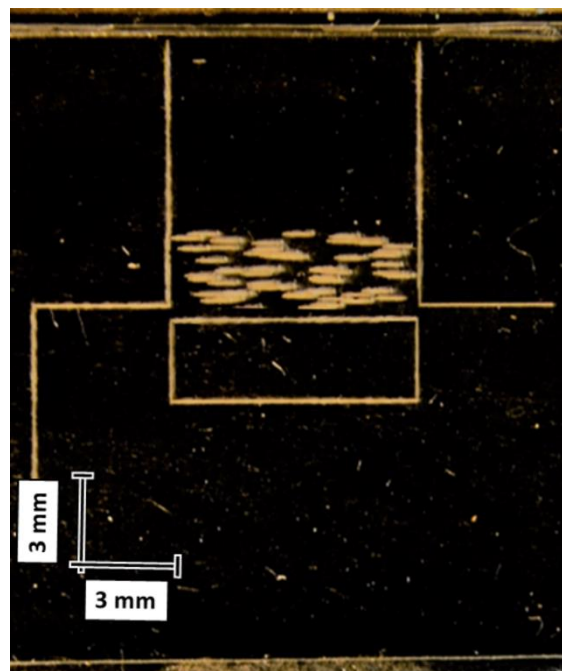
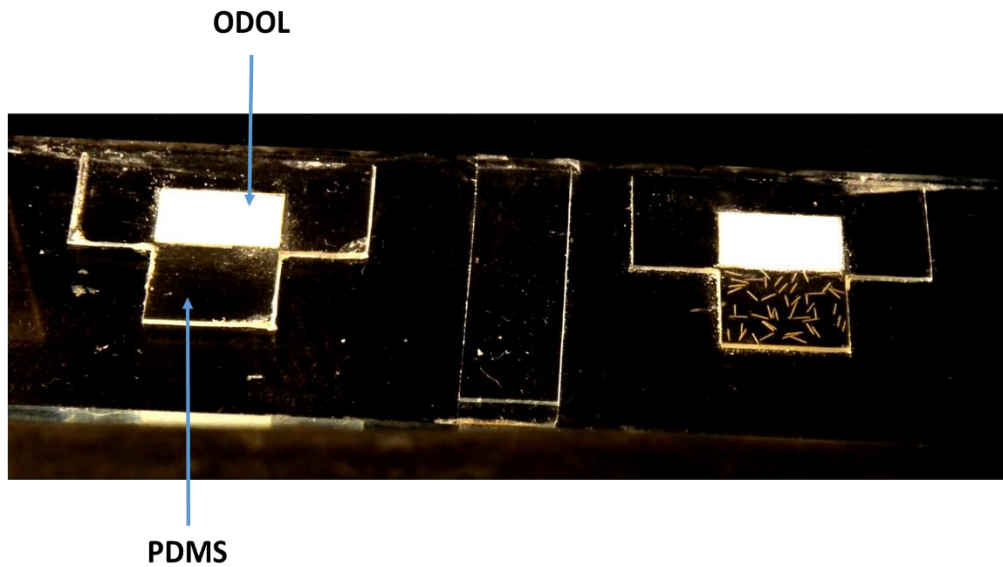


Figura 5.9. Fotografías de muestras talladas por ablación láser antes de cargarlas con ODOL. (a) Geometría correspondiente a difusión en medio finito con obstáculos orientados a 45° . (b) Geometría correspondiente a difusión en medio semi-finito con obstáculos orientados a 0° .

En la Figura 5.10, se presentan fotografías correspondientes a una muestra para difusión en medio finito con obstáculos orientados al azar, en las que los reservorios están cargados con ODOL. La imagen de la Figura 5.10 (a) muestra una cierta inclinación con el objetivo de apreciar el espesor del PDMS, mientras que la fotografía de la Figura 5.10 (b) fue tomada a 90°. Se observan claramente los bordes de la silicona, dados por la extracción de las franjas cuyos límites fueron tallados como se apreció en la Figura 5.9.

(a)



(b)



Figura 5.10. Imágenes de una muestra tallada ya cargada con ODOL correspondiente a difusión en medio finito. (a) Fotografía tomada desde un cierto ángulo. (b) Fotografía tomada a 90°.

5.3 Técnicas experimentales: Microscopía Raman Confocal

- **Instrumentación**

Se utilizó microscopía Raman confocal para el seguimiento del proceso de difusión. La técnica combina un microscopio confocal con un espectrómetro Raman de tipo dispersivo. El instrumento utilizado fue un microscopio Raman confocal modelo Renishaw in-Via Reflex, equipado con una mesa móvil controlada computacionalmente en sus ejes x-y-z con una precisión de 100 nm. En la Figura 5.11 se muestran imágenes del equipo:

(a)



(b)

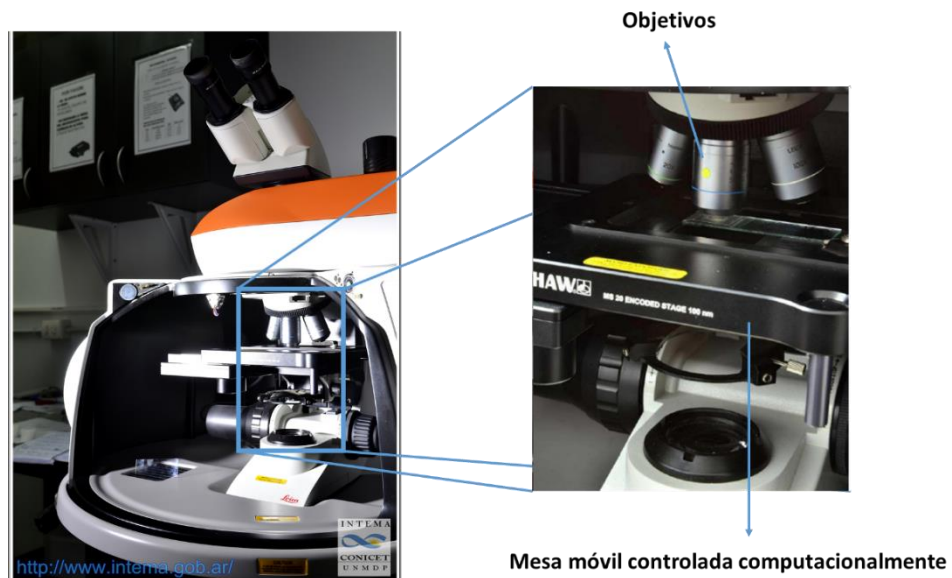


Figura 5.11. (a) Microscopio Raman Confocal Renishaw in-Via Reflex. (b) Detalle de la mesa móvil de microscopio controlada computacionalmente y acoplada a la muestra.

A continuación, se muestra un esquema de los componentes principales del equipo:

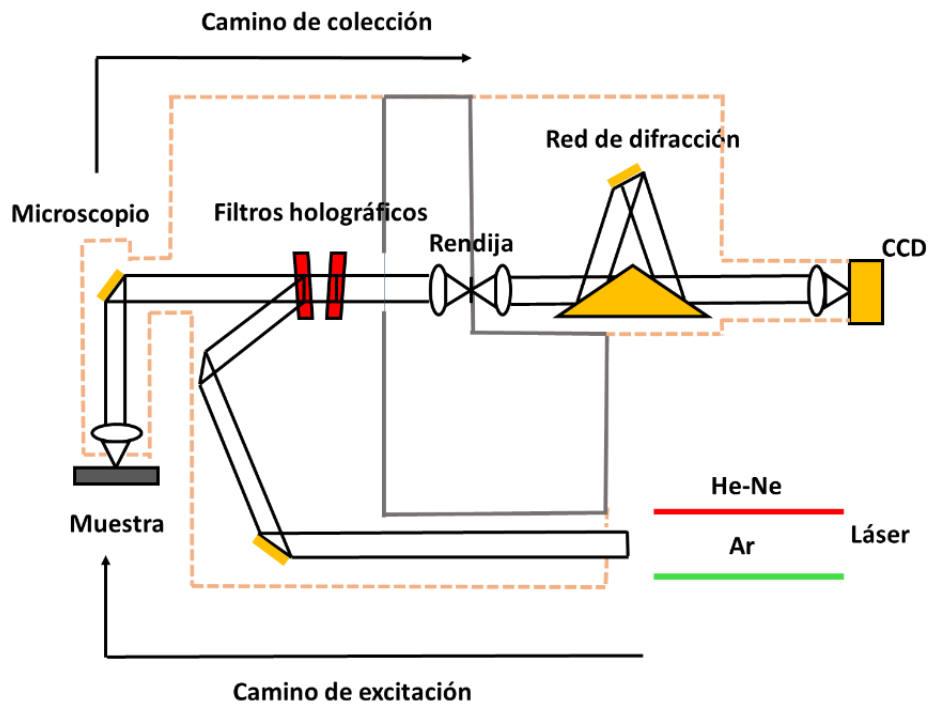


Figura 5.12. Esquema del microscopio Raman confocal.

El equipo consta de dos fuentes de luz monocromáticas intercambiables, láser He-Ne (rojo) y láser de Ar (verde) que funcionan como fuente de excitación (camino de excitación). En este caso se empleó la línea de láser de Ar (514 nm, 50mW). El láser irradia la muestra a través de un objetivo de microscopio que se encuentra montado en la mesa del equipo. La luz dispersada por la muestra vuelve a través del mismo objetivo hasta llegar a los filtros holográficos, que separan la parte inelástica de la parte elástica de la luz dispersada. La parte inelástica consiste en la diferencia en longitud de onda entre lo que emite el láser y lo que dispersa la muestra. La red de difracción de 2400 líneas/mm dispersa la luz en diferentes longitudes de onda, que se detectan en un dispositivo tipo CCD (charge-coupled device) de 1024 x 256 píxeles. Se emplea un sistema confocal para reducir la zona de análisis o volumen de colección. El sistema conjuga la rendija del espectrómetro con el número de píxeles de la CCD para eliminar contribuciones fuera de foco y para producir un espectro Raman correspondiente a una región de la muestra con dimensiones de pocos micrones. El instrumento utiliza dos combinaciones preestablecidas de confocalidad: *alta* (3 píxeles en la CCD/20 μm apertura de slit) y *normal* (6 píxeles en la CCD/65 μm apertura de slit). La dimensión exacta del volumen de colección depende de la combinación láser, objetivo de microscopio y confocalidad utilizados para la medida.

- **Condiciones de adquisición**

Las condiciones de la adquisición de datos fueron las siguientes:

- Láser de Ar: 514nm edge (Confocality Mode: Regular)
- Tiempo de exposición: 1 segundo
- 5 acumulaciones por adquisición
- Potencia del láser: 10% (para evitar dañar la muestra y obtener buena calidad de espectro)
- Objetivo: Leica 50X (0.75 NA))
- Confocalidad: normal

La resolución espacial en esas condiciones de medida es de alrededor de 8 μm en profundidad y de 5 μm en forma lateral. Estos valores se obtuvieron a través del mapeo en profundidad y lateral de una oblea de Silicio⁵.

Se utilizó, además, la opción “Focustrack” en cada medida con el objetivo localizar de manera precisa la superficie de la muestra, con $\pm 0.1 \mu\text{m}$ de precisión. De esa manera, se asegura que cada espectro tomado corresponda a la superficie de la muestra. Esto garantiza que el volumen de colección se mantenga invariante ya que este aumenta debido a distorsiones ópticas (refracción) cuando el láser se enfoca dentro de la muestra, por debajo de su superficie.

- **Caracterización espectral de cada componente**

En la Figura 5.13 se presentan los espectros Raman del par de difusión, PDMS y ODOL, junto con un espectro de la mezcla de ambos componentes. Los espectros Raman representan la intensidad (en A.U.: arbitrary units) en función del desplazamiento Raman. El desplazamiento Raman corresponde a la parte inelástica de la luz dispersada, consistiendo ésta de la diferencia en longitud de onda entre lo que emite el láser y lo que dispersa la muestra, como se explicó anteriormente. La respuesta espectral de ODOL puro presenta picos principales en 2845 y 2882 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de los enlaces C-H de las unidades CH_2 , como se indica en la Figura 5.13 (a). Por otra parte, los picos principales correspondientes a PDMS puro se ubican en 2906 y 2966 cm^{-1} y se asignan al estiramiento de los enlaces C-H de los grupos CH_3 , como se aprecia en la Figura 5.13 (b). La diferencia entre perfiles espectrales de los componentes puros permite resolverlos individualmente en experimentos de difusión. En la Figura 5.13 (c) se muestra un perfil espectral asociado a los componentes en la mezcla. En dicho espectro, se distinguen claramente ambas componentes. La teoría Raman predice que, en ausencia de interacciones, el espectro de la mezcla es una combinación lineal de los correspondientes a los componentes puros, donde los coeficientes de la combinación lineal están directamente relacionados con la masa de cada componente. Esta propiedad permitirá cuantificar individualmente la masa de cada componente en los experimentos de difusión.

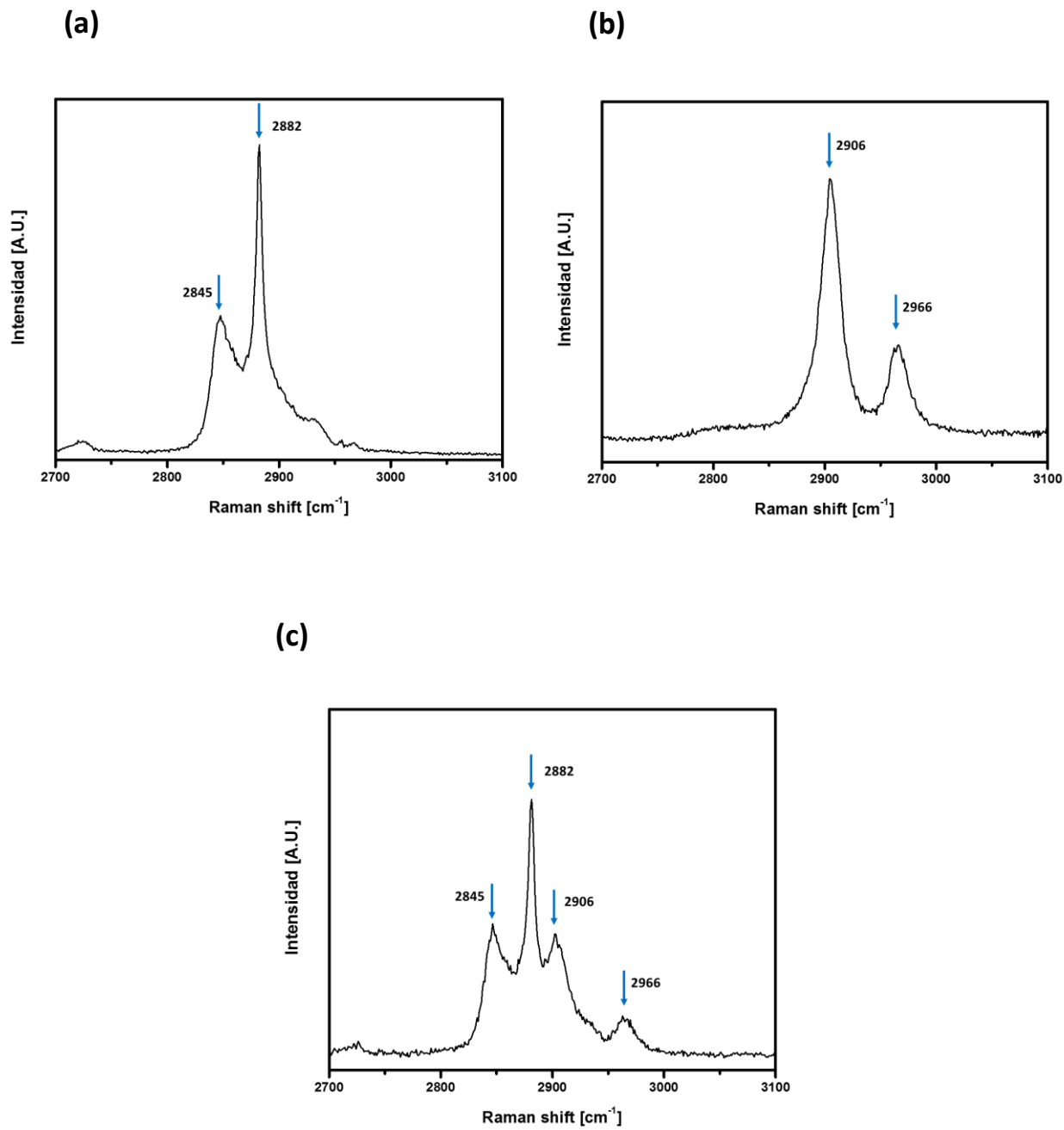


Figura 5.13. Perfiles espectrales Raman. (a) ODOL puro. (b) PDMS puro. (c) Mezcla ODOL-PDMS.

REFERENCIAS

¹ Ficha técnica *Sylgard*[®] 184 Silicone Elastomer, Dow Corning.

² **M. Dondero, J.P. Tomba, A.P. Cisilino.** The effect of flake orientational order on the permeability of barrier membranes: numerical simulations and predictive models. *J. Memb. Sci.* Vol. 514, págs. 95-104. (2016).

³ **T.E. Balmer, H. Schmid, R. Stutz, E. Delamarche, B. Michel, N.D. Spencer, H. Wolf.** Diffusion of Alkanethiols in PDMS and Its Implications on Microcontact Printing (μ CP). *Langmuir.* Vol. 21, págs. 622-632. (2005).

⁴ Ficha técnica 1-octadecanol, Aldrich.

⁵ **M.P. Miguel, J.P. Tomba.** A Comparison of Different Approaches for Depth Profiling of Films and Coatings by Confocal Raman Microscopy. *Progress in Organic Coatings*, ISSN 0300-9440. Vol. 74, págs. 43-49. (2012).

Capítulo 6

ENSAYOS DE DIFUSIÓN

En este Capítulo se describe el ensayo de difusión de la especie penetrante ODOL en matrices de PDMS. Se explica la estrategia de medición y el procesamiento de datos llevados a cabo y se analizan aspectos particulares del experimento que permiten entender la calidad de datos obtenidos. Se muestran resultados de concentración de ODOL en función del tiempo y la distancia tanto en matrices puras como con obstáculos. Por último, se establecen detalles experimentales a tener en cuenta para futuros experimentos.

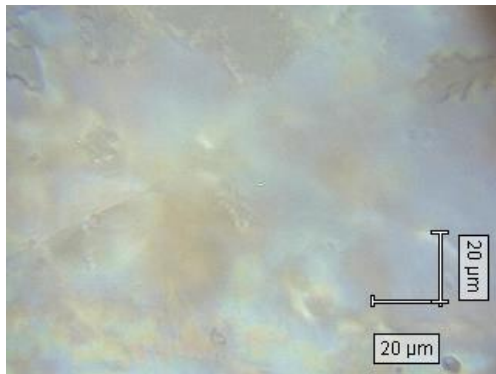
6.1 Aspectos particulares de la difusión de ODOL en PDMS

El ensayo de difusión consiste en cuantificar el transporte de la especie penetrante (ODOL) a través de la matriz de PDMS, tanto pura como tallada. Un experimento típico consiste en medir la concentración de ODOL en posiciones y tiempos especificados, luego de haber sometido la muestra a temperaturas por encima a la temperatura de fusión del ODOL (60 °C). De esa manera, el ODOL difunde como líquido en la matriz viscosa de PDMS. El seguimiento dinámico de la difusión de ODOL podría realizarse sometiendo a la muestra a tratamiento térmico bajo el microscopio Raman, tomando espectros in-situ en posiciones específicas de la muestra. El problema que se presenta es que las concentraciones de ODOL en PDMS son tan bajas que resultan difíciles de detectar por microscopía Raman, debido a la similar respuesta Raman intrínseca (o sección eficaz) de ODOL y PDMSⁱ. Experimentos de absorción de ODOL en PDMS mostraron que la concentración máxima alcanzable es del orden del 10 % en peso, lo que está en el orden del umbral de detección en espectroscopía Raman para moléculas de similar sección eficaz.

Por otra parte, se observó que especímenes de PDMS difundidos con ODOL presentan una segregación superficial de ODOL cuando el espécimen se enfría. Por ejemplo, al llevar una muestra con ODOL difundido en PDMS a temperatura ambiente, bastante por debajo de la temperatura de fusión del ODOL puro, se observó un emblanquecimiento de la superficie del PDMS. Este emblanquecimiento presenta un gradiente de intensidad que concuerda con el que se espera de acuerdo a la dirección de difusión del ODOL en la película de PDMS. La Figura 6.1. muestra imágenes de microscopía óptica de la superficie del film de PDMS de matrices puras (a) y con ODOL (b), luego de haber sometido a la muestra de PDMS al contacto con el mismo y haberla enfriado a temperatura ambiente. Se observa la exudación del ODOL en forma de cristales de tamaño microscópico en la superficie del espécimen. Esto se confirmó por microscopía Raman al notar que el espectro Raman de esos agregados corresponde al de ODOL puro.

ⁱ El uso de moléculas con alta sección eficaz en lugar del ODOL (Raman dyes), por ejemplo, Rodamina, podría permitir su detección en concentraciones muy bajas.

(a)



(b)

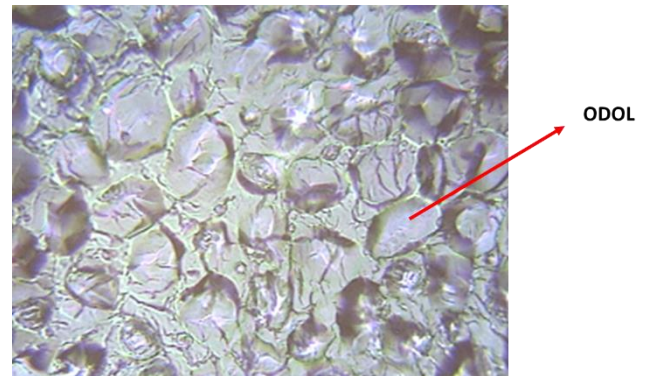


Figura 6.1. Imágenes obtenidas por microscopía óptica. (a) Matriz de PDMS pura, sin ODOL. (b) Matriz de PDMS con ODOL exudado en la superficie.

En la Figura 6.2 se presenta una fotografía de la exudación del ODOL en la superficie del PDMS, donde se aprecia el emblanquecimiento de la misma, indicando la dirección del gradiente de intensidad del ODOL.

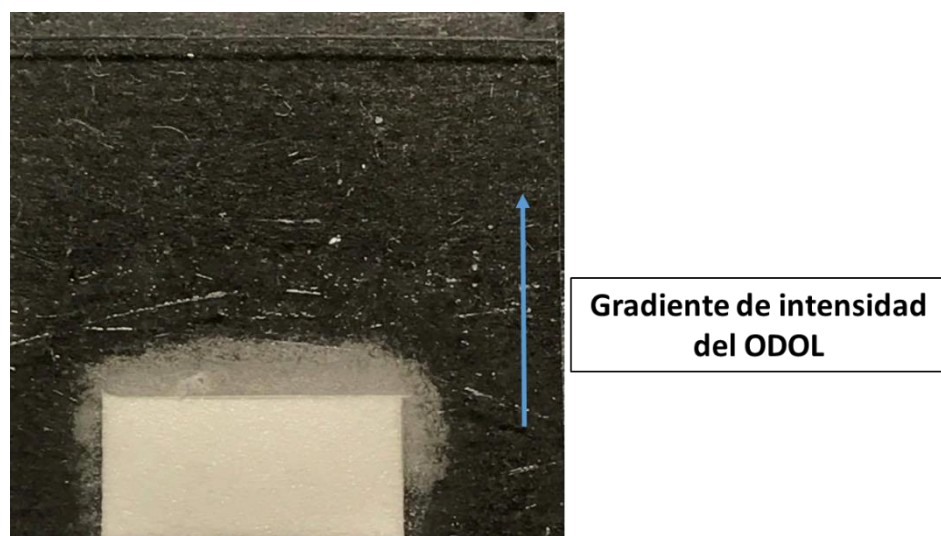


Figura 6.2. Fotografía del espécimen con emblanquecimiento de la superficie debido a la exudación del ODOL.

Esta exudación del ODOL resulta beneficiosa porque permite su detección directa a distintas distancias del reservorio que lo suministra; de otra manera, el ODOL estaría diluido en la matriz de PDMS a una concentración tan baja que sería indetectable. Por otra parte, dicho fenómeno también es responsable de la dispersión observada en los datos experimentales, como se verá más adelante, ya que las mediciones puntuales que coinciden con un cristal de ODOL producen como respuesta el espectro del ODOL puro. En ese sentido, se espera que el promedio de varias mediciones produzca un valor representativo de la concentración de ODOL

presente en la muestra a una dada distancia. Finalmente, como los especímenes son sometidos a enfriamiento cada vez que se necesita caracterizar la difusión, resulta importante verificar que esta segregación, que ocurre esencialmente en el espesor del film (200 μm), no interfiera en los perfiles de difusión del ODOL desarrollados a lo largo de la dirección principal de difusión, ver sección 6.5.

Los experimentos de difusión para este proyecto consisten básicamente en cargar el reservorio con ODOL en estado sólido y calentar la muestra a 100°C. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno externo como el de la Figura 5.4. Los especímenes fueron nivelados horizontalmente en el horno de manera de evitar derrames del ODOL líquido sobre la matriz de PDMS durante su difusión. El tratamiento térmico promueve la difusión del ODOL a través de la sección transversal de la película de PDMS. Dada la buena adherencia de las películas de silicona al vidrio del portaobjeto, la difusión de ODOL ocurre a través del propio PDMS y no por capilaridad entre el PDMS y el vidrio. Luego de periodos preestablecidos de tiempo, elegidos de manera de obtener concentraciones apreciables, las muestras fueron extraídas del horno para efectuar las mediciones de concentración por microscopía Raman confocal.

6.2 Estrategia de medición

La estrategia para medir la concentración de ODOL difundido en PDMS consiste en adquirir espectros Raman en distintos puntos de la muestra para luego procesarlos y obtener, a partir del perfil espectral, las contribuciones relativas de ODOL y PDMS. Las mediciones se realizan en regiones alejadas de los bordes laterales debido a que la condición de que las inclusiones no pueden atravesar los límites genera una distribución inhomogénea de obstáculos en las zonas cercanas a los bordes verticales que da como resultado una carga menor en dichas regiones. Como consecuencia se crean zonas de difusión fácil que conducen a concentraciones mayores al final del recinto con obstáculos en las proximidades de estos límites.

Las estrategias de medición utilizadas fueron básicamente:

- Mediciones al final del recinto con obstáculos: Esta estrategia se emplea para monitorear la masa de ODOL luego de haber atravesado la región de obstáculos, como se muestra en la Figura 6.3 (a). El monitoreo de la masa de ODOL en función del tiempo a una distancia superior a los límites del recinto genera una respuesta similar a la mostrada en Figura 4.6. Esta medición es la que permitiría obtener coeficientes de difusión efectivos en forma directa, por ajuste de datos al modelo de difusión. La línea de medida se divide en tres zonas equidistantes, en las que se realizan a su vez al menos 10 adquisiciones equiespaciadas. Esto permite obtener un valor representativo de la concentración de ODOL a una cierta distancia del reservorio, haciendo el promedio de las concentraciones en las tres zonas, ya que estos valores presentan grandes fluctuaciones por la presencia de los obstáculos.

- Mediciones en varias posiciones: Esta estrategia se utiliza para corroborar que los huecos esbeltos funcionen como obstáculos. Se realizan medidas en varias líneas, posicionadas a distancias distintas del reservorio, hasta alcanzar el final del recinto, como se muestra en la Figura 6.3 (b). La separación entre líneas es de unos 1000 μm . En cada línea, se adquieren al

menos 10 espectros equiespaciados. Los resultados se promedian para obtener una concentración de ODOL representativa.

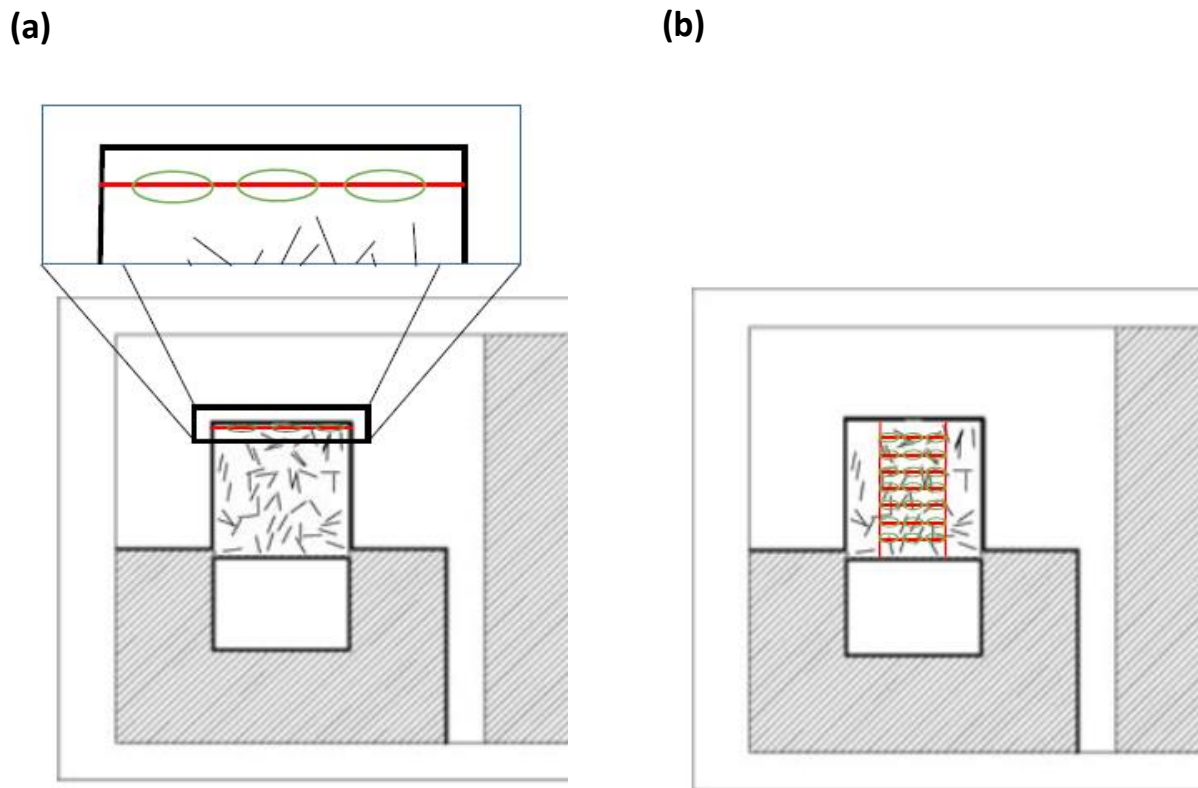


Figura 6.3. Estrategia de medición para obtener valores de concentración en función de:
(a) Tiempo. (b) Distancia

- Mediciones en blancos: se mide a una distancia igual a la correspondiente a la del final del recinto con obstáculos para exponer resultados en función del tiempo o bien a diferentes distancias del reservorio para graficar concentración en función de la distancia. En este caso no es necesario dividir la línea en tres zonas pues no se presentan las fluctuaciones en los valores de concentración debido a la presencia de obstáculos. Esto significa que existe una distribución homogénea de la especie penetrante en el ancho de la muestra. Se toma una cierta cantidad de medidas equidistantes entre sí, y se realiza el promedio de las mismas con el objetivo de obtener un único valor de concentración correspondiente a cada línea.

6.3 Procesamiento de datos

A partir de cada espectro Raman, se obtuvo la concentración de ODOL resultante utilizando el método de descomposición lineal de espectros¹. Este consiste en reconstruir el espectro Raman de una mezcla a partir de una combinación lineal de los espectros de los componentes puros más una función polinómica que considera los cambios en la línea de base².

Los espectros de los componentes puros fueron mostrados en las Figuras 5.13 (a) y (b) en tanto que se utilizó un polinomio de grado 4 para ajustes de línea de base. Por mínimos cuadrados se obtienen los coeficientes de la combinación lineal que mejor ajustan el espectro Raman experimental de la mezcla. Esta optimización de parámetros se realiza en el mismo software del instrumento (Wire 3.3). Los coeficientes ajustados que corresponden a los espectros de los componentes puros, φ_{ODOL} y φ_{PDMS} , son una medida de la masa por unidad de volumen de las especies ODOL y PDMS, respectivamente.

El parámetro utilizado para monitorear la difusión es φ_{ODOL} . Para que este valor refleje las diferencias de masa producidas por la difusión, se debe controlar cuidadosamente el volumen de colección, o la zona del material del cual proviene el espectro Raman. Variaciones en el volumen de colección producirán variaciones en el valor de φ_{ODOL} no atribuibles al transporte de masa y ese es un efecto que se desea evitar. El volumen de colección depende principalmente del objetivo del microscopio utilizado y de la profundidad de enfoque (distancia hacia el interior de PDMS, medida desde su superficie). A mayor profundidad de enfoque, el haz del láser se distorsiona por aberraciones ópticas e ilumina un rango de profundidades cada vez mayor³. Esto es, a mayor profundidad de enfoque, mayor volumen de colección. Para mantener el volumen de colección de una medición a otra y asegurarnos que la medición se realiza esencialmente en superficie (donde se encuentra exudado el ODOL) se utilizó la herramienta “Focustrack”, incluida en el instrumento. Esta identifica la posición de la superficie del material, antes de realizar la medida. De esa manera, se asegura que cada espectro Raman adquirido corresponda a la superficie del espécimen. Para las condiciones de adquisición utilizadas, el microscopio colecta información de una región de 5 μm en forma lateral y de unos 8 μm en profundidad, ver sección 5.3.

Otro parámetro importante que afecta los valores de φ_{ODOL} es la intensidad del láser. A mayor intensidad, mayores valores de φ_{ODOL} y viceversa. En general, la intensidad del láser puede ser muy fluctuante aún en el curso de un experimento, lo cual introduce errores en la determinación de φ_{ODOL} . Estas fluctuaciones pueden monitorearse, registrando la intensidad del láser durante el uso del equipo. Con esa idea, se utilizó una película de PDMS puro como material de referencia y se registró periódicamente la variación del máximo de intensidad del pico principal de la silicona (banda a 2906 cm^{-1}) en el curso de los experimentos. Se tomó un valor de referencia al iniciar los experimentos y se efectuaron las correcciones correspondientes para compensar las variaciones de intensidad en todas las mediciones. El factor de corrección se define como el cociente entre la intensidad de referencia y la monitoreada durante las medidas.

Los resultados de los ensayos de difusión se presentan graficando φ_{ODOL} en función del tiempo o de la distancia, con el objetivo de exponer las variaciones en la masa de la especie penetrante al incrementarse el tiempo de difusión o la distancia al reservorio de ODOL. Los valores de φ_{ODOL} se normalizan respecto a su valor máximo, obtenido en las proximidades del borde del reservorio.

6.4 Resultados de difusión en matriz pura

Para la caracterización del transporte de ODOL en la matriz pura de PDMS se realizaron experimentos de difusión empleando muestras homogéneas sin obstáculos. La evolución típica de espectros Raman en función del tiempo, medidos a una distancia de 3500 μm del reservorio de ODOL se muestran en la Figura 6.4.

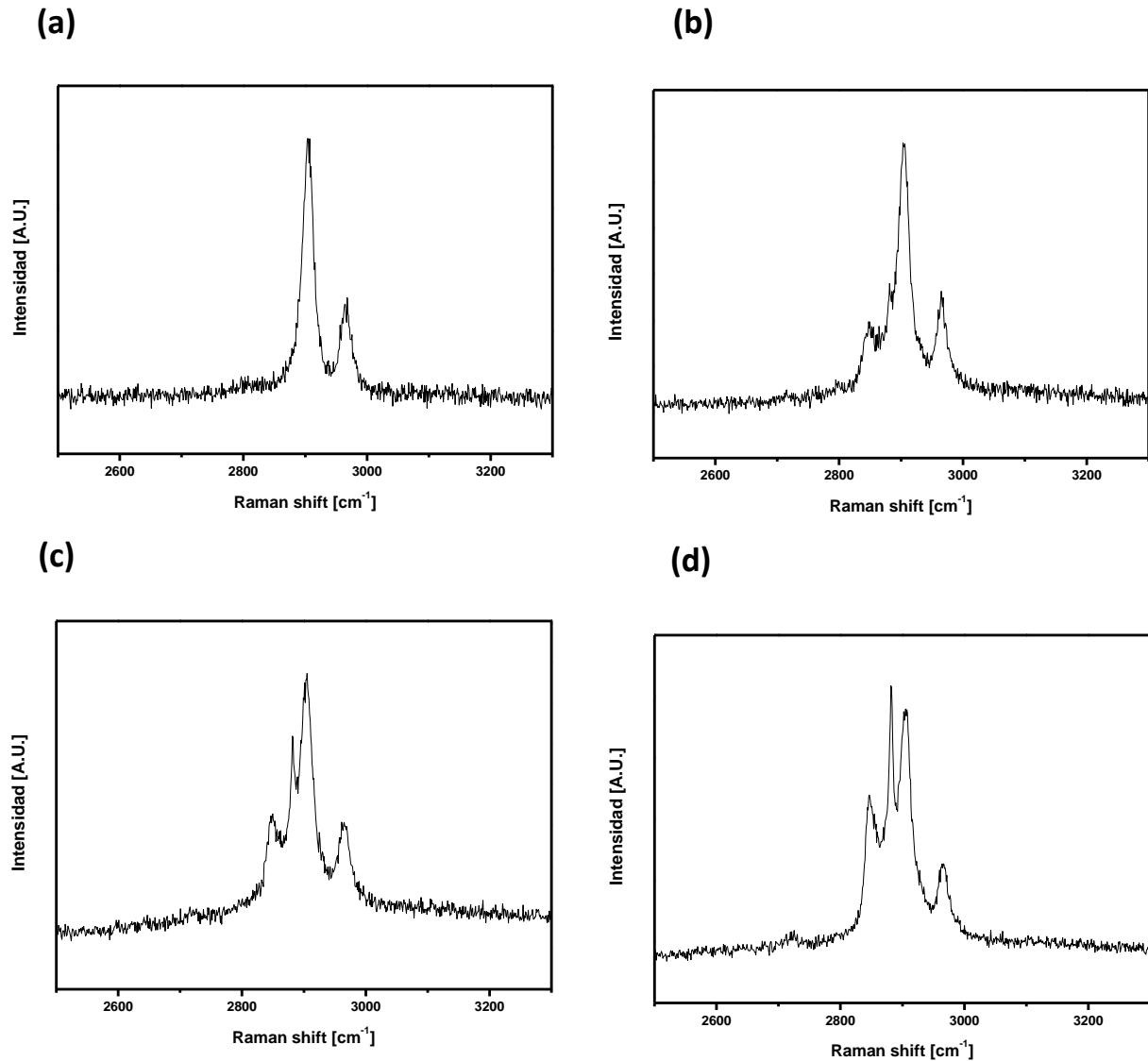


Figura 6.4. Espectros Raman a una distancia de 3500 μm del reservorio de ODOL para diferentes tiempos de difusión: (a) 1 hora. (b) 3 horas. (c) 6 horas. (d) 12 horas.

El incremento de la concentración de ODOL con el tiempo a esa posición se evidencia mediante el aumento de la altura de los picos correspondientes al ODOL (2845 cm^{-1} y 2882 cm^{-1}), y la reducción de la altura de los picos correspondientes al PDMS (2906 cm^{-1} y 2966 cm^{-1}). Como se puede apreciar, en la Figura 6.4 (a), el ODOL está ausente de la matriz, ya que el tiempo es insuficiente para que la especie penetrante se transporte hasta una distancia de 3500 μm .

Con el tiempo, el ODOL difunde y progresivamente aumenta su concentración en la matriz de PDMS, como se observa en las Figuras 6.4 (b), (c) y (d).

A continuación, se presentan los perfiles de concentración de ODOL en función de la distancia. En la Figura 6.5 se muestran los resultados promediados correspondientes a los ensayos de difusión para distintos tiempos en función de la distancia. Los tiempos elegidos para estos ensayos fueron 0.5, 1, 3 y 6 horas. Se observa que la concentración de ODOL se reduce al aumentar la distancia al reservorio con ODOL. Además, en dichos gráficos se incluye la predicción del modelo de Fick ($D_0 = 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) con el fin de analizar si el comportamiento de las muestras se ajusta a este modelo.

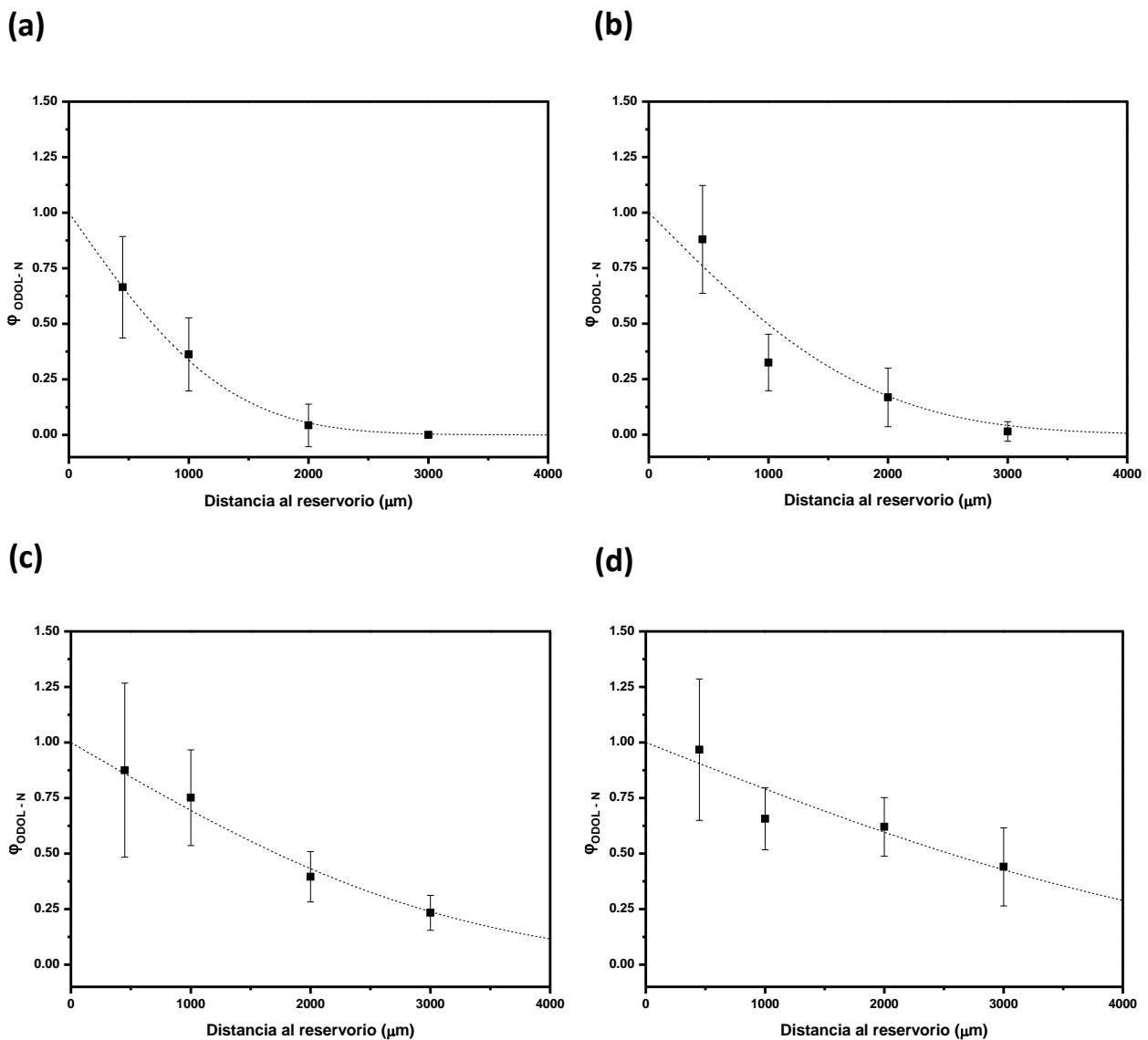


Figura 6.5. Perfiles de concentración de ODOL en función de la distancia para distintos tiempos: (a) 0.5 horas. (b) 1 hora. (c) 3 horas. (d) 6 horas.

Para mostrar la repetitividad en los resultados de los ensayos de difusión de ODOL en la matriz pura de PDMS, se realizaron dos experimentos adicionales para un tiempo de 6 horas. A continuación, se presenta la Figura donde se grafica el parámetro $\varphi_{\text{ODOL-N}}$ promedio en función de la distancia. Nuevamente, se incluye la curva teórica correspondiente a la ley de Fick.

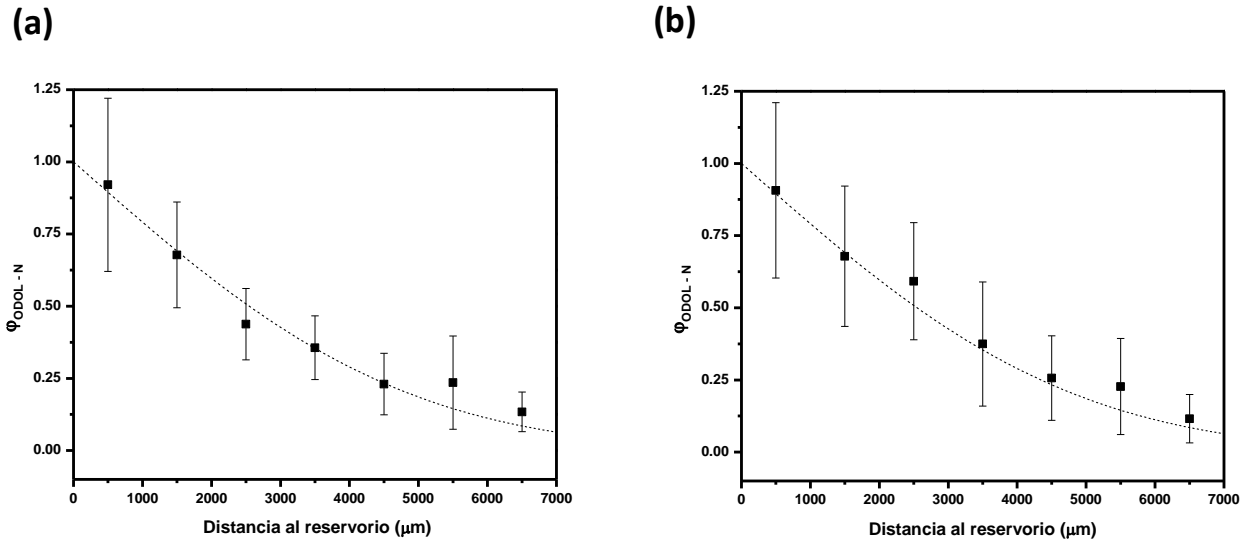
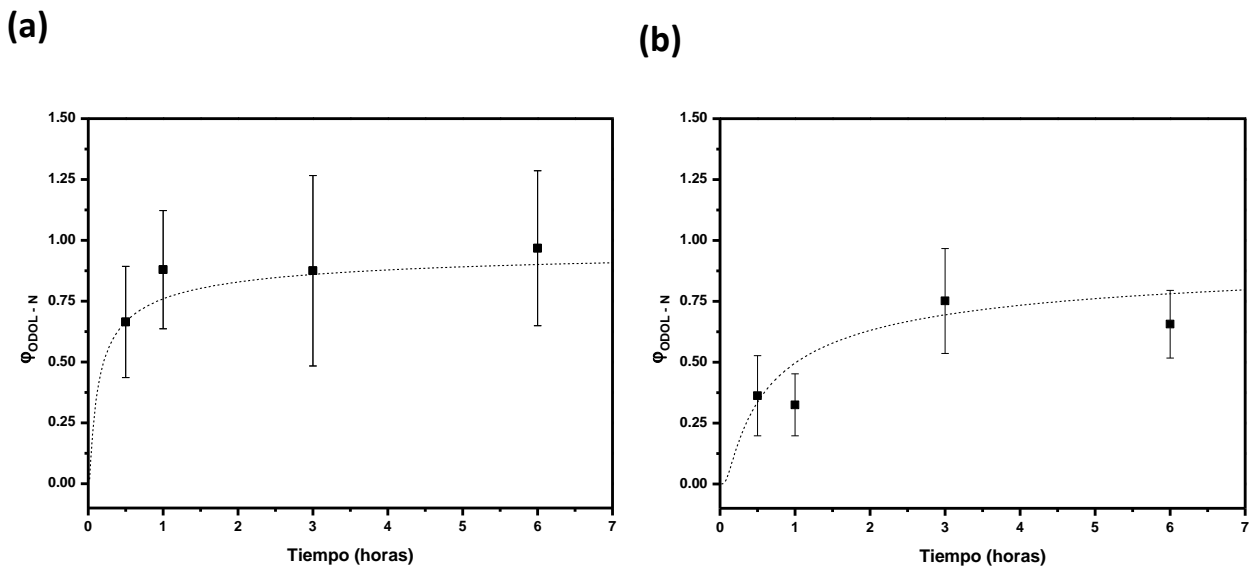
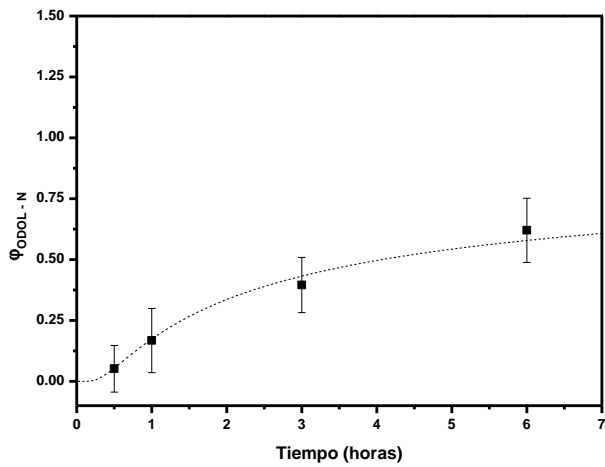


Figura 6.6. Ensayos de difusión a un tiempo de 6 horas realizados para mostrar la repetitividad de los resultados.

En la Figura 6.7 se presentan perfiles de concentración en función del tiempo para distintas distancias. Las distancias seleccionadas fueron 500, 1000, 2000 y 3000 μm . Como se aprecia, al incrementarse el tiempo de difusión para una misma posición, aumenta la masa de ODOL detectada.



(c)



(d)

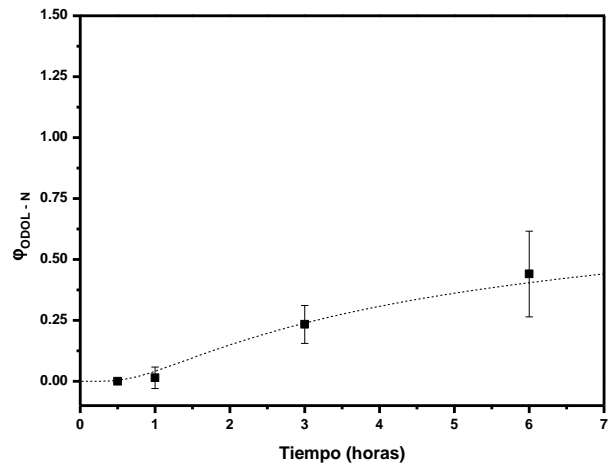


Figura 6.7. Perfiles de concentración de ODOL en función del tiempo para distintas distancias: (a) 500 μm . (b) 1000 μm . (c) 2000 μm . (d) 3000 μm .

A partir de los perfiles presentados anteriormente se puede determinar que los resultados experimentales ajustan al modelo fickeano. La desviación de los datos observada en los gráficos se atribuye a que, al efectuar varias mediciones en una línea a la misma distancia del reservorio, existe una cierta probabilidad de que el láser del microscopio se ubique en una gota de ODOL o bien en la matriz pura, ya que, como se mostró en la Figura 6.1, la disposición de ODOL en la superficie de la matriz de PDMS no es homogénea, sino que se dispone en forma de gotas con una distribución de tamaños. Por lo tanto, se genera una dispersión de los puntos experimentales por las variaciones en la masa de ODOL monitoreada que conduce a una desviación en el valor de ϕ_{ODOL} promedio.

6.5 Efecto del enfriamiento

El análisis del efecto del enfriamiento intermedio durante los ensayos de difusión resulta útil para determinar si la interrupción en el calentamiento de las muestras afecta a los resultados obtenidos. Dichas interrupciones son necesarias para adquirir información de una muestra en función del tiempo y para alcanzar tiempos razonables de difusión, los cuales son demasiado largos como para realizar los ensayos de manera continua. Para evaluar dicho efecto, se realizaron experimentos de calentamiento continuo a tiempos cortos, alcanzando tiempos de 0.5, 1, 3 y 6 horas, y se los comparó con los experimentos en los que se efectuaron interrupciones en el calentamiento, descendiendo la temperatura desde 100°C hasta la ambiente, mostrados en las Figuras 6.5 y 6.7. Los puntos experimentales para cada caso se diferencian de la siguiente forma:

- Muestras con enfriamientos intermedios
- Muestra sin enfriamiento intermedio

Además, se trazó la curva correspondiente a las predicciones teóricas de la ley de Fick. A continuación, se muestran los resultados en función de la distancia y del tiempo, comparando los datos mostrados en la Figuras 6.5 y 6.7 con los correspondientes a los de calentamiento sin interrupciones.

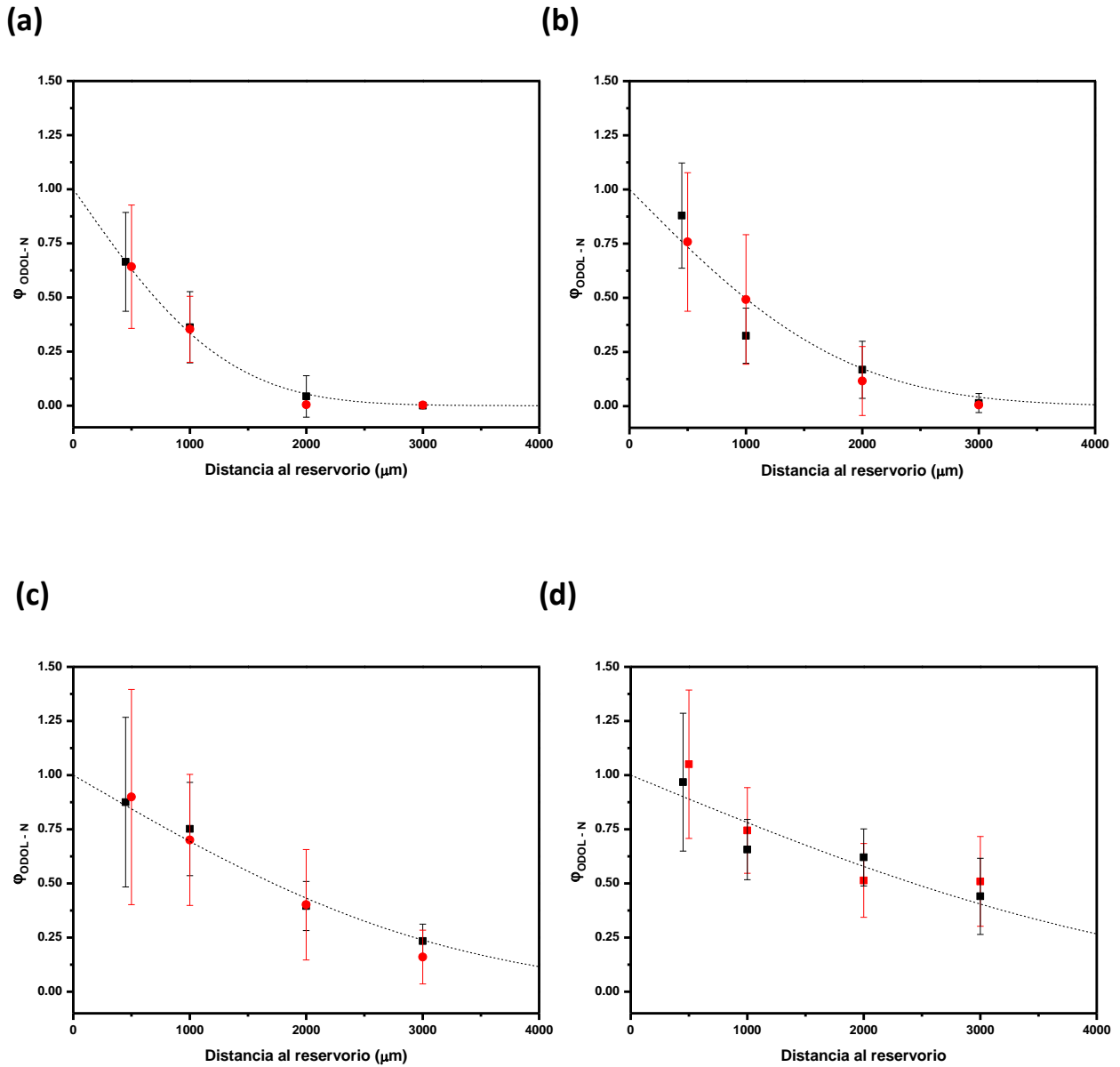


Figura 6.8. Comparación entre ensayos de difusión con y sin enfriamientos intermedios. φ_{ODOL-N} promedio vs distancia al reservorio para distintos tiempos: (a) 0.5 horas. (b) 1 hora. (c) 3 horas. (d) 6 horas.

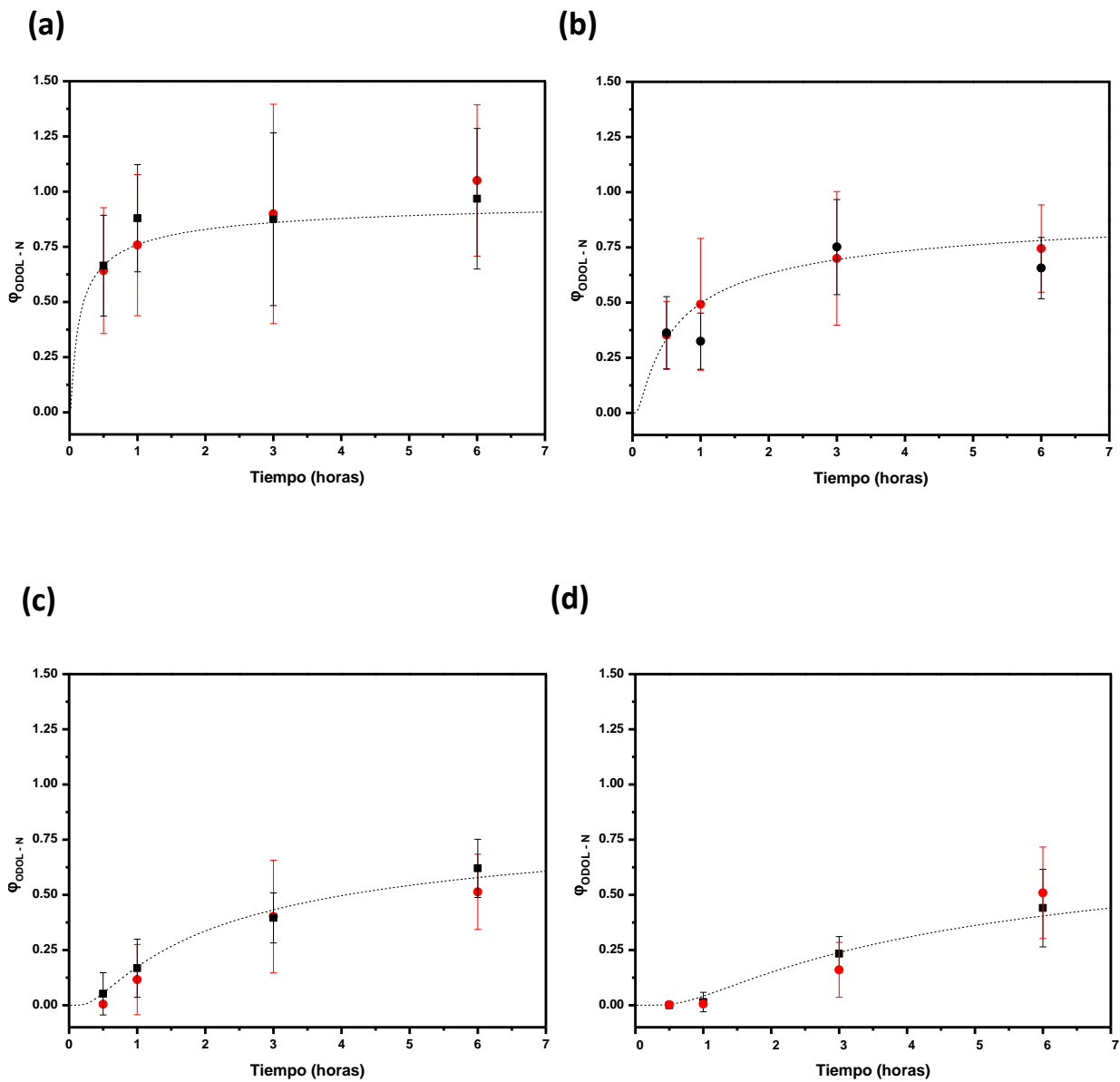
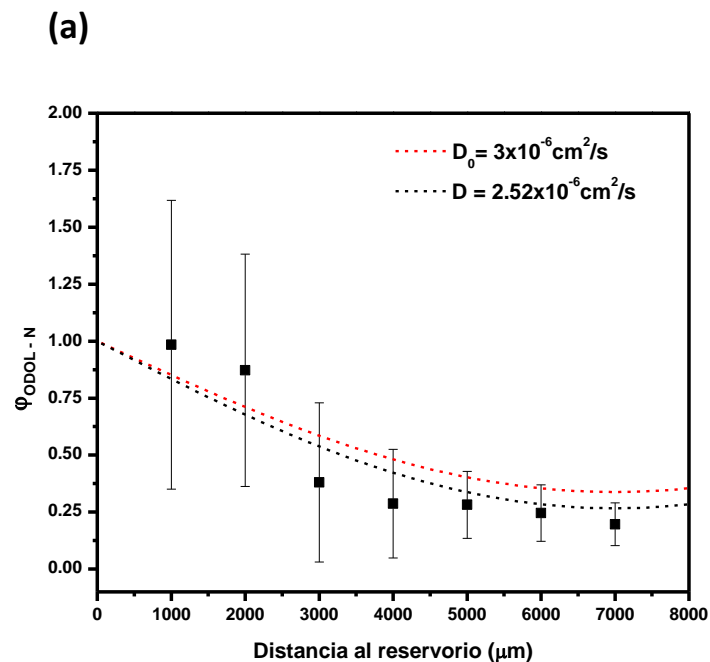


Figura 6.9. Comparación entre ensayos de difusión con y sin enfriamientos intermedios. ϕ_{ODOL-N} vs tiempo para distintas distancias: (a) 500 μm . (b) 1000 μm . (c) 2000 μm . (d) 3000 μm .

A partir de los gráficos mostrados en las Figuras 6.8 y 6.9, se puede concluir que efectuar interrupciones en el calentamiento durante los ensayos de difusión no altera sustancialmente los resultados obtenidos con respecto al calentamiento continuo, ya que los puntos experimentales coinciden para ambos casos. Esto facilita los ensayos puesto el enfriamiento es la única manera de acceder al perfil de concentración del ODOL para cada tiempo de difusión.

6.6 Resultados preliminares de difusión en matriz con obstáculos

En la Figura 6.10 (a), se muestran los resultados de un ensayo de difusión en una matriz con obstáculos orientados al azar. El producto $\alpha\phi$ es de 0.5. El valor del coeficiente de difusión efectivo (D) resulta de $2.52 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, calculado mediante la ecuación (3.10) presentada en el Capítulo 3, siendo $S=0$ por tratarse de orientación al azar de los obstáculos. Este es un caso de prueba, ya que no se encuentra presente entre los diseños mostrados en el Capítulo 4. En dicha Figura se incluyeron las curvas teóricas correspondientes a la matriz con obstáculos (curva negra) y a la matriz pura (curva roja), de manera de apreciar que la diferencia de concentración entre ambos casos no es fácilmente detectable en los experimentos. A continuación, se representa el parámetro ϕ_{ODOL} promedio en función de la distancia para un tiempo de 12 horas.



(b)

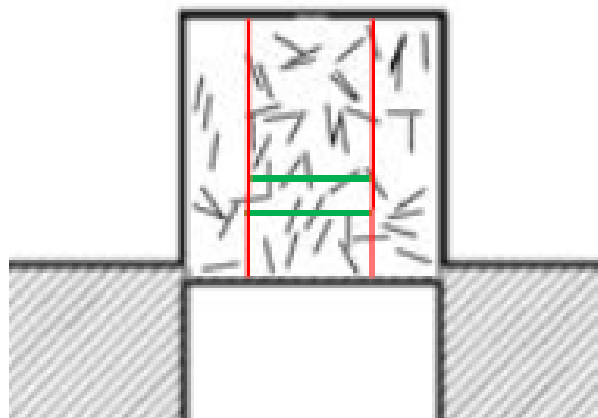


Figura 6.10. (a) ϕ_{ODOL} VS distancia para un tiempo de 12 horas. (b) Geometría del recinto con obstáculos orientados al azar correspondiente con los datos experimentales mostrados en (a).

Como se puede apreciar en la Figura 6.10 (a), existe un salto en los valores experimentales a una distancia del reservorio de entre 2000 y 3000 μm . Este salto se debe al efecto de los obstáculos sobre el avance del ODOL durante la difusión. En la Figura 6.10 (b) se muestra la geometría correspondiente al caso estudiado, y se indica la región en la que se presenta la discontinuidad en las medidas de concentración. Como se observa, la disposición de los obstáculos genera un bloqueo en el avance de la especie penetrante, provocando, así, una acumulación en la región anterior. Si bien el objetivo de este proyecto no es mostrar resultados de medidas locales sino medir globalmente, es necesario explicar el efecto de los obstáculos localmente para comprender el comportamiento de la discontinuidad exhibida en los datos experimentales. La información de la concentración en función de la distancia permite concluir, de esta manera, que los huecos tallados funcionan como obstáculos a la difusión.

En la Figura 6.11. se representa φ_{ODOL} promedio en función del tiempo para el mismo caso presentado en la Figura 6.10, correspondiente a un valor de $\alpha\phi$ igual a 0.5, y orientación al azar de obstáculos. Se incluyen, además, las predicciones teóricas de la matriz pura y con inclusiones. Se realizaron medidas en tres tiempos: 6, 9 y 12 horas para una distancia de 7000 μm , correspondiente al final del recinto con obstáculos. Este ensayo representa el experimento que se utilizaría para obtener coeficientes de difusión efectivos, pues el perfil de concentración de la especie penetrante al atravesar un recinto con inclusiones en función del tiempo es el de mayor interés en este proyecto para estudiar las propiedades de barrera a la difusión de un material. Por lo que se explicó anteriormente, debido al bajo valor de $\alpha\phi$, los resultados del experimento sobre el material tallado resultan difíciles de distinguir de los de la matriz pura.

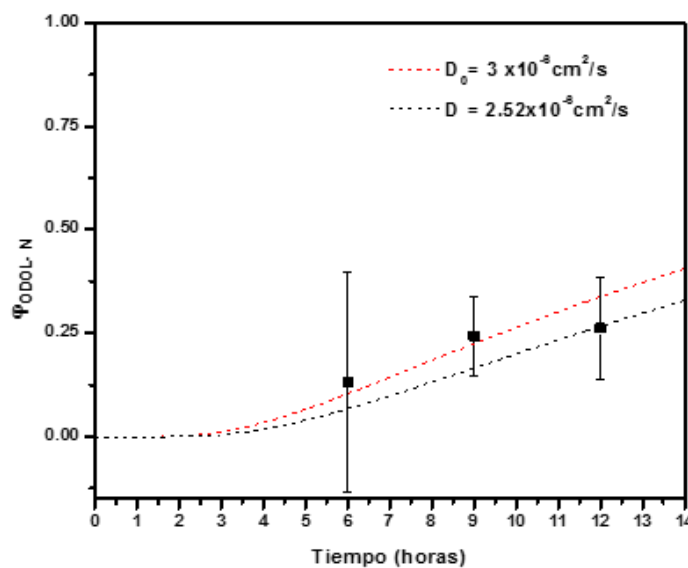


Figura 6.11. Resultados de ensayo de difusión en un recinto con obstáculos orientados al azar. Se representa φ_{ODOL} vs tiempo para una distancia de 7000 μm .

Por último, se exponen los resultados de concentración en función del tiempo correspondiente a una muestra con obstáculos orientados perpendicularmente a la dirección de difusión, es decir a $\theta=0^\circ$, para un valor del producto $\alpha\phi$ igual a 1. El valor predicho de difusividad efectiva es de $9.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este caso se encuentra entre los diseños del Capítulo 4. La distancia a la cual se efectuaron las medidas es de 3000 μm y los tiempos fueron de 6 y 12 horas.

Nuevamente se presentan los resultados experimentales junto con las curvas teóricas correspondientes a la ley de Fick tanto para la matriz pura como para la matriz con obstáculos.

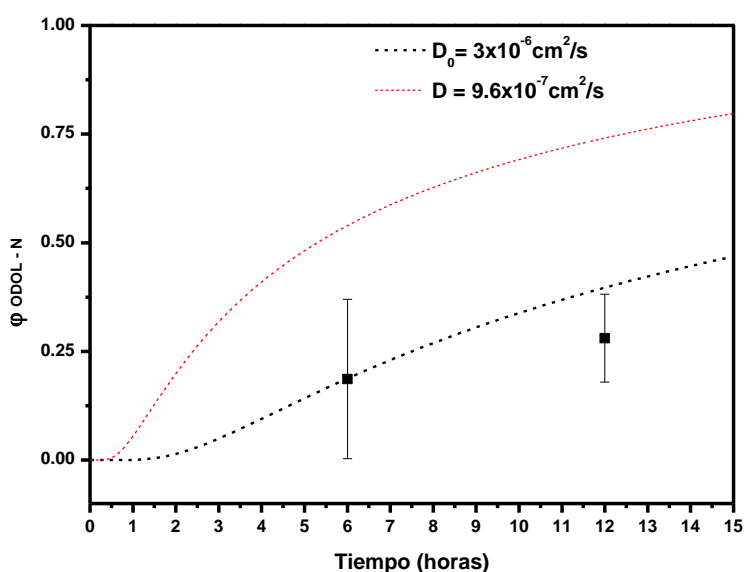


Figura 6.12. Resultados de ensayo de difusión en un recinto con obstáculos orientados a $\theta=0^\circ$. Se representa φ_{ODOL} vs tiempo para una distancia de $3000 \mu\text{m}$.

En la Figura anterior se observa que los resultados predichos de concentración en función del tiempo concuerdan con los del experimento. Además, éstos resultan distinguibles del comportamiento de la matriz pura, lo que permite concluir que el experimento diseñado funciona correctamente de acuerdo a las reducciones esperadas en la concentración al introducir obstáculos con los parámetros geométricos correspondientes a este caso.

6.7 Lineamientos para futuros experimentos

A continuación, se presenta un conjunto de lineamientos a tener en cuenta para futuros experimentos de difusión de la especie penetrante ODOL en una matriz de PDMS, realizados de la forma descrita anteriormente en este Capítulo.

- **Homogeneidad de espesores y rugosidad superficial en las muestras de PDMS**

Durante la fabricación de las películas de PDMS, descrita en la sección 5.1 del Capítulo 5, se encontró que ciertos sustratos generaban superficies rugosas y espesores no uniformes. Las fluctuaciones en el espesor producen diferente acumulación de ODOL en el mismo lo que se traduce en diferencias de masa en la superficie producto de la exudación al enfriar. Se realizaron pruebas con distintos tipos de sustrato, resultando el PMMA en la mejor opción para obtener buena calidad de muestras.

- **Limitación en el ancho de objetos tallables**

La técnica de ablación láser empleada para reproducir obstáculos en la matriz de PDMS permitió tallar huecos de un ancho promedio tan reducido como 15 μm , lo cual resulta muy atractivo por la substancial reducción en el tamaño de muestra. Por lo tanto, el diseño de las dimensiones de las inclusiones y, por ende, del recinto y de la muestra, se basó, inicialmente en esta limitación. Sin embargo, al ensayar los obstáculos de estas dimensiones se encontró que la dilatación debida a la temperatura y a la absorción de ODOL generaba que los bordes de los canales se aproximen lo suficiente como para que el mismo deje de actuar como un obstáculo a la difusión. Para impedir que la especie penetrante atravesase los obstáculos, se modificó el ancho de las inclusiones a 50 μm . Es necesario aclarar que la longitud de los obstáculos no fue alterada, por lo que se produjo una variación en la relación de aspecto ($\alpha=a/b$). Sin embargo, la misma variación se produjo en el valor de la carga (ϕ), por lo que el producto $\alpha\phi$ no se vio modificado.

- **Control de Intensidad del láser del microscopio Raman**

Uno de los problemas de las mediciones Raman basadas en intensidad absoluta es la influencia de condiciones operativas sobre la medida. Si bien la mayoría de estas han sido controladas (uso de similares condiciones de adquisición, uso de Focustrack), el control de la intensidad incidente del láser resulta más difícil. Durante las mediciones o entre mediciones llevadas a cabo en días distintos, se observaron fluctuaciones considerables en la intensidad del láser. Estas variaciones afectan los valores de ϕ_{ODOL} , por lo que no resultan representativos de la masa correspondiente a una distancia del reservorio y a un tiempo determinados. Mediante la estrategia explicada en la sección 6.3 es posible corregir los valores experimentales de concentración y obtener resultados mucho más confiables, sobre todo si se realizan comparaciones entre experimentos realizados en distintos momentos.

- **Evaporación de ODOL**

Durante el tratamiento térmico de difusión en un horno cerrado a tiempos largos, se encontró que se produce una excesiva evaporación de ODOL proveniente de la pileta del suministro, que se reabsorbe en la superficie de la muestra al enfriar. Este fenómeno altera los valores de concentración de ODOL con respecto a los correspondientes a la difusión de la especie a través del espesor de la matriz. El problema se detectó cuando se observó la presencia de ODOL en PDMS puro alojado en el horno, aun cuando no estaba en contacto directo con éste, o pequeñas cantidades de ODOL en estado sólido adheridos a las paredes internas del horno. Con el objetivo de evitar la deposición de ODOL sobre las muestras se propone mantener el horno parcialmente abierto, de manera de que el ODOL que se encuentra en estado vapor escape de las cercanías del PDMS y no se deposite en la superficie de la silicona. El venteo con un gas inerte también puede ayudar a controlar el fenómeno.

- ***Empleo de alcoholes de cadena larga más cortos***

Como especie difusiva se pueden emplear alcoholes de cadena larga más cortos de la familia del ODOL, que presentan la ventaja de tener un menor punto de fusión que el ODOL (T_m tridecanol: 38°C, T_m tetradecanol: 32°C), y que, además, presentan un mayor punto de ebullición (T_e tri-decanol: 280°C, T_e tetra-decanol: 260°C). Esto último permitiría reducir la presión de vapor de la especie penetrante durante el calentamiento en los ensayos de difusión. Así, se evitarían interferencias en los valores de concentración alcanzados por difusión de la especie penetrante a través del espesor de la matriz. La menor temperatura de fusión permitiría reducir las temperaturas de difusión, reduciendo el problema de dilatación del PDMS. Sin embargo, al presentar puntos de fusión más cercanos a la temperatura ambiente, la temperatura de fusión de la mezcla podría ser inferior a ésta, impidiendo la exudación de la especie penetrante al enfriar. Esto resulta en concentraciones de la especie penetrante difíciles de detectar mediante microscopía Raman, como se mencionó previamente en la sección 6.1. Podría emplearse en ese caso una celda de temperatura para hacer las mediciones por debajo de la temperatura ambiente, de manera de lograr la exudación de la especie hacia la superficie de la silicona.

- ***Difusión en medio finito***

Como se mencionó en el Capítulo 4, producir la difusión en medio finito presenta la ventaja de generar la acumulación de la especie penetrante al final del recinto con obstáculos, incrementando las concentraciones con respecto a las correspondientes al medio semi-infinito. A pesar de que este efecto no fue exhaustivamente explorado en el proyecto por falta de tiempo, la opción debería ser considerada en futuros experimentos ya que facilita una detección más temprana del ODOL, lo que contribuye a reducir los tiempos de difusión.

REFERENCIAS

- ¹ **J.P. Tomba, E. de la Puente, J.M. Pastor.** Calculation of Polymer Blend Compositions from Raman Spectra. A New Method Based on Parameters Estimation Techniques. *J. of Polymer Sci., Part B. Polymer Physics*, ISSN 0887-6266. Vol. 38, págs. 1013-1023. (2000).
- ² **M. Dondero, A.P. Csilino, J.P. Tomba.** Experimental validation of computational models for mass transport through micro heterogeneous membranes. *J. Membr. Sci.* Vol. 437, págs. 25-32. (2013).
- ³ **J.P. Tomba, L. Arzondo, J.M. Pastor.** Depth-profiling by Confocal Raman Microspectroscopy: Modeling of the Raman Response. *Applied Spectroscopy*, ISSN 0003-7028. Vol. 61, págs. 177-185. (2007).

CONCLUSIONES

En el presente proyecto, se logró iniciar el desarrollo de una plataforma experimental que permita la verificación rigurosa de modelos de difusividad/permeabilidad en materiales con barreras físicas para la difusión. Se propuso un diseño razonable de muestras modelo con distintas estructuras de barrera, compatibles con las técnicas de producción y de medición de difusión empleadas. Los diseños cubrieron un rango amplio de cargas y orientaciones con el fin de realizar un estudio exhaustivo de los parámetros geométricos que controlan las propiedades de barrera. Sin embargo, el alcance de este trabajo no permitió la verificación experimental de todos los casos diseñados, debido al tiempo empleado en realizar ajustes requeridos en el desarrollo de la nueva plataforma experimental (homogeneidad de espesores y rugosidad superficial de muestras, limitación en el ancho de objetos tallables). Se identificaron además limitaciones del experimento, tanto en el método de producción de estructuras como de medición de la difusión, que condujeron al planteo de una serie de ajustes a realizar en el futuro, con el fin de obtener resultados más confiables y de mejor calidad (control de intensidad del láser, evaporación de ODOL, empleo de alcoholes más cortos, difusión en medio finito).

La estrategia desarrollada para la medición de la concentración de la especie difusiva se diferenció de la empleada en trabajo previo del grupo, basada esta última en medir el efecto barrera de manera local. El poder realizar medición de concentración luego de que la especie que difunde haya atravesado el patrón completo de estructura de barrera permite obtener coeficientes de difusión efectivos a través de modelos de difusión simples y que resultan representativos de la estructura completa. Esto resultó posible por la reducción de las dimensiones del espécimen y de los obstáculos, tallados mediante una técnica con precisión micrométrica. De esta manera, los patrones obtenidos fueron mucho más pequeños que los de trabajos anteriores, reduciendo las distancias de medición y logrando concentraciones medibles en tiempos más cortos que los correspondientes a especímenes más grandes. La posibilidad de controlar, además de la posición, la orientación de los obstáculos (paralelos a la dirección de difusión, perpendiculares, inclinados, con dispersión pequeña de ángulo, con ángulos al azar, etc) facilitará la verificación de este efecto sobre la difusividad/permeabilidad del material.

Como trabajo futuro, se propone efectuar los ajustes descritos en la sección anterior, para poder continuar la verificación de los casos diseñados. De esta manera, se lograría completar el estudio de los parámetros geométricos que gobiernan la difusividad/permeabilidad. Sobre esta base, podría evaluarse el efecto de la orientación combinada que resulta del procesamiento de los materiales reales, esto es, orientación preferencial inducida por corte en la superficie con orientación al azar en el seno del material, planteando nuevos modelos y diseños de muestras, empleando como base la metodología de fabricación y experimentación descrita en este trabajo. Finalmente, la producción y análisis de permeabilidad de nanocompuestos poliméricos reales en el marco de estos modelos también se plantea como un objetivo posible.

Agradecimientos

Al Dr. Juan Pablo Tomba en su rol de director de este proyecto, por su dedicación, predisposición, conocimientos, consejo, ayuda imprescindible y apoyo incondicional para el planteo y desarrollo del trabajo.

Al Dr. Gustavo Torchia del Centro de Investigaciones Ópticas de la Universidad de La Plata (CIOp) por su colaboración en la fabricación de las muestras mediante la realización del tallado, y su predisposición e interés en el proyecto.

A la Dra. Mariela Desimone por su colaboración, predisposición y dedicación en la medición de las muestras mediante microscopía Raman.

Al Dr. Marco Dondero por su aporte del algoritmo Fortran para la representación de las estructuras a tallar.