

Modificación superficial del papel mediante plasma para aplicaciones en microfluídica

Resumen

El objetivo de la microfluídica basada en papel es el desarrollo de dispositivos analíticos de muy bajo costo y fáciles de usar con aplicaciones principalmente en el monitoreo general de salud. En estos dispositivos el transporte y las reacciones químicas suceden esencialmente en la superficie, por lo cual, el tratamiento de la misma para optimizar su funcionamiento es un campo de intensa investigación. En particular, la aplicación de plasmas fríos para tratamiento superficial es reconocida como una tecnología de gran interés ya que el plasma es capaz de inducir cambios en la química superficial y/o en la topografía.

En este trabajo, se trataron mediante una descarga de barrera dieléctrica en aire muestras de papel de filtro de uso estándar en microfluídica. Se encontró que la velocidad de llenado capilar se incrementa hasta en un 50% dependiendo del tiempo de tratamiento.

1. Introducción

En el laboratorio de Micro y Nanofluídica y Plasma de la Facultad de Ingeniería de la UdeMM, se desarrollan trabajos de investigación tanto en el área de microfluídica como en la de generación de plasma mediante distintos tipos de descargas eléctricas. En este artículo se presenta un trabajo que combina ambas líneas de investigación, que consiste en el estudio de dispositivos de microfluídica basados en papel tratado con plasma.

La microfluídica basada en papel tiene por objetivo el desarrollo de dispositivos analíticos de muy bajo costo, robustos, portátiles, autónomos y fáciles de usar. Los dispositivos de diagnóstico basados en papel emergieron como una alternativa rápida y económica a los análisis convencionales de laboratorio [Martinez 2010]. Los test de embarazo desarrollados en la década de 1970 constituyen el mejor ejemplo de este tipo de dispositivos. El papel como sustrato ofrece ciertas características que contrastan con otros materiales comúnmente utilizados en microfluídica (vidrio, silicio, PDMS). Permite

el flujo mediante la acción capilar con lo cual no se requieren medios externos de bombeo. La gran relación área-volumen del papel mejora la sensibilidad y además permite que los reactivos sean almacenados entre las fibras de celulosa.

La modificación superficial del papel constituye un punto importante en este campo de investigación debido a que en estos dispositivos, el transporte y las reacciones químicas sucede esencialmente en la superficie de las fibras de celulosa. La aplicación de plasmas fríos sobre la superficie del papel es capaz de inducir cambios en la química superficial y/o en la topografía, permitiendo modificar entre otras cosas la mojabilidad del mismo. La mayor parte de los trabajos que pueden encontrarse en la literatura apuntan a la formación de barreras hidrofóbicas que permitan delimitar canales de flujo [Martinez et al., 2010]. En particular, una alternativa propuesta consiste en utilizar plasma para depositar [Vaswani et al., 2005] o eliminar [Li, X. et al., 2008] selectivamente aditivos hidrofobizantes.

La descarga de barrera dieléctrica (DBD) es una forma de generar un plasma frío que opera a presión y temperatura atmosférica [Fridman et al. 2005, Kogelschatz, 2003]. El plasma se genera entre dos electrodos donde al menos uno de ellos está recubierto por un material dieléctrico. Uno de los electrodos se conecta a una fuente de alta tensión alterna y el otro electrodo se conecta a tierra con separaciones típicas entre ambos del orden del milímetro. En la descarga se produce la ruptura dieléctrica del gas ubicado entre los electrodos, el cual pasa al estado de plasma. Las principales especies activas en estas descargas son radicales de oxígeno que interactúan con la superficie del papel a tratar.

El objetivo del presente trabajo es la aplicación directa de plasma sobre papel de celulosa y el estudio de sus efectos sobre el flujo capilar. En este trabajo, se trataron muestras de papel de filtro de uso estándar en microfluídica mediante una descarga DBD en aire. Se encontró que la velocidad de llenado se incrementa hasta en un 50% dependiendo del tiempo de tratamiento. La posibilidad de modificar el papel mediante plasma presenta el potencial de aportar información nueva sobre los fundamentos fisicoquímicos del flujo en los intersticios del papel.

2. Dispositivo experimental

2.1. Generación del plasma

El plasma se genera mediante una descarga DBD en aire ambiente empleando una configuración de dos electrodos circulares planos con una doble barrera dieléctrica. En la figura 1 se muestra un esquema y una foto del dispositivo experimental. El electrodo superior consiste en disco de aluminio adhesivo de 35 mm de diámetro y 50 μm de espesor adherido a la cara superior de un disco de vidrio de 2 mm de espesor montada sobre un soporte de acrílico. Este electrodo está conectado a una fuente de alta tensión alterna que consiste en un generador de funciones acoplado a un amplificador de audio que alimenta un transformador de alta tensión. Para nuestro circuito, la frecuencia de operación es 5.4 kHz y el voltaje pico a pico 20 kV. El electrodo inferior consiste en un disco de acero inoxidable de 70 mm de diámetro y 10 mm de espesor conectado a tierra. Este electrodo se recubre con un vidrio delgado (1mm de espesor) y sobre él se coloca la muestra de papel a tratar. El espacio libre entre los electrodos es de 1,5 mm. Al producirse la descarga, se genera la ruptura dieléctrica del aire en el espacio entre los electrodos y se forma una descarga filamentosa de plasma frío que impactan sobre la muestra de papel.

Las muestras de papel consisten en tiras de 5 mm de ancho por 20 mm de largo. Se emplearon dos tipos de papel, Whatman N°1 y papel de filtro grueso.

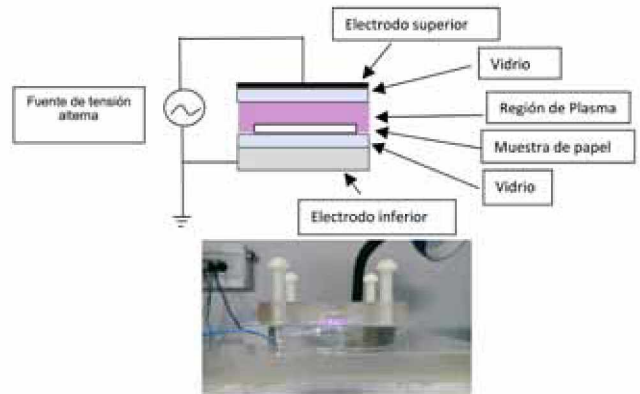


Figura 1: Esquema de la descarga de barrera dieléctrica y foto de la descarga encendida.

2.2. Medida del llenado capilar

Un esquema del dispositivo experimental utilizado para registrar el avance del frente de agua en el papel se muestra en la figura 2. Este consta de una panel led de retroiluminación sobre el que se colocan las tiras de papel. Estas son pegadas sobre una cinta doble faz hidrofóbica que cumple una doble función: mantiene a la tira de papel fija, y dada su naturaleza hidrofóbica evita que el líquido fluya entre la cinta y la tira de papel, logrando que el flujo se establezca entre las fibras del papel. El avance del agua se traduce en un incremento de la luz transmitida. De este modo se puede determinar la posición del frente en función del tiempo como se observa en la figura 3. La imagen corresponde a un montaje, en el que cada tira de papel de izquierda a derecha corresponde a un tiempo posterior a la anterior.

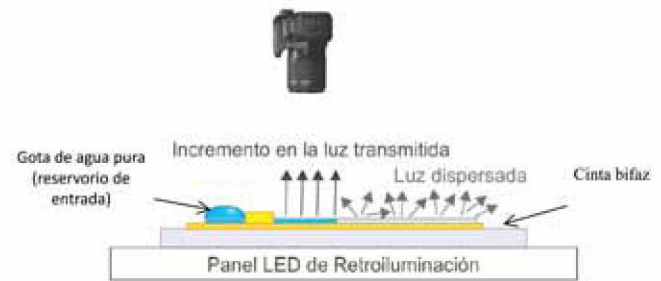


Figura 2: Esquema del dispositivo experimental para la medida de avance del frente de líquido.



Figura 3: Avance del frente a lo largo del tiempo. La imagen corresponde a un montaje, en el que cada tira de papel de izquierda a derecha corresponde a un tiempo posterior a la anterior.

3. Resultados

La posición del frente sigue una ley con el tiempo conocida como ley de Washburn según la cual:

$$l = \sqrt{Dt} \quad (1)$$

Donde l es la distancia mojada, t es el tiempo y D un coeficiente análogo al coeficiente de difusión que denominamos coeficiente de velocidad. De modo que el gráfico del cuadrado de la distancia mojada en función del tiempo es una recta que pasa por el origen y su pendiente es el coeficiente de velocidad. Esto se muestra en la figura 4 en la que además se puede observar que la pendiente de las curvas que corresponden a papel con tratamiento de DBD es mayor que aquella de los papeles sin tratamiento.

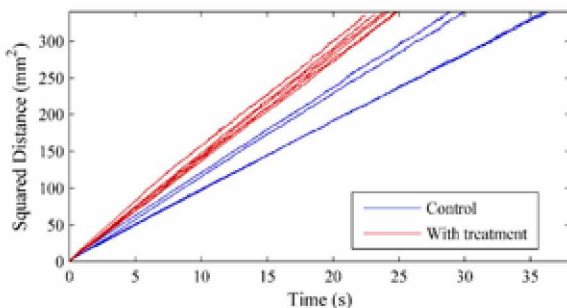


Figura 4: Gráfico de la distancia mojada al cuadrado en función del tiempo para varias experiencias sin (azul) y con tratamiento de DBD (rojo).

Se realizaron varios ensayos para determinar la repetibilidad del tratamiento y la influencia del tiempo de aplicación de la descarga. Los resultados se muestran en la figura 5, donde se presenta el coeficiente de velocidad obtenidos para tiempos de descarga de 1 y 2 minutos y los coeficientes sin

tratamiento (tiempo de descarga de 0 s). En cada caso se repitió el tratamiento 3 veces sobre 2 cintas distintas.

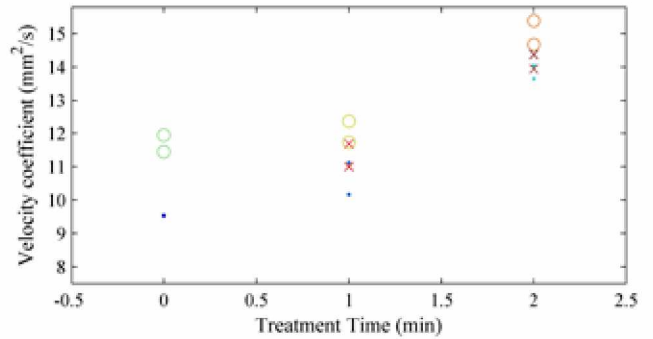


Figura 5: Coeficiente de velocidad para papeles sin tratamiento (0 min), 1 minuto de tratamiento y 2 minutos de tratamiento.

También se estudió la estabilidad del tratamiento, para esto se midió el avance capilar luego de una semana de haber realizado los tratamientos con plasma. Los resultados se muestran en la figura 6, para dos tipos de papel: Whatman N°1 y Papel de filtro grueso. En ambos casos, se observan aumentos del coeficiente de velocidad del orden del 50% para tiempos de descarga de 4 minutos. El efecto se mantuvo luego de una semana.

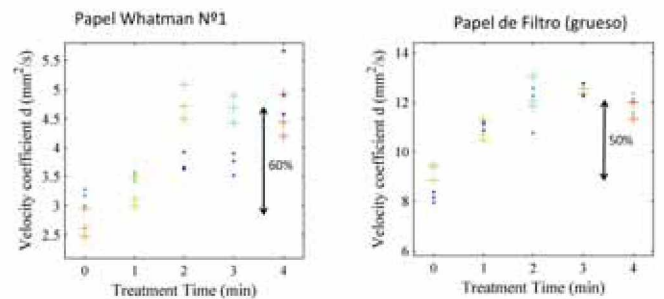


Figura 6: Coeficiente de velocidad para papeles sin tratamiento y con tratamiento. Izq.: Papel Whatman N°1. Der.: Papel de filtro grueso. En ambos casos son medidas luego de una semana de almacenamiento.

Por último, se ha estudiado el posible efecto de la descarga en la remoción de impurezas. Si se moja una cinta de papel sumergiendo un extremo y dejando que el frente ocupe toda la superficie, y luego se seca el papel, se observan zonas “manchadas” en el extremo de la cinta. Esto indicaría que el frente está arrastrando las impurezas adheridas a las fibras. Este fenómeno de limpieza/lavado del papel se muestra en la figura 7.

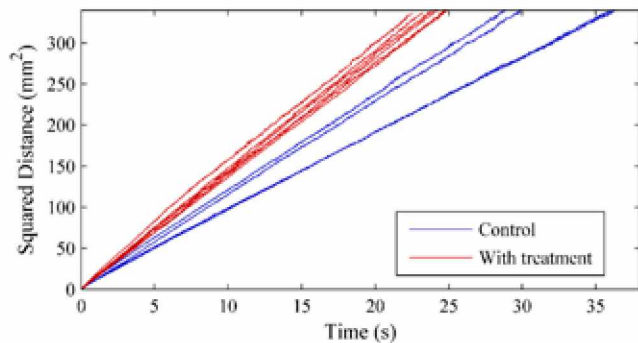


Figura 7: Limpieza y lavado del papel. Izq. Esquema del dispositivo para lavado del papel. Der. Foto del papel luego del lavado.

Observamos que si se realizaba el proceso de lavado del papel luego de haber realizado el tratamiento con plasma, las manchas no aparecían. Esto señalaría que el tratamiento con plasma remueve las impurezas. A su vez, se midió el coeficiente de velocidad en papeles lavados, sin tratamiento, y en papeles sin lavar con tratamiento de plasma (figura 8). En estos casos también se observó que el coeficiente de velocidad de los papeles tratados con plasma es mayor que el de los papeles lavados. Esto indicaría que esas impurezas no son las responsables del aumento de velocidad, ya que al removerlas mediante lavado tienen coeficientes de velocidad inferiores a los de los papeles tratados con plasma.

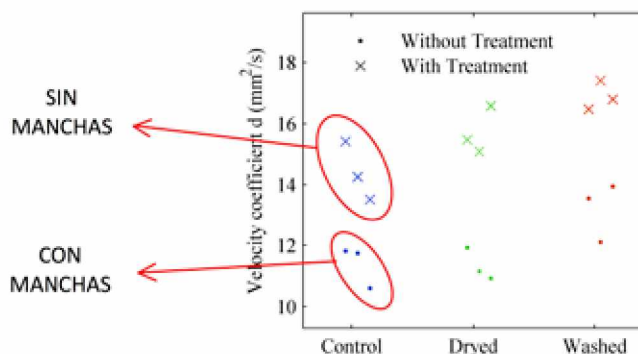


Figura 8: Coeficiente de velocidad para papeles lavados y tratados con DBD.

4. Conclusiones:

- El tratamiento mediante DBD produce una modificación del estado superficial del papel logrando un incremento de la velocidad de hasta un 50%.
- Esta mejora ocurre aún respecto a papeles lavados a los que se les remueven impurezas.
- Se deben continuar investigando las causas del incremento observado.

5. Referencias

A.Fridman, A.Chirikov, A.Gutsol, "Non-thermal atmospheric pressure discharges", J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R1-R24, (2005).

Li, X. et al., 2008. "Paper-Based Microfluidic Devices by Plasma Treatment". Analytical Chemistry, 80(23), 9131–9134.

Martinez, A.W. et al., 2010. "Diagnostics for the Developing World: Microfluidic Paper-Based Analytical Devices". Analytical Chemistry, 82(1), 3–10. 10.1021/ac9013989

Terzis, A. et al., 2017. "Heat release at the wetting front during capillary filling of cellulosic micro-substrates". Journal of Colloid and Interface Science.

Ulrich Kogelschatz, "Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications", Plasma Chemistry and Plasma Processing.23(1), (2003).