

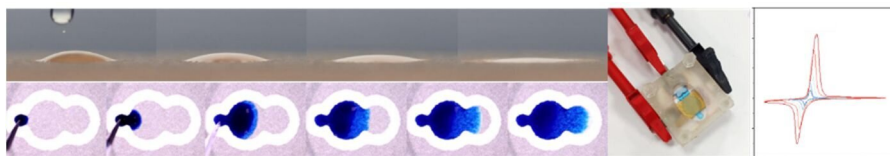
**Universitatea Națională de Științe și Tehnologie POLITEHNICA
București**

Școala Doctorală de Inginerie Energetică
Facultatea de Energetică
Departamentul Hidraulică, Mașini Hidraulice și Ingineria Mediului
Laboratorul REOROM

TEZĂ DE DOCTORAT

*Procese de transport în prezența interfețelor în medii poroase
cu aplicații în dezvoltarea senzorilor electrochimici*
Rezumatul tezei

Autor: Drd. Ing. Oana Daciana Botta



Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Corneliu Bălan

Lucrare propusă pentru obținerea titlului de
Doctor în Științe Inginerești

BUCUREȘTI
2024



**Universitatea Națională de Științe și Tehnologie POLITEHNICA
București**

Scoala Doctorală de Inginerie Energetică

Facultatea de Energetică

Departamentul Hidraulică, Mașini Hidraulice și Ingineria Mediului

Laboratorul REOROM

TEZĂ DE DOCTORAT

*Procese de transport în prezența interfețelor în medii poroase
cu aplicații în dezvoltarea senzorilor electrochimici*

Rezumatul tezei

Autor: Drd. Ing. Oana Daciana Botta

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Corneliu Bălan

COMISIA DE DOCTORAT

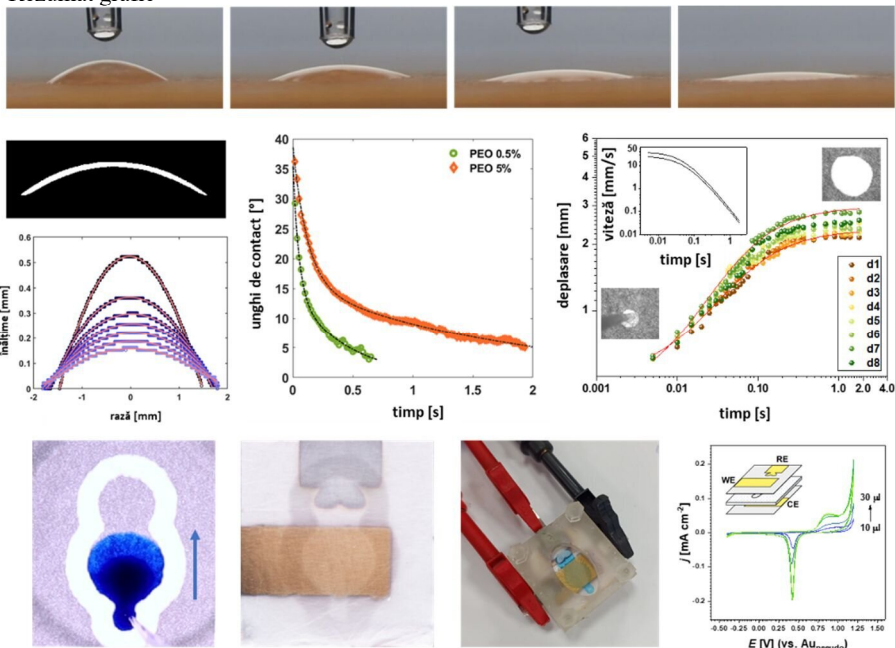
Președinte	Prof. Dr. Ing. Radu Porumb	de la	U.N.S.T. Politehnica București
Conducător	Prof. Dr. Ing. Corneliu Bălan	de la	U.N.S.T. Politehnica București
Referent	Prof. Dr. Ing. Sanda Carmen Georgescu	de la	U.N.S.T. Politehnica București
Referent	C.S.I Dr. Ionuț Enculescu	de la	I.N.C.D. pentru Fizica Materialelor
Referent	Prof. Dr. Ing. Ilinca Năstase	de la	Universitatea Tehnică de Construcții din București
Membru supleant	C.S.I Dr. Eugen Gheorghiu	de la	International Centre of Biodynamics

BUCUREȘTI

2024

Rezumat

Rezumat grafic



Prezenta teză reprezintă o contribuție la aplicarea fenomenelor de transport ale fluidelor în medii poroase în vederea dezvoltării senzorilor electrochimici. Studiul este centrat pe investigația experimentală și modelarea curgerii în medii poroase sub acțiunea forțelor masice și de capilaritate, cu aplicații în transportul controlat de sarcină electrică în mediile poroase conductoare în prezența unui fluid. Aplicația finală a tezei constă în fabricarea unei celule electrochimice portabile formată din plase polimerice electrofilate și metalizate depuse pe un substrat de hârtie. Este prima raportare în literatura de specialitate a unui senzor cu o astfel de arhitectură, ce poate detecta diferiți compuși chimici aflați în mediile lichide. Astfel, teza este structurată în două părți, prima fiind dedicată studiului difuziei fluidelor prin medii poroase, reprezentate de hârtie, iar a doua prezintă metodele de fabricare și optimizare a electrozilor fibrilari, precum și a arhitecturii integrate cu hârtia.

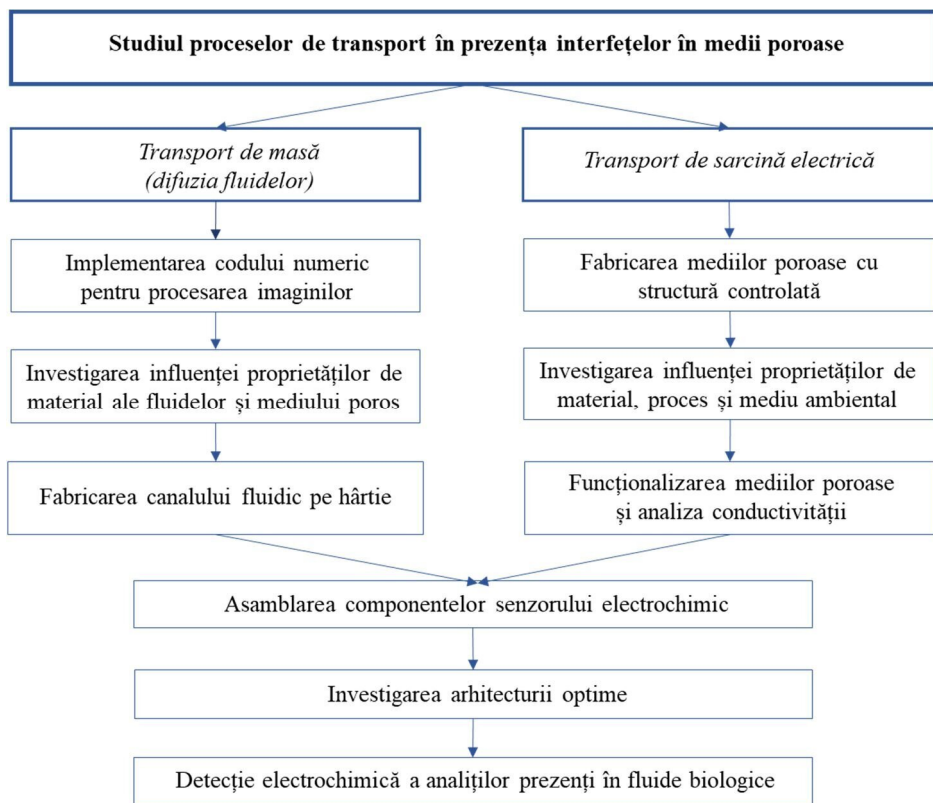
Analiza teoretică a fenomenului a constat în identificarea ecuațiilor cu ajutorul cărora pot fi descrise evoluțiile în timp ale suprafeței udate și interfeței picăturii rămase la suprafața substratului poros, rezultatele acestora fiind evaluate folosind codul numeric *Mathematica*.

Studiul experimental a fost efectuat pentru diferite cazuri ale fenomenului de difuzie, fiind investigate influențele: geometriei mediului poros, vâscozității fluidelor și concentrației de molecule dizolvate în medii lichide. În scopul eficientizării procesului de analiză, a fost dezvoltat un algoritm de procesare numerică automată a imaginilor în MATLAB.

În a doua parte a tezei au fost investigate experimental două metode de fabricare a mediilor poroase cu structură polimerică fibrilară, fiind analizată influența parametrilor de material, proces și mediu ambiental asupra morfologiei fibrelor rezultate și a porozității de suprafață. Ulterior, pe

suprafața acestor materiale au fost depuse straturi conductoare, cu scopul de a investiga transferul de sarcină electrică la interfața de contact cu un fluid.

În final sunt prezentate etapele necesare dezvoltării unui senzor electrochimic cu structură poroasă multi-stratificată, care cuprinde un substrat pentru retenția fluidului și două straturi de fibre polimerice metalizate, cu rol de electrozi. A fost investigat comportamentul senzorului prin utilizarea diferitelor materiale cu rol conductor și fluide cu diferite proprietăți. Aplicabilitatea senzorului a fost investigată inițial pentru detecția peroxidului de hidrogen, iar ulterior pentru compuși chimici de origine biologică. Perspectivele de cercetare ulterioară includ extinderea aplicabilității senzorului pentru monitorizarea calității apei sau aerului, ansamblul realizat reprezentând o celulă electrochimică portabilă ce a fost proiectată astfel încât să permită integrarea ulterioară cu circuite electronice alimentate de acumulatori, sau instalații și dispozitive energetice vehiculate în diverse aplicații, reprezentând un dispozitiv cu consum redus de energie pentru analiza fluidelor. Etapele parcurse în acest scop sunt prezentate în organigrama de mai jos.



Cuvinte cheie: difuzia fluidelor, medii poroase, fibre polimerice, detecție electrochimică.

Cuprins

Rezumat	i
Cuprins	1
Lista de publicații	2
Capitolul 1. Introducere	4
Stadiul actual al domeniului dezvoltării senzorilor portabili	4
Scop și motivație	5
Structura tezei.....	6
Capitolul 2. Considerații teoretice	7
Introducere	7
Curgerea prin medii poroase.....	8
Curgerea unei picături pe suprafețe netede și poroase	8
Difuzia radială a unei picături în mediul poros.....	10
Capitolul 3. Descrierea procedurilor experimentale	12
Capitolul 4. Procedură de analiză imagistică automată a fenomenului de difuzie	13
Procedura de măsurare	13
Algoritmul codului numeric pentru analiza interfeței	14
Evaluarea erorii de detecție a interfeței	14
Aplicarea codului în analiza difuziei picăturii	15
Capitolul 5. Studiul experimental al procesului de difuzie în hârtie	17
Difuzia unidirecțională în prezența barierelor hidrofobe	17
Influența vâscozității asupra difuziei radiale	20
Influența concentrației în cazul sistemelor solvent-solut	23
Analiza evoluției interfeței picăturii în procesul de difuzie	26
Capitolul 6. Fabricarea și caracterizarea suprafețelor poroase	29
Caracteristici reologice	29
Influența umidității asupra morfologiei plaselor electrofilate	30
Analiza porozității	31
Analiza hidrofilicității	32
Influența turației asupra morfologiei plaselor centrifilate	33
Evaluarea caracteristicilor electrice și electrochimice	33
Capitolul 7. Aplicații	35
Fabricarea și caracterizarea dispozitivelor electrochimice cu substrat poros	35
Senzor pentru detecția și cuantificarea unor analiți prezenți în transpirație	40
Senzor pentru detecția și cuantificarea acizilor nucleici	42
Capitolul 8. Concluzii și discuții finale	46
Concluzii finale	46
Contribuții personale	47
Perspective de cercetare.....	48
Bibliografie (selecție)	49

Lista de publicații

I. Articole ISI publicate în reviste internaționale

1. **D. Botta**, I. Enculescu, C. Balan, V. C. Diculescu, Integrated architectures of electrodes and flexible porous substrates for point-of-care testing, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2023, 101418, ISSN 2451-9103, [10.1016/j.coelec.2023.101418](https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101418).
2. **D. Botta**, C. Bălan, Numerical Analysis of the Drop Shape During Wicking in Porous Media, *U.P.B. Sci. Bull., Ser. A.*, 85 (2023)

II. Publicații ISI proceedings și BDI

1. **D. Botta**, I. Magos and C. Balan, Influence of Viscosity on Radial Diffusion of Fluids in Paper Substrates, *12th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE)*, 2021, [10.1109/ATEE52255.2021.9425224](https://doi.org/10.1109/ATEE52255.2021.9425224).
2. **D. Botta**, I. Magos and C. Balan, The Influence of Surface Tension on Radial Wicking in Paper, 2021, *10th International Conference on ENERGY and ENVIRONMENT (CIEM)*, pp. 1-5, [10.1109/CIEM52821.2021.9614767](https://doi.org/10.1109/CIEM52821.2021.9614767)
3. **O.D. Botta**, I. Magos, C. Balan, Experimental study on the formation and break-up of fluid bubbles, *INCAS Bulletin*, 2020, 12(1), 27-34. [10.13111/2066-8201.2020.12.1.3](https://doi.org/10.13111/2066-8201.2020.12.1.3)

III. Participări cu lucrări științifice la conferințe internaționale

1. **D. Botta**, A. Evangelidis, M. Beregoi, E. Matei, I. Enculescu and V. C. Diculescu, Microfluidic Devices with Conductive Electrospun Polymeric Fibers, 74th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) 2023
2. **D. Botta**, C. Sanz, M. Beregoi, E. Matei, I. Enculescu and V. C. Diculescu, Devices with Metallized Electrospun Fiber Meshes Electrodes, Biosystems in Toxicology and Pharmacology – Current challenges (BTP) 2022
3. **D. Botta** and C. Balan, Experimental Determination of Radial Wicking Velocities for Complex Fluids, Annual European Rheology Conference (AERC) 2022
4. **D. Botta**, I. Magos and C. Balan, Influence of Viscosity on Radial Diffusion of Fluids in Paper Substrates, 12th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE) 2021
5. **D. Botta**, I. Magos and C. Balan, The Influence of Surface Tension on Radial Wicking in Paper, 10th International Conference on ENERGY and ENVIRONMENT (CIEM) 2021

IV. Membru în proiecte de cercetare

1. Physics of Viromimetic Particles (contract no. 760099/23.05.2023 PNRR)
2. Bio-inspired semiconducting fibers for field effect transistors (PN-III-P4-PCE-2021-1131)
3. An electrochemical point-of-care device for nucleic acids quantification (PN-III-P4-PCE-2021-1006)
4. Molecularly imprinted nanofluidic biosensors for the detection of human derived proteins (ERANET-MANUNET-III-MINaFBioS)
5. Disposable nanostructured biosensors based on metallic electrospun fibers for real time monitoring of superoxide in cell cultures (PN-III-P1-1.1-TE-2019-0387)

V. Brevete

depuse

- **Botta Oana-Daciana**, Diculescu Victor Constantin, Enculescu Marius Ionut, Beregoi Mihaela, Evanghelidis Alexandru, Matei Elena, Celulă electrochimică cu structură fibrilară flexibilă integrată, A 2024 00191.
- Costas Liliana-Andreea, Preda Nicoleta-Roxana, **Botta Oana-Daciana**, Ciobotaru Iulia-Corina, Enculescu Marius Ionut, Procedeu de obținere a unei diode electroluminescente pe bază de matrici de nanofire miez-coajă de tip oxid de zinc și seleniură de zinc obținute pe electrozi metalici interdigitali, A 2024 00078.

acordate

- Enache Teodor-Adrian, Costas Liliana-Andreea, **Botta Oana-Daciana**, Matei Elena, Diculescu Victor-Constantin, Metodă de fabricare a unei platforme analitice duale pentru detecție electrochimică și colorimetrică, A0075/19.11.2020

VI. Articole in curs de redactare

1. **D. Botta**, M. Beregoi, M. Enculescu, A. Evanghelidis, E. Matei, A.-M. Ignat, A. Pascu, I. Enculescu, C. Balan, V.C. Diculescu, An electrochemical DNA quantification sensor on chromatographic paper with attached electrodes from conductive electrospun polymeric fibers, *Advanced Materials**
2. **D. Botta**, M. Beregoi, A. Evanghelidis, A. Pascu, I. Enculescu, V.C. Diculescu, An impedimetric sensor on chromatographic paper with attached electrodes from conductive electrospun polymeric fibers for quantification of nucleic acids, *ACS Sensors**
3. **D. Botta**, A. Evanghelidis, E. Matei, I. Enculescu, V.C. Diculescu, A paper-based architecture with conductive electrospun polymeric fibers for wearable biosensors, *ACS Applied Materials and Interfaces**

*Nota: * revista către care va fi trimis pentru revizie.*

VII. Membru al *International Society of Electrochemistry (ISE)* – din 2023.

Capitolul 1. Introducere

Din punct de vedere industrial, aplicațiile difuziei prin materiale poroase se regăsesc în domenii precum: dezvoltarea dispozitivelor pentru stocarea energiei [1–3], cataliza reacțiilor de reducere a oxigenului sau evoluție a hidrogenului ca surse de energie regenerabilă [4,5] dezvoltarea structurilor cu adsorbantă ridicată, pentru captarea compușilor gazoși cu efect de seră din atmosferă [6] sau purificarea apei [7,8], realizarea senzorilor pentru detecția substanțelor din fluide complexe sau compuși gazoși pentru monitorizarea calității aerului sau apei, în vederea optimizării funcționării diferitelor instalații.

Interesul sporit pentru materialele poroase se datorează proprietăților structurale, ce permit atât transportul pasiv al fluidelor sub acțiunea forței capilare, precum și stocarea eficientă a compușilor chimici în structura acestora prin adsorbție, datorită suprafeței de contact extinse.

În plus, exemplul difuziei transpirației în textile a generat nucleul în jurul căruia s-a conturat domeniul dezvoltării senzorilor portabili, aceștia prezentând avantajul de a putea fi utilizați doar prin alimentare cu acumulatori de tensiune mică (1.5 V) [9]. Astfel de senzori permit atât monitorizarea continuă a monitorizare continuă a stării de sănătate, cu un consum energetic redus comparativ cu cel necesar alimentării unui laborator clinic de analiză, dar și analiza apelor, aerului sau solului în mod facil.

Stadiul actual al domeniului dezvoltării senzorilor portabili

Importanța senzorilor portabili constă în posibilitatea de a monitoriza în timp real prezența sau absența unui compus chimic din mediul de analiză. Au fost definite în literatură dispozitive „*Point-of-care*” (PoC), acestea având caracteristica de a putea fi utilizate „în apropierea pacientului, mai degrabă decât în mediul tradițional al unui laborator clinic” [10], pentru a oferi informații despre starea de sănătate a unui pacient. Totuși, metodele de fabricare și strategiile de detecție utilizate în cadrul dispozitivelor PoC sunt aplicabile și pentru monitorizarea continuă a calității mediului. Astfel de dispozitive analitice ar trebui să fie portabile, ușor de utilizat, eficient de fabricat, dar și capabile de a fi integrate cu circuite electronice și acumulatori [11].

Senzorii electrochimici cu substrat poros au putut fi aplicați în domeniul biomedical pentru detectarea diferiților compuși chimici, precum ioni [12–15], molecule mici [16–19], proteine [20–23] și acizi nucleici [24–26]. În afara domeniului biomedical, aplicațiile acestora au putut fi extinse pentru detectarea contaminanților în beton [27], a drogurilor [19,28] și a pesticidelor pe coaja fructelor [29], în sol [30] sau aerosoli [31], **Figura 1.1**. Tehnicile de fabricare sunt constant evaluate și optimizate, însă puține dispozitive ajung să fie comercializate, fiind în principal funcționale doar în condiții de laborator.

Astfel, pentru a dezvolta dispozitive de încredere, cu caracteristici și funcționalitate reproductibile chiar și în afara unui mediu controlat, trebuie identificate cele mai optime arhitecturi, strategii de modificare a hârtiei și crearea a barierelor hidrofobe, precum și metodele de integrare a acestora cu electrozi. De asemenea, trebuie luate în considerare tehnicile și metodele de detecție a diferitelor tipuri de analiți, luând în considerare procesele de transport și adsorbție în medii poroase

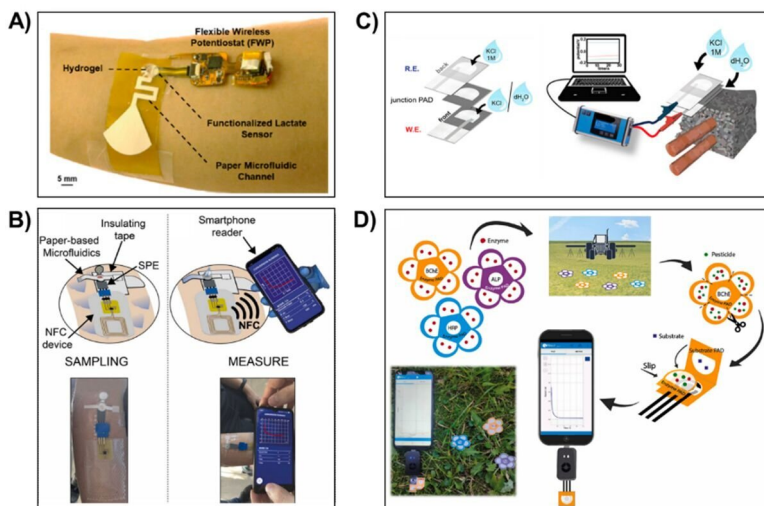


Figura 1.1. Exemple de senzori electrochimici portabili pentru monitorizarea **A)** acidului lactic din transpirația umană, reprodusă din [16] cu permisiunea *American Chemical Society*, **B)** cortizolului, reprodusă din [32] cu permisiunea *Elsevier*, **C)** contaminarea structurilor din beton cu ioni de clor, reprodusă din [27], cu permisiunea *American Chemical Society*, **D)** pesticidelor, precum paraoxon și glyphosat, în fază de aerosoli, reprodusă din [31], cu permisiunea *Elsevier*.

Scop și motivație

Un prim obiectiv al acestei teze a constat în studierea proceselor de difuzie în medii poroase, luând cazul unei picături puse în contact cu un substrat de hârtie. S-a avut în vedere analiza uniformității procesului, precum și determinarea vitezei de înaintare a frontului de fluid, în cazurile difuziei radiale și unidirecționale. Analiza a avut în vedere înțelegerea influenței proprietăților de material ale fluidului asupra procesului, fiind astfel incluse în studiu fluide cu vâscozități diferite, precum și soluții cu molecule ce includ în structura chimică cromofori, pentru studiul fenomenului de retenție.

Un al doilea obiectiv al tezei a fost eficientizarea procesului de analiză a difuziei, iar în acest scop a fost implementat un algoritm numeric pentru procesarea automată a cadrelor extrase din înregistrări ale procesului. Algoritmul a fost aplicat pentru a studia corelația dintre difuzia prin mediul poros și evoluția interfeței picăturii rămase la suprafața substratului.

Al treilea obiectiv al tezei a cuprins studiul influenței parametrilor de material și de mediu asupra procesului de fabricare a materialelor poroase fibrilare din soluții polimerice. A fost realizată o comparație între suprafețele fabricate și hârtia de filtru și au fost analizate proprietățile optice și electrice ale acestor materiale.

Scopul final al tezei a presupus integrarea substratului poros cu electrozi formați din plase polimerice pentru dezvoltarea de senzori portabili. Au fost analizate și caracterizate electrochimic diferite arhitecturi, în scopul obținerii de dispozitive optime. Funcționalitatea acestora a fost demonstrată prin realizarea detecției și cuantificării electrochimice a analiților prezenți în transpirație și a acizilor nucleici.

Structura tezei

În **Capitolul 1** se prezintă cadrul actual al studiilor privind difuzia în medii poroase, precum și progresul privind dezvoltarea senzorilor cu substrat poros. În acest scop au fost analizate metodele de fabricare și integrare a electrozilor cu substratul poros, precum și metodele de detecție electrochimică.

Capitolul 2 prezintă descrierea teoretică a fenomenului de difuzie în hârtie, luând în considerare cazul unidirecțional și cel radial. De asemenea, se prezintă teoretic modul în care se modifică interfața unei picături aflate în contact cu un mediu poros.

În **Capitolul 3** sunt discutate tehnicile experimentale folosite pentru derularea experimentelor, fiind descrise fenomenele fizice sau chimice care stau la baza proceselor.

Capitolul 4 prezintă etapele algoritmului de procesare a imaginii, metoda și limitările sale în identificarea interfeței, precum și formalismul matematic utilizat pentru a calcula parametri precum diametrul, volumul, unghiul de contact și viteza de difuzie.

Capitolul 5 este dedicat studiului experimental al procesului de difuzie în medii poroase. Sunt analizate cazurile difuziei unidirecționale, în prezența barierelor de ceară, și difuziei radiale, neinfluențată. În cazul difuziei unidirecționale a fost investigată influența lărgimii canalului. Pentru cazul difuziei radiale a fost studiată influența vâscozității asupra vitezei de difuzie, precum și a concentrației asupra fenomenul de retenție a moleculelor. În final, a fost investigată difuzia fluidelor vâscoelastice, analizând evoluția interfeței picăturii în timp.

În **Capitolul 6** sunt studiate două tehnici de formare a suprafețelor poroase din fibre polimerice. Au fost analizate caracteristicile reologice ale soluțiilor polimerice și modul în care parametrii de mediu sau de proces influențează procesele de fabricare. Caracteristicile plaselor polimerice realizate au fost investigate în privința morfologiei și a proprietăților de udare. Pe suprafața acestora au fost depuse straturi conductoare, iar caracteristicile lor electrice și electrochimice au fost investigate.

Capitolul 7 prezintă metoda de fabricare a unui senzor electrochimic cu substrat de hârtie și electrozi formați din plase electrofilate. Sunt analizate diferite tipuri de arhitecturi prin prisma comportamentului electrochimic, în scopul identificării configurației optime. Ulterior, această configurație a fost folosită pentru detecția diferiților compuși chimici, fiind utilizate tehnici amperometrice, voltametrice și impedimetrice.

Concluziile generale ale tezei, contribuțiile originale aduse domeniului și direcțiile de cercetare viitoare sunt descrise în **Capitolul 8**. Teza se încheie cu opt anexe ce cuprind vizualizări ale fenomenelor de impact, coduri numerice pentru procesarea imaginilor și specificațiile dispozitivelor experimentale utilizate în cadrul tezei.

Capitolul 2. Considerații teoretice

Introducere

Difuzia fluidelor în medii poroase este definită ca fiind „transportul spontan al unui fluid, antrenat de către forțele capilare” [33]. Capilaritatea reprezintă abilitatea unui fluid de a putea traversa în mod pasiv un spațiu îngust, chiar dacă asupra acestuia acționează forțe de sens opus mișcării (precum gravitația). Materialele poroase precum hârtia sau textilele reprezintă rețele de fibre, între care se formează spații capilare (pori), saturate cu gaz, care este în general aer. Porozitatea unui astfel de material este definită ca fiind $\mathcal{P} = \frac{V_0}{V_t}$, unde V_0 reprezintă volumul spațial ocupat de aer (volumul porilor), iar V_t volumul total ocupat de mediul poros. Procesul de absorbție și difuzie este considerabil influențat de tensiunea interfacială dintre fluid și fibre, vâscozitatea fluidului și dimensiunile capilare ale substratului. De asemenea, procesul va avea un comportament diferit în funcție de volumul de fluid, fiind astfel definite sisteme cu rezervor infinit (cazul unui mediu poros imersat într-un recipient) sau finit (cazul unei picături depuse pe substrat).

Fenomenul poate fi analizat din plan paralel, observând deplasarea frontului de fluid în timp, însă studiul în plan lateral oferă posibilitatea de a studia evoluția picăturii rămase la suprafața substratului, pe măsură ce este absorbită, putând extrage informații precum evoluțiile în timp ale volumului rămas disponibil, unghiului de contact, înălțimii picăturii și a ariei de contact, **Figura 2.1**.

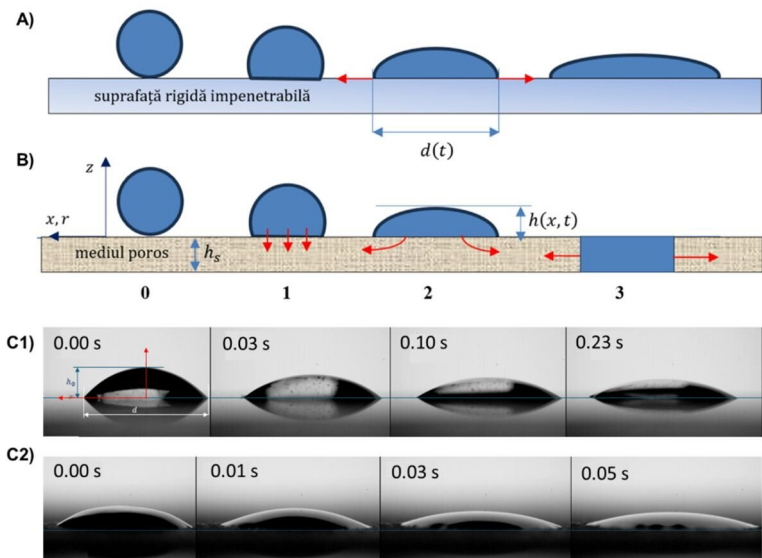


Figura 2.1 Fazele dinamicii lichidului provenit din impactul unei picături pe **A)** o suprafață rigidă impenetrabilă și **B)** pe o suprafață poroasă de grosime h_s : (0) impactul picăturii (presupusă sferică), (1) difuzie verticală, (2) difuzie radial-verticală, (3) difuzie radială. Vizualizări ale evoluției picăturii pe **C1)** sticlă și **C2)** hârtie (mediu poros).

Curgerea prin medii poroase

Curgerea într-un mediu poros omogen este descrisă de ecuația Darcy - Brinkman - Forchheimer:

$$\text{grad}p = -\frac{\eta}{\kappa} \mathbf{v}_p + \eta^* \Delta \mathbf{v}_p - \frac{\rho}{\kappa_1} |\mathbf{v}_p| \mathbf{v}_p, \quad (2.1)$$

unde gradientul de presiune este determinat de trei componente: (i) porozitatea mediului (Darcy), (ii) frecarea vâscoasă (Brinkman) și, (iii) inerție (Forchheimer) [34–36]. În (2.1) \mathbf{v}_p este viteza superficială în mediul poros (definită ca raportul dintre debitul de fluid și aria secțiunii de curgere în substratul poros), κ este permeabilitatea mediului poros (dependentă de porozitate), η este vâscozitatea fluidului (presupus Newtonian), η^* vâscozitatea efectivă a fluidului ce curge prin mediul poros, κ_1 este permeabilitatea inerțială și ρ densitatea fluidului. În cazul particular cu $\eta^* = 0$ și $\kappa_1 \rightarrow \infty$, relația (2.1) devine pentru un mediu neizotrop/neomogen

$$\mathbf{v}_p = -\frac{1}{\eta} \mathbf{K} \cdot \text{grad}p \quad (2.2)$$

unde \mathbf{K} este un tensor de ordinul doi [34,37]. În acest caz permeabilitatea depinde de direcția curgerii.

Pentru un mediu omogen și izotrop permeabilitatea este un scalar, (2.2) devenind relația clasică a lui Darcy, [38]:

$$\mathbf{v}_p = -M \text{grad}p \quad (2.3)$$

unde $M := \frac{\kappa}{\eta}$ poartă denumirea de mobilitatea fluidului prin mediul poros.

Este de menționat că permeabilitatea nu depinde exclusiv de porozitatea mediului. Caracterul hidrofob sau hidrofil al structurii poroase în raport cu fluidul are de asemenea o influență puternică asupra permeabilității.

Curgerea unei picături pe suprafețe netede și poroase

În cazul mișcării unei picături de fluid vâscos pe o suprafață rigidă (poroasă sau impermeabilă), **Figura 2.2**, în ipoteza unei curgeri Stokes (în care forțele de presiune sunt echilibrate de forțele de frecare vâscoasă) și în ipoteza: $h(x, t) \ll d$, deformarea suprafeței libere este descrisă de ecuația filmului subțire – *thin film equation* (o soluție particulară a ecuației de mișcare Navier-Stokes).

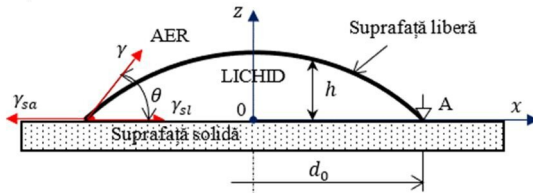


Figura 2.2. Poziția unei picături de lichid vâscos pe o suprafață solidă și echilibrul de forțe liniare în punctul de contact. În cazul dinamic mărimile geometrice sunt dependente de timp: unghiul de contact θ^0 , lungimea/diametrul de udare d_0 și înălțimea h . Pentru un fluid dat, $\theta^0 < 90^\circ$ definește o suprafață hidrofilă, $\theta^0 > 90^\circ$ definește o suprafață hidrofobă.

În cazul deplasării interfeței în lungul peretelui (respectiv a punctului de contact A) pe suprafața solidă: $\gamma_{sa} > \gamma_{sl} + \gamma \cdot \cos\theta$ [39]. La timpul $t = 0$ (începutul mișcării) configurația prezentată în **Figura 2.2** se consideră cunoscută, ecuația suprafeței libere (a interfeței) fiind: $h = h(x, 0)$.

Considerând mărimile de referință: $d_{00} := d_{0,t=0}$, pentru lungimi și $t_0 := d_{00}/v$ pentru timp, cu $v := \gamma/\eta$ [m/s] viteza capilară, rezultă $t_0 v/d_{00} = 1$. Evoluția interfeței la suprafața mediului poros va fi descrisă de relația adimensionalizată:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \mathcal{D}a \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \mathcal{B}\sigma h \right) - \mathcal{N}a \frac{\partial h}{\partial x} \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} \quad (2.4)$$

unde $\mathcal{D}a = \mu/d_{00}$ numărul lui Darcy liniar, $\mathcal{N}a = \alpha/3d_{00}^2$ numărul Navier la interfață și $\mathcal{B}\sigma = \frac{\rho g d_0^2}{\gamma}$ numărul lui Bond. Forme adimensionale similare cu (2.4) sunt obținute de Davis & Hocking în [40]:

a) Curgere poroasă la perete numai pe direcția verticală (fără alunecare) pentru $R_0 \gg h_0$:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \mathcal{B}\sigma \cdot h \right) \quad (2.5)$$

cu soluția $h = \frac{V_0 e^{-k\mathcal{B}\sigma t}}{2\sqrt{\pi kt}} e^{-x^2/4kt}$, unde la $t = 0$: V_0 este volumul inițial, R_0 și h_0 raza și înălțimea maximă a interfeței la $z = 0$, mărimi ce definesc și lungimile caracteristice pe cele două direcții. În procesul de adimensionalizare au fost folosite următoarele mărimi caracteristice: $t_0 = \frac{3\eta R_0}{\gamma} \left(\frac{R_0}{h_0} \right)^3$ pentru timp, $k_0 = \frac{1}{3} \left(\frac{h_0}{R_0} \right)^3 R_0$ pentru permitivitatea liniară k [m], cu $\mathcal{B}\sigma = \frac{\rho g R_0^2}{\gamma}$.

b) Curgere poroasă la perete pe ambele direcții; pentru $k\varphi\mathcal{B}\sigma t \gg \delta$ se obține:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = K \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

unde $K = k\varphi\mathcal{B}\sigma\delta$ (φ este porozitatea și δ este grosimea stratului poros), cu soluția $h = \frac{V_0}{2\sqrt{\pi Kt}} e^{-x^2/4Kt}$. În expresia coeficientului K din (2.6) permitivitatea k [m²] este adimensionalizată cu $k_0 = \frac{1}{3} \frac{h_0^3}{R_0}$. Este important de precizat că expresiile (2.4), (2.5) și (2.6) sunt aproximații ale ecuației ce descrie dinamica picăturii pentru $h \ll d$, deci în a doua fază a procesului de difuzie pe suprafața poroasă. Soluțiile numerice ale ecuațiilor (2.5) și (2.6), obținute cu codul numeric *Mathematica*, se prezintă în **Figurile 2.3 – 2.4**. Condiția inițială impusă pentru $t = 0$ este $h = \sqrt{1-x^2}$, pentru $x \in [-1,1]$, **Figura 2.3**, condiția la limită fiind $h(t) = 0$ la $x = \pm 10$ (aproximarea condiție: $x \rightarrow \infty$).

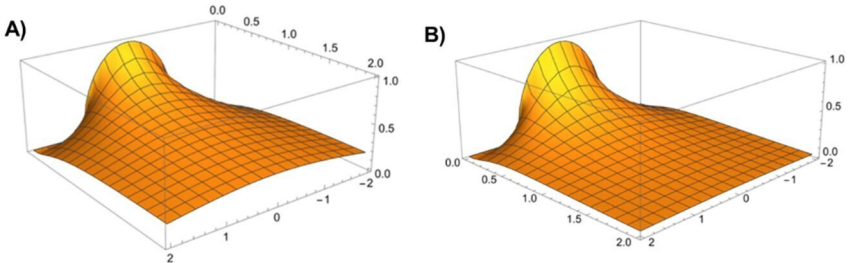


Figura 2.3 Variația înălțimii de fluid $h(x, t)$ - soluții numerice: **A)** ecuația difuziei (2.6), $K = 1$; **B)** ecuația difuziei modificată (2.5), $k = 1, \mathcal{B}\sigma = 1$ (condiție inițială: $h(x, 0) = (1-x^2)^{0.5}$ (UnitStep[x + 1] – UnitStep[x – 1])).

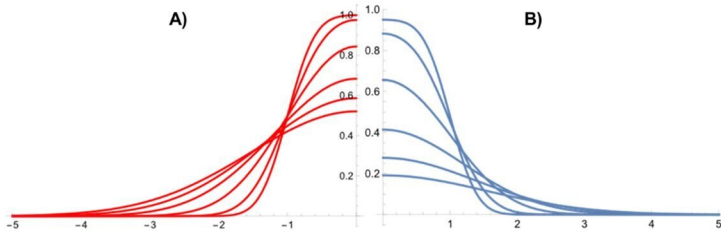


Figura 2.4 Variația $h(x)$ pentru $t = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$, extrasă din **Figura 2.3**.

Se observă că prezența termenului proporțional cu numărul lui Bond în (2.5) determină un proces de difuzie mai rapid, însă nu aduce modificări calitative în distribuția înălțimii.

Difuzia radială a unei picături în mediul poros

În faza a treia a procesului de difuzie, $h \cong 0$, picătura este complet absorbită în mediul poros, difuzia având loc în acest caz exclusiv pe direcția radială. O variantă a ecuațiilor difuziei radiale, în care necunoscuta este concentrația volumică a lichidului în mediul poros \mathcal{C} , a fost obținută de Gillespie [41] și ulterior de Borhan&Rungta [42,43]. Plecând de la ecuația lui Darcy (2.3) și considerând concentrația proporțională cu densitatea relativă a lichidului în mediul poros, relația de continuitate cu termen sursă (dat de variația în timp a concentrației lichidului în mediul poros, similară variației de densitate în cazul mediilor compresibile) devine [41]:

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial t} = \text{div} \left(-\frac{\kappa}{\eta} \text{grad} p \right) \quad (2.7)$$

Echivalentă cu ecuația:

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial t} = -\frac{\beta}{r} \frac{\partial \mathcal{C}^3}{\partial r} \quad (2.8)$$

cu condițiile: $\mathcal{C} = \mathcal{C}_s$ (concentrația de saturație) la $t = 0$ și $r = 0$; $\mathcal{C} = 0$ la $r = R$ pentru $t > 0$ în ipoteza Gillespie [41], sau

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial t} = \frac{\alpha}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mathcal{C}^n \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial r} \right) \quad (2.9)$$

cu condițiile: $\mathcal{C} = 1$ la $t = 0$ și $r \leq 1$; $\mathcal{C} = 0$ la $r = R$ și $\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial r} = 0$ la $r = 0$ pentru $t > 0$, în ipoteza Borhan&Rungta [42]. În (2.8) și (2.9) β și α sunt constante iar $R(t)$ este raza lichidului în substratul poros de grosime h_s . Impunând o dependență semi-empirică între variația de concentrație $\mathcal{C}(r, t)$, gradientul de presiune și variația în timp a razei $R(t)$, ținând cont de o soluție aproximativă a ecuației (2.9) și de ecuația de conservare a volumului de fluid,

$$V_0 = 2\pi h_s \int_0^{R(t)} \mathcal{C}(r, t) r dr \quad (2.10)$$

în [42] se propune relația:

$$R(t) = R_0 \left[1 + \left(\frac{4(n+1)\alpha\gamma\kappa}{n\eta R_0^2 h} \right) t \right]^{1/2(n+1)} \quad (2.11)$$

sau în formă adimensională,

$$\overline{R}(t) = \left(1 + a \frac{4(n+1)}{n} \bar{t} \right)^{1/2(n+1)} \quad (2.12)$$

cu $\overline{R} = R/R_0$, $\bar{t} = t / \left(\frac{\eta h_s}{\gamma} \right)$ și $a = \alpha\kappa/R_0^2$. Variația razei $R(t, n)$ din (2.11) este reprezentată grafic în **Figura 2.5 A**), pentru o valoare fixată a coeficientului a . Relația semi-empirică (2.9) are la bază tot ecuația difuziei, puternic neliniară. Chiar și în acest caz, soluția (2.12), cu precădere în

zona 3 a difuziei picăturii, urmărește evoluția prezisă de soluțiile ecuațiilor simplificate (2.5) și (2.6), **Figura 2.5 B**).

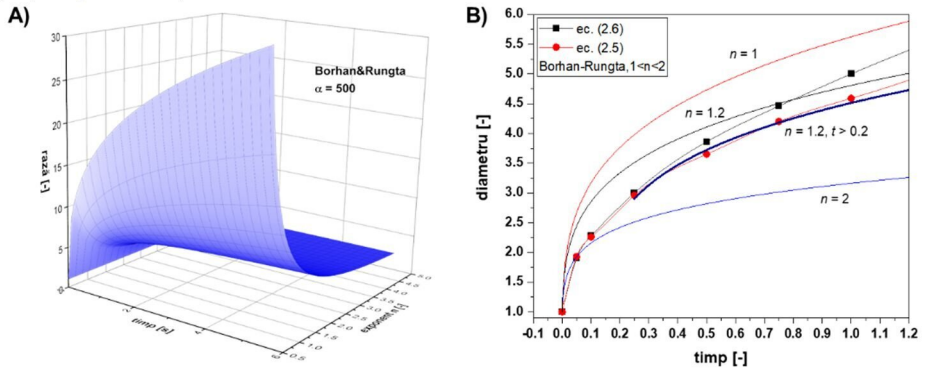


Figura 2.5 A) Reprezentarea relației (2.11) pentru valori ale exponentului $n \in [0.5 \div 4]$, în intervalul de timp $0 \leq t \leq 5$. **B)** Variația diametrului udat extras din soluțiile numerice, Figura 2.6, corespunzătoare valorii $h=0.002$; comparație cu soluția propusă de Borhan&Rungta (2.12).

Având în vedere că soluțiile numerice ale ecuațiilor neliniare ce modelează difuzia picăturii într-un mediu poros sunt dificil de obținut (în principal datorită insuficienței cunoașterii condițiilor inițiale și la limită), în practică se folosesc funcții de reprezentare ale variației diametrului udat în timp, ce sunt asociate procesului difuziei: funcții putere de tipul Borhan&Rungta (2.11) sau funcții exponențiale:

$$y(t) = e^{a + \frac{b}{x+c}} \quad (2.13)$$

sau logistice:

$$y(t) = \frac{a}{1 + e^{-k(x-x_0)}} \quad (2.14)$$

reprezentate în **Figura 2.6**.

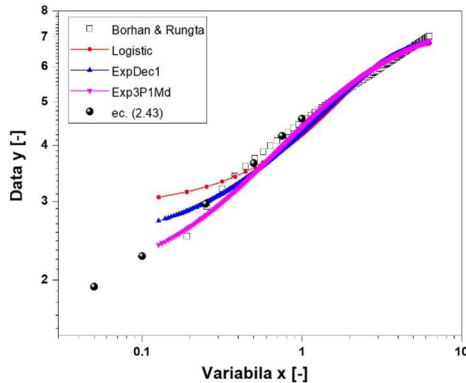


Figura 2.6 Funcții exponențiale și logistice folosite pentru modelarea variației în timp a diametrului udat într-un mediu poros. Variația modelului (2.12) și a soluției ecuației difuziei sunt de asemenea reprezentate.

În concluzie, se poate considera că fenomenul studiat în prezenta teză, curgerea lichidului vâscos în stratul poros de hârtie, este calitativ modelat de ecuația difuziei. Fenomenul real este evident neliniar, deci soluțiile numerice prezentate nu pot reprezenta satisfăcător și cantitativ curgerea. Având în vedere că vizualizarea curgerii se obține cu precădere în fazele 2 și 3 ale difuziei, în continuare se vor folosi în analizele procesului de difuzie a lichidelor în substratul poros formulele (2.11) și (2.12), acestea modelând satisfăcător variația în timp a diametrului udă [44].

Capitolul 3. Descrierea procedurilor experimentale

Pentru a fabrica materiale poroase cu structură fibrilară au fost utilizate tehnicile de electrofilare și centrifilare, care implică fabricarea acestora din soluții polimerice, sub acțiunea forței electrostatice, respectiv forței centrifuge, **Figura 3.1**. Ulterior, conductivitatea acestor structuri a fost asigurată prin depunerea straturilor metalice subțiri prin pulverizare catodică cu magnetron. Caracterizarea morfologică a materialelor rezultate a fost efectuată prin microscopie electronică de baleiaj. Rezultatele dobândite sunt prezentate în **Capitolul 6**.

Studiul difuziei fluidelor în medii poroase a fost efectuat prin analiză imagistică. În acest scop a fost dezvoltat un algoritm de procesare numerică a imaginilor în MATLAB, descris în **Capitolul 4**.

Interacțiunile moleculare în substratul poros au fost investigate prin tehnici spectroscopice, precum spectrofotometria UV-Vis-NIR și spectroscopia Raman. Aplicabilitatea mediilor poroase a fost investigată prin asamblarea unei celule electrochimice, bazată pe structuri conductoare din fibre polimerice și substrat de hârtie. Caracterizarea celulei electrochimice și evaluarea posibilității de detecție a analiților a fost efectuată prin tehnici electrochimice, rezultatele obținute fiind descrise în **Capitolul 7**.

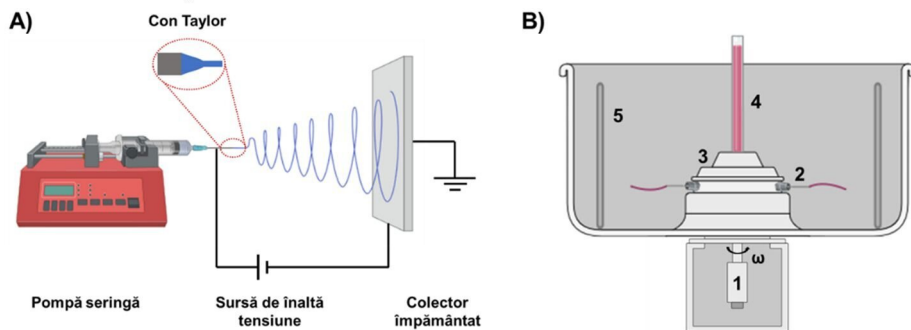


Figura 3.1. A) Schema dispozitivului experimental pentru formarea fibrelor electrofilate. B) Schema dispozitivului experimental pentru centrifilare, 1) motor pentru imprimarea turației, 2) orificii capilare, 3) rezervor, 4) tub pentru injecția soluției polimerice în rezervor, 5) bare pentru colectarea fibrelor.

Capitolul 4. Procedură de analiză imagistică automată a fenomenului de difuzie

Procesul difuziei în medii poroase este de obicei analizat prin înregistrarea digitală a fenomenului și extragerea informațiilor din cadre singulare. Însă, întrucât fenomenul are loc foarte rapid, este necesară utilizarea camerelor de mare viteză, rezultând astfel o cantitate mare de cadre de analizat. Pentru eficientizarea studiului difuziei, a fost dezvoltat un cod numeric, ce poate fi folosit pentru analiza atât a evoluției formei picăturii, cât și a difuziei frontului de fluid. Avantajul acestei metode constă în posibilitatea de a studia nu doar picături statice, ci și cele ale căror interfețe se modifică în timp. În comparație cu alte tehnici, cunoașterea informațiilor despre fluidul utilizat nu este necesară, deoarece toți parametrii vor fi calculați din forma picăturii. Mai mult, codul propus poate detecta cu ușurință interfețele fluidelor incolore, eliminând astfel nevoia de a utiliza coloranți, care ar putea influența tensiunea superficială a fluidului. În cazul analizei difuziei observate din plan lateral, scopul codului este de a identifica interfața picăturii și de a calcula parametri precum diametrul, volumul și unghiul de contact. Măsurătorile experimentale au fost realizate cu soluții de poli(oxid de etilenă) (PEO) de concentrații mici, acest tip de fluid fiind ales datorită comportamentului slab vâscos și elastic. Prin varierea concentrației, fluidele rezultate pot reprezenta modele pentru o gamă largă de lichide de interes (industrial sau biologic) din punctul de vedere al comportamentului vâscoelastic, incluzând sistemele complexe de tipul solvent-solut.

Procedura de măsurare

Soluțiile de PEO au fost preparate în apă, cu două concentrații: 0.5 % și 5 % (m/v). Pe suprafața hârtiei au fost plasate picături cu volume între 1 și 2 μl , iar difuzia a fost înregistrată în plan lateral. Pentru a asigura o calitate ridicată a imaginilor, cu zgomot redus, hârtia a fost iluminată din două poziții: o sursă de lumină a fost plasată în spatele picăturii, iar cealaltă sub hârtie, **Figura 4.1**.

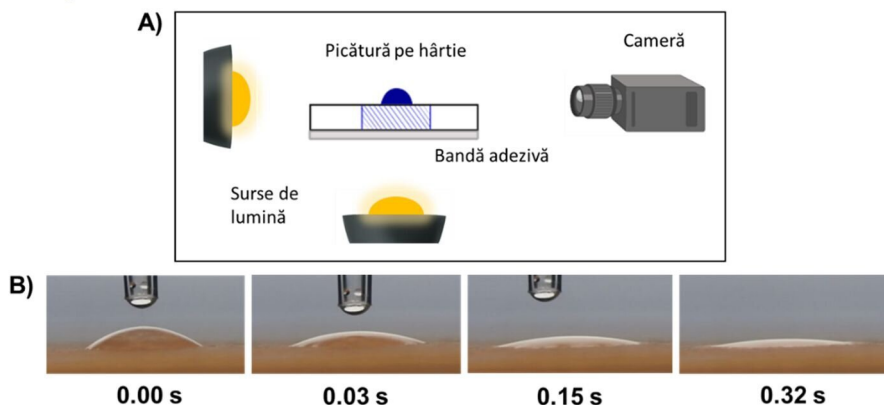


Figura 4.1. A) Configurația experimentală pentru înregistrarea absorbției picăturii în hârtie. B) Cadre extrase din înregistrarea difuziei unei picături de PEO pe substrat de hârtie.

Algoritmul codului numeric pentru analiza interfeței

Codul este realizat astfel încât să poată prelua imagini RGB, pentru care realizează conversia în tonuri de gri și ulterior în binar, **Figura 4.2**. Pragul de binarizare a fost menținut același ($x > 151$) pentru toate imaginile analizate în acest studiu. Pentru a găsi interfața dintre fluid și aerul înconjurător, pe matricea binară a fost efectuată o buclă „for” (*for-loop*), care identifică primul element non-zero (pixel alb) din fiecare coloană. Pentru fiecare element, poziția sa pe rânduri și coloane este stocată în doi vectori, conținând astfel coordonatele pe axele OX și OY pentru fiecare punct al interfeței. Prin înmulțirea celor doi vectori cu un factor de scalare, informația este convertită din pixeli în mm. Ulterior, interfața este centrată cu vârful pe $X=0$, prin translatarea vectorului corespunzător coordonatelor pe axa X. În final punctele interfeței sunt interpolate cu o funcție polinomială de gradul 7.

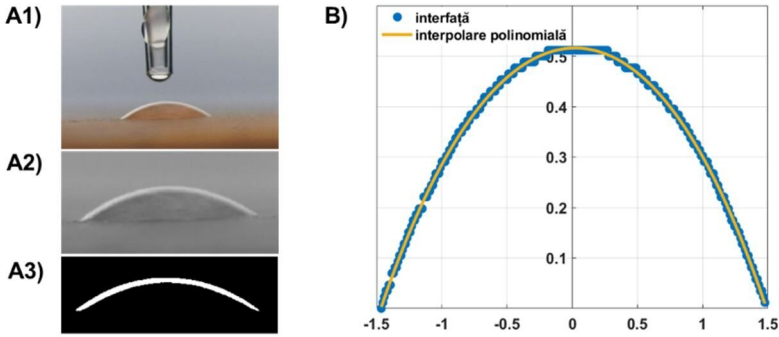


Figura 4.2. Etapele parcurse de codul numeric: **A1)** preluarea imaginii originale în format RGB, **A2)** transformarea imaginii în tonuri de gri, **A3)** binarizarea imaginii și identificarea primului element non-zero pentru fiecare coloană, **B)** reprezentarea punctelor interfeței și interpolarea acestora cu o funcție polinomială de gradul 7.

Având interfața reprezentată astfel, se poate determina înălțimea ca fiind $h = f(0)$, iar raza picăturii, r , este valoarea absolută a coordonatei pe axa X a ultimului punct al interfeței. Diametrul va fi calculat ca fiind $D = 2r$, iar volumul picăturii poate fi aproximat ca fiind solidul de revoluție în jurul axei Y:

$$V(x) = 2\pi \int_0^r x \cdot f(x) dx . \quad (4.1)$$

Pentru determinarea unghiului de contact, primele 30 de puncte ale interfeței sunt interpolate ulterior cu o funcție liniară, iar valoarea acestuia este obținută ca fiind arctangenta pantei:

$$\theta = \tan^{-1} f'(x) . \quad (4.2)$$

Analiza evoluției interfeței în timp a fost efectuată într-o buclă for, care a rulat pentru fiecare cadru găsit în *director*-ul specificat, iar valorile pentru numărul cadrului, diametrului, volumului și unghiului de contact au fost salvate în formă vectorială. Vectorul corespunzător numărului de cadre a fost scalat în secunde prin înmulțire cu un factor de corecție, corespunzător vitezei de înregistrare. Viteza de difuzie și debitul au fost calculate ca fiind valorile absolute ale derivatelor de ordinul 1 ale diametrului, $v = |dD/dt|$, respectiv volumului, $Q = |dV/dt|$.

Evaluarea erorii de detecție a interfeței

Reprezentarea interfeței depinde în mod direct de pragul de binarizare folosit. Eroarea de detecție a interfeței a fost calculată prin analiza imaginii reprezentată în tonuri de gri și

identificarea numărului de pixeli corespunzători frontierei dintre fundal și picătură. Distanța medie dintre primul element cu valoare non-zero și cel a cărui valoare este mai mică decât jumătatea pixelului învecinat a fost identificată ca fiind de 3 pixeli, **Figura 4.3**. În cazul analizat, echivalentul metric al unui pixel singular este de 0.0116 mm, eroarea de măsură fiind 0.034 mm.

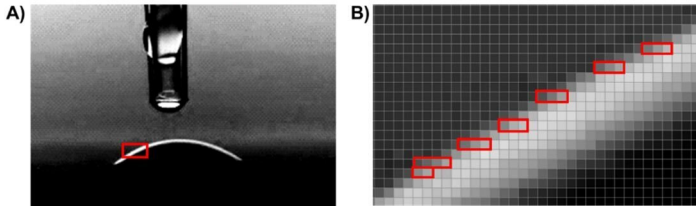


Figura 4.3 A) Reprezentarea imaginii în tonuri de gri împreună cu zona aleasă pentru evaluarea frontierei dintre picătură și fundal. B) Vedere mărită a interfeței împreună cu pixelii considerați corespunzători frontierei.

Aplicarea codului în analiza difuziei picăturii

În prima etapă a fost detectată interfața și evoluția ei în timp, **Figura 4.4**. Pentru fiecare cadru au fost evaluate unghiul de contact, înălțimea, diametrul, aria și volumul conform procedurii descrise anterior, **Figura 4.5**. Interpolarea punctelor experimentale a fost realizată cu funcții de tip *smooth* pentru diametru și exponențiale pentru unghiul de contact și volum.

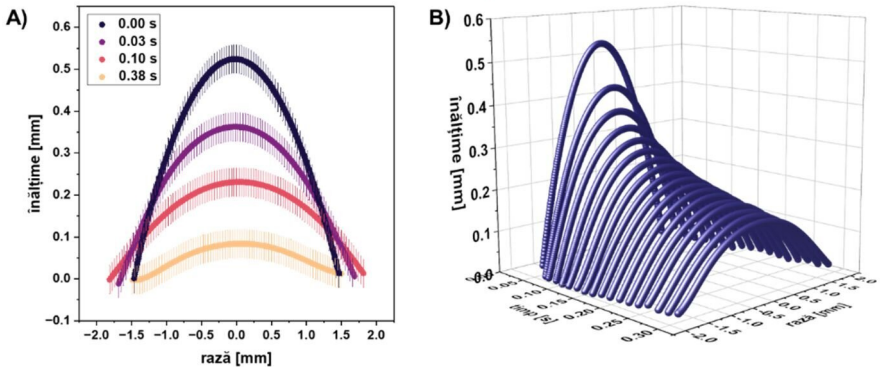


Figura 4.4. Evoluția în timp a interfeței detectate prin codul numeric, reprezentată A) 2D și B) 3D.

În cazul analizat, eroarea de măsură are un impact puternic asupra identificării cu acuratețe a înălțimii picăturii, însă nu influențează în mod semnificativ evaluarea diametrului. Alegerea funcției de interpolare a punctelor diametrului este de o importanță ridicată, întrucât aceasta va avea un impact major asupra modului de reprezentare a derivatei. Deși punctele experimentale ar fi putut fi interpolate cu o funcție polinomială de gradul 2, aceasta ar fi determinat reprezentarea vitezei ca funcție liniară pe întregul interval de timp. Interpolarea cu o funcție *smooth* permite calcularea derivatei cu o acuratețe mai ridicată în raport cu punctele experimentale.

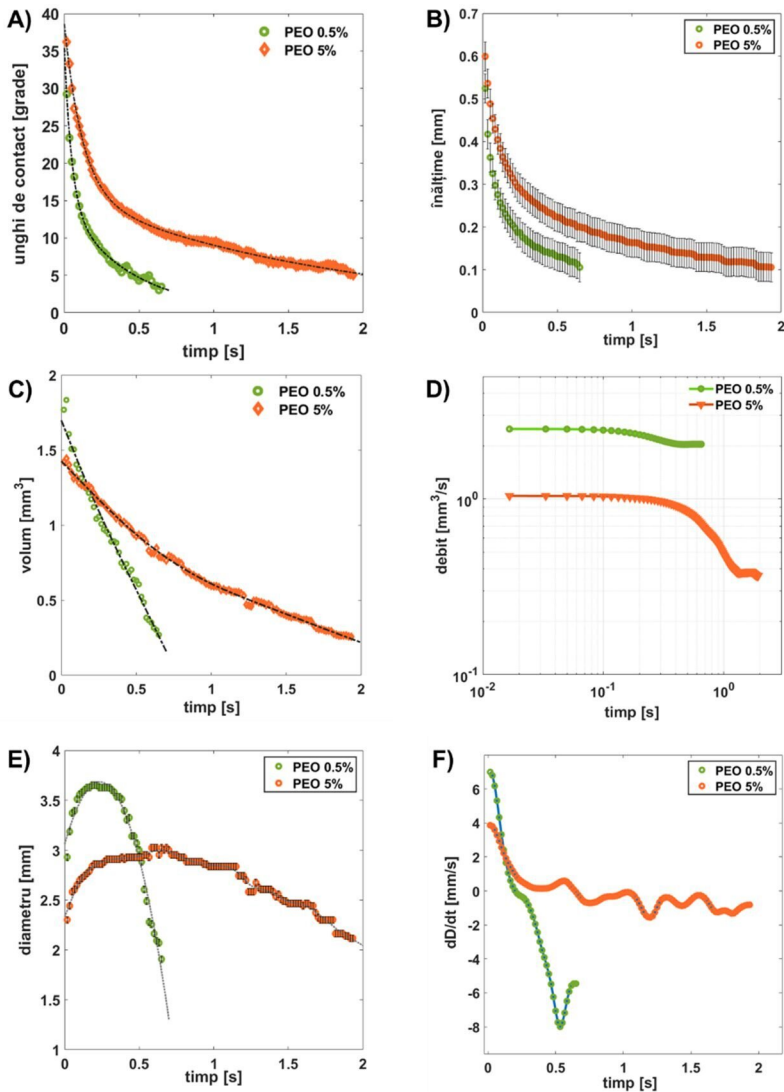


Figura 4.5. Evoluția în timp a parametrilor calculați din interfața picăturii: **A)** unghiul de contact, **B)** înălțimea, **C)** volumul **D)** debitul, **E)** diametrul și **F)** derivata de ordinul 1 a diametrului.

A fost astfel demonstrată aplicabilitatea codului numeric pentru studiul difuziei în medii poroase, iar timpul mediu de rulare a fost de 0.75 secunde per cadru. Pentru cazurile investigate, fenomenul de absorbție a unei picături singulare a putut fi analizat în aproximativ 1 minut. Astfel, codul numeric poate fi folosit pentru a înțelege mai bine modul în care proprietățile de material ale fluidelor influențează procesul de difuzie, în special viteza de deplasare a frontului de fluid.

Capitolul 5. Studiul experimental al procesului de difuzie în hârtie

Difuzia unidirecțională în prezența barierelor hidrofobe

Pentru studiul difuziei unidirecționale, mediul poros a constat în hârtie de filtru cu o grosime de 0.2 mm. Pentru restricționarea curgerii fluidului pe o singură direcție, pe suprafața hârtiei au fost create bariere hidrofobe, prin imprimare cu ceară. Pătrunderea cerii în profunzimea hârtiei a fost asigurată prin tratament termic.

Pentru a înțelege modul în care barierele de ceară afectează difuzia fluidelor, morfologia hârtiei de filtru a fost investigată înainte și după imprimarea cu ceară, precum și înainte și după tratamentul termic, **Figura 5.1**. S-a observat astfel că deși imprimarea cu ceară presupune acoperirea suprafeței poroase cu un material solid care blochează porii, **Figura 5.1 B1**), după tratamentul termic, morfologia hârtiei modificate este foarte similară cu cea în stare nemodificată, **Figura 5.1 A1**). Totuși, suprafața unei fibre singulare de celuloză prezintă o rugozitate mai ridicată în starea nemodificată, **Figura 5.1 A2**), în comparație cu cea acoperită de ceară tratată termic, **Figura 5.1 C2**).

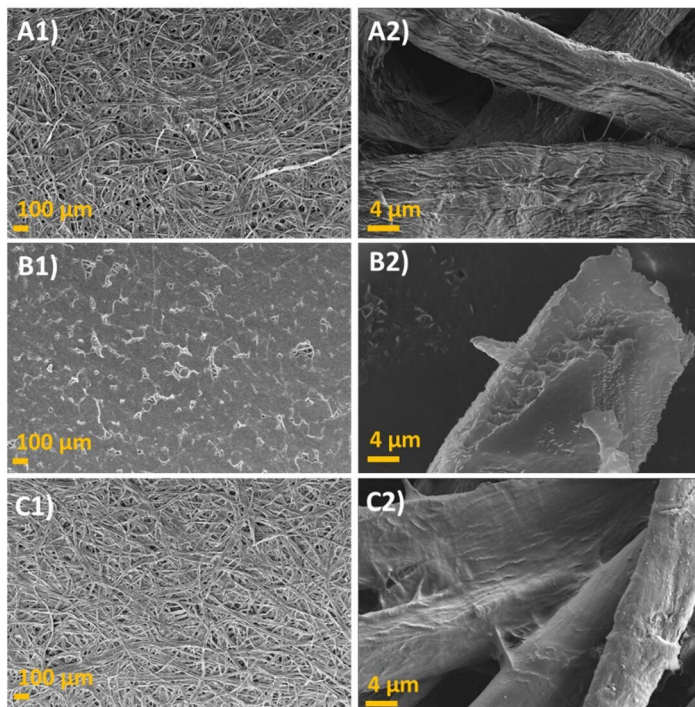


Figura 5.1. Morfologia hârtiei de filtru **A**) în stare nemodificată, **B**) după imprimare cu ceară, **C**) după tratamentul termic al cerii depuse.

Hidrofobicitatea stratului depus a fost investigată folosind picături de 2 μl 1 % (m/v) albastru de metilen (MB – „methylene blue”) preparat în apă ultrapură, depuse pe hârtie modificată cu ceară tratată termic, **Figura 5.2**. S-a observat în acest caz că hidrofobicitatea barierelor poate fi atinsă prin imprimarea hârtiei cu două straturi de ceară. Luând în considerare rezultatele obținute

prin microscopia electronică și unghiurile de contact măsurate, s-a considerat că hidrofobicitatea hârtiei modificată cu ceară nu se datorează blocării fizice a porilor, ci modificării suprafeței fibrelor de celuloză. Din punct de vedere chimic, ceara este o moleculă lipidică insolubilă în apă. Astfel, atât proprietățile chimice ale cerii care acoperă suprafața fibrelor, cât și modificarea rugozității fibrelor poate influența tensiunea interfacială dintre fluid și mediul poros.

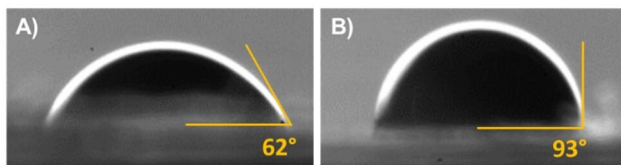


Figura 5.2. Vizualizări ale unghiului de contact dintre o picătură de MB și hârtie modificată cu A) un strat de ceară și B) două straturi de ceară.

Ulterior, au fost proiectate canale cu distanțe variate între cei doi pereți de ceară, pentru investigarea influenței lățimii canalului asupra difuziei, **Figura 5.3 A**). Studiul a fost efectuat prin pipetarea în canal a picăturilor de MB cu volume de 5 μl , iar difuzia fluidului a fost înregistrată la o viteză de 8000 de cadre pe secundă. Procedura de analiză a constat în măsurarea distanței dintre frontul de fluid și poziția inițială la timpul considerat $t = 0$, **Figura 5.3 B**). Pentru a observa dacă difuzia se realizează uniform pe întreaga lățime a canalului, variația distanței în timp a fost măsurată pe trei direcții de interes. Rezultatele obținute pe fiecare direcție au fost mediate și interpolate cu o funcție polinomială de gradul 4, **Figura 5.4**. Curba de interpolare a fost derivată în raport cu timpul pentru a obține variația vitezei fluidului, fiind prezentată împreună cu derivarea numerică a punctelor experimentale.

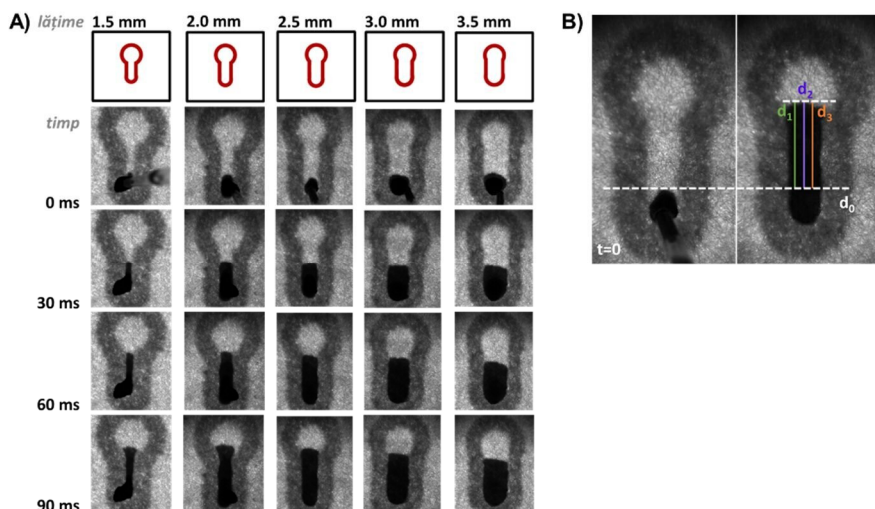


Figura 5.3. A) Schemele vectoriale pentru realizarea canalelor în hârtie cu lățimi variabile și cadrele extrase din înregistrări ale difuziei a unei picături de 5 μl MB. B) Schematizarea procedurii de măsură: poziția inițială a frontului de fluid și cele trei direcții considerate pentru realizarea măsurătorilor.

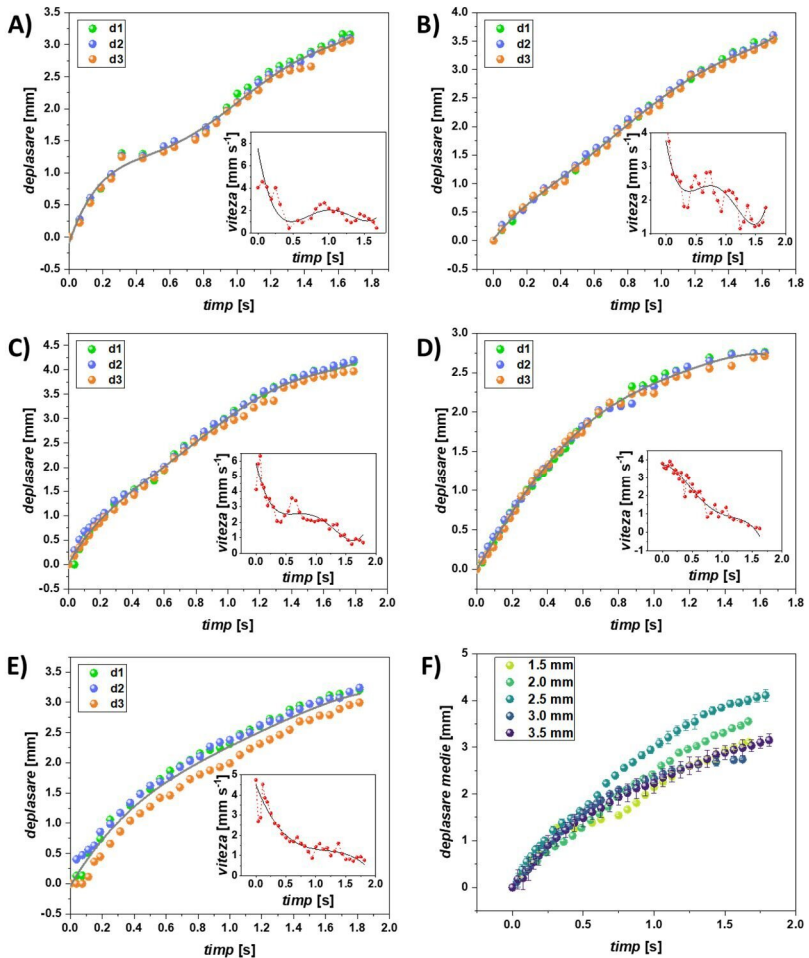


Figura 5.4. Variația în timp a distanței parcurse de frontul de fluid evaluată pe trei direcții de măsură, pentru canale având lățimea de **A)** 1.5 mm, **B)** 2.0 mm, **C)** 2.5 mm, **D)** 3.0 mm, **E)** 3.5 mm. **F)** Deplasarea medie obținută pentru fiecare lățime a canalului. Inserții: Evoluția vitezei de difuzie reprezentată ca derivata de ordinul 1 a curbei de interpolare (negru) și a punctelor experimentale (roșu).

S-a observat că fenomenul difuziei nu are loc cu o viteză constantă pe toată lungimea canalului. Viteza de difuzie atinge un maxim imediat după punerea în contact a picăturii cu suprafața hârtiei, urmând o tendință de scădere lentă până la finalul procesului. Pentru fiecare canal investigat au fost identificate două regimuri de curgere, caracterizate prin puncte de inflexiune în evoluția deplasării frontului în timp și minime locale în evoluția vitezei. Aceste regimuri au fost atribuite fazei inițiale de expansiune a picăturii pe suprafața substratului și fazei de absorbție în mediul poros.

În cazul canalelor cu lățimi reduse, minimele locale ale vitezei sunt mai pronunțate. Acest fenomen poate fi explicat prin diferența de presiune între fluid și gazul care saturează complet mediul poros la începutul procesului, localizată pe întreaga suprafața de contact între picătură și substrat. Pe măsură ce fluidul difuzează, forța capilară va acționa pe o zonă mult mai restrânsă, în apropierea frontului de fluid. În plus, fiind vorba de un rezervor finit, pe parcursul procesului de difuzie, volumul disponibil la suprafața hârtiei se consumă până când difuzia va avea loc doar prin porii hârtiei, limitând și mai mult zona de acțiune a forței capilare.

Fluctuațiile vitezei pe parcursul procesului au fost atribuite neomogenității mediului poros. Astfel, dacă frontul de fluid va întâlni o regiune a hârtiei unde densitatea de pori este mai mare, viteza va atinge un maxim local. În mod similar, dacă va întâlni o zonă în care fibrele sunt mai condensate, o parte din fluid se va absorbi în acestea, determinând fenomenul de gonflare (*swelling*), reducând astfel înaintarea frontului.

În cazul canalelor cu diametre mari, modul în care fluidul este pus în contact cu mediul poros va avea o influență asupra difuziei până la finalul procesului. Acest lucru este evidențiat în cazul canalului cu diametrul de 3.5 mm, pentru care frontul de fluid nu este axial simetric la finalul difuziei, însă această neuniformitate este prezentă încă din momentul incipient. Întrucât plasarea se realizează cu o pipetă, evoluțiile deplasărilor vor fi influențate inclusiv de momentul desprinderii picăturii de vârful pipetei. Astfel, punctele de inflexiune observate în variația vitezei prin canalele cu lățimi mici pot fi atribuite inclusiv influenței unei forțe de sens opus, care acționează asupra picăturii în momentul în care vârful pipetei este retras de la suprafața hârtiei.

Influența vâscozității asupra difuziei radiale

Într-un studiu preliminar, difuzia radială a fost analizată în privința uniformității procesului. În acest scop, o picătură de 1% (m/v) MB cu volum de 2 μ l a fost plasată la suprafața hârtiei (Macherey-Nagel™ MN 616) și lăsată să difuzeze liber, deplasarea frontului de fluid fiind măsurată pe opt direcții considerate principale, **Figura 5.5 A**).

S-a observat experimental că distanța parcursă de fluid variază exponențial în timp, difuzia fiind mai rapidă la începutul procesului, iar fenomenul nu prezintă uniformitate, frontul de fluid parcurgând o distanță mai mare pe direcția dreptei $d7$. Similar rezultatelor obținute în cazul difuziei unidirecționale, această neuniformitate a fost atribuită atât neomogenității mediului poros, dar și influenței datorate modului de pipetare. În plus, fiind implicat un volum de fluid a cărui mișcare este necondiționată, influențe precum înclinări ale planului de măsură pot determina o difuzie neuniformă. Au fost stabilite două curbe de interpolare pentru rezultatele obținute pe direcțiile $d7$ și $d1$, care să încadreze rezultatele, **Figura 5.5 B**). Funcția folosită pentru interpolare a fost o exponențială, descrisă de ec. (2.13). Termenii ecuației au fost identificați ca fiind: $a \in [0.84, 1.09]$, $b \in [-0.047, -0.045]$, $c \in [0.023, 0.030]$. Viteza inițială de difuzie a fost obținută ca fiind cuprinsă în intervalul $[22, 33]$ mm s^{-1} .

În a doua etapă, picături cu volume egale (2 μ l) din fluide cu vâscozități diferite au fost lăsate să difuzeze radial, obiectivul fiind analiza influenței vâscozității asupra vitezei de difuzie. Studiul a inclus șase fluide cu proprietăți de material diferite: apă deionizată, acetona, izopropanol, glicerină, ulei de floarea soarelui și ulei siliconic. Întrucât hârtia de filtru nu are o rază medie a porilor constantă, iar rezultatele obținute pentru MB au arătat neuniformități în procesul de difuzie, toate cele opt direcții de măsurare au fost păstrate în analiza fluidelor cu vâscozități diferite, **Figurile 5.6 – 5.7**. Rezultatele experimentale ale deplasării frontului de fluid au fost interpolate folosind modelul lui Gillespie modificat de Borhan & Rungta, ec. (2.11). Întrucât α și n nu sunt valori impuse sau tabelate în literatură, studiul a avut rolul de a găsi valorile care oferă un grad de acuratețe ridicat între curba de interpolare și datele experimentale, **Figura 5.8**.

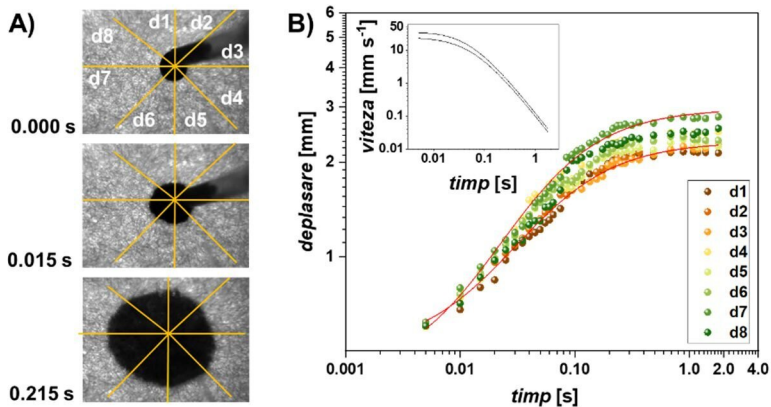


Figura 5.6. A) Vizualizarea difuziei radiale a unei picături de MB pe hârtie împreună cu direcțiile considerate pentru măsurători. B) Variația distanței parcurse de frontul de fluid în timp. Inserție: Viteza de deplasare calculată ca fiind derivata de ordinul 1 a curbei de interpolare.

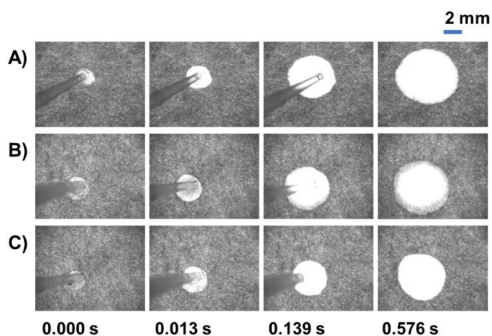


Figura 5.7. Vizualizări ale difuziei radiale pe hârtie pentru A) apă deionizată, B) acetonă, C) alcool izopropilic. Viteză de înregistrare: 10000 cadre pe secundă.

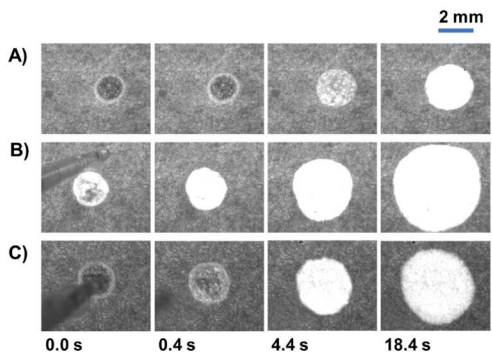


Figura 5.8. Vizualizări ale difuziei radiale pe hârtie pentru A) uleiul siliconic, B) uleiul de floarea soarelui, C) glicerină. Viteză de înregistrare: 250 cadre pe secundă.

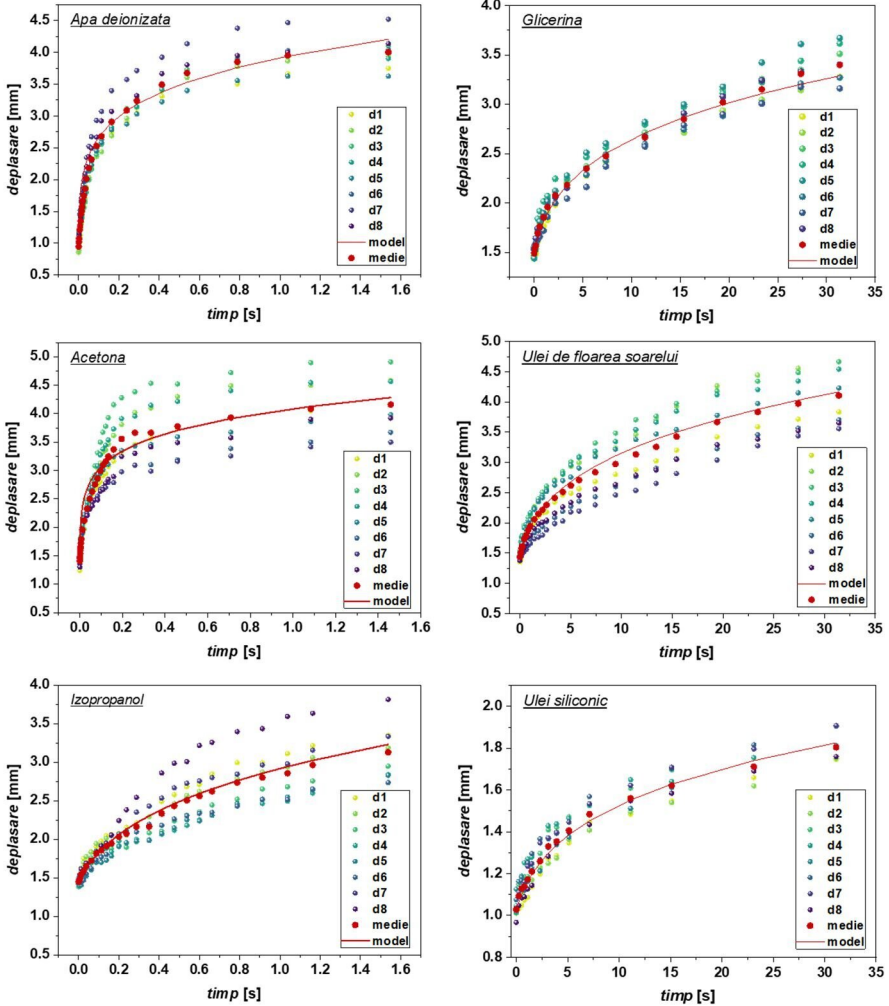


Figura 5.9. Deplasarea în timp a frontului de fluid pe cele opt direcții de măsurare pentru apă deionizată, acetona, izopropanol, ulei de floarea soarelui, glicerină și ulei siliconic. Valorile medii au fost interpolate cu ec. (2.11).

Studiile anterioare asupra modificării razei în timp au raportat o dependență $r \sim t^{\frac{1}{6}}$. Aceasta implică că în legea Borhan & Rungta $n = 2$. În plus, în general, α este o constantă de material, astfel încât valoarea sa ar trebui să varieze numai dacă substratul poros este diferit. Cu toate acestea, s-a observat că $n = 2$ nu oferă întotdeauna cea mai bună potrivire, iar schimbarea constantei n a necesitat și modificări asupra lui α . În **Tablelul 5.1** sunt prezentate valorile determinate pentru cele două constante care au oferit curbe de interpolare în acord cu rezultatele experimentale. Cele mai adecvate interpolări au fost obținute pentru izopropanol și fluidele cu vâscozitate ridicată. În cazul apei deionizate și acetonei, au fost observate neconcordanțe în descrierea fazei inițiale de difuzie.

Tabelul 5.1. Valorile determinate experimental pentru constantele n și α din legea Borhan & Rungta.

Fluid	n	α
Apă deionizată	2	0.15
Acetonă	3	0.4
Izopropanol	1	0.006
Ulei de floarea soarelui	1	0.015
Glicerină	1.55	0.1
Ulei siliconic	2	0.15

Pentru fiecare fluid a fost evaluată viteza de difuzie prin calcularea primei derivate a evoluției distanței parcurse de interfața fluidului în timp. Pentru toate fluidele, viteza cea mai mare a fost obținută la începutul procesului, având ulterior o scădere exponențială. Cea mai mare valoare a fost obținută pentru acetonă (80 mm/s), iar cea mai mică pentru uleiul siliconic (0.1 mm/s). Luând în considerare proprietățile de material ale fluidelor utilizate, a fost observată o dependență între viteza maximă de difuzie și vâscozitate, **Figura 5.10**. Punctele experimentale au fost interpolate folosind o funcție putere, $v_{max}(\eta) = a\eta^b$, valorile determinate pentru a și b fiind 27,6 și respectiv -0,88.

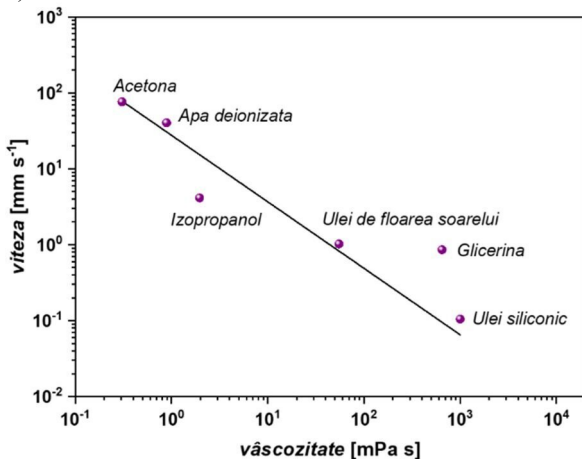


Figura 5.10. Dependența între viteza maximă de difuzie și vâscozitate.

În cazul izopropanolului și glicerinei, abaterea de la legea obținută ar putea fi atribuită unor efecte neincluse în acest studiu, precum influența factorilor de mediu (umiditate și temperatură) sau a parametrilor de material (tensiune superficială sau comportament vâscoelastic în cazul glicerinei).

Influența concentrației în cazul sistemelor solvent-solut

Fluidele de interes biologic sau cu aplicații biomedicale reprezintă întotdeauna sisteme complexe de molecule (solut) dizolvate în fază lichidă (solvent). În cazul punerii acestora în contact cu mediul poros, cele două faze tind să se separe în timpul procesului de difuzie. Analizând

cazul în care mediul poros este reprezentat de un substrat fibrilar (din celuloză în cazul hârtiei), procesele de difuzie ale fluidelor complexe nu pot fi studiate doar prin prisma interacțiunilor fizice. Celuloza este un polimer natural din grupa polizaharidelor, compusă din molecule de glucoză și legături glicozidice. Separarea fazelor în cazul difuziei sistemelor solvent-solut prin hârtie are loc prin formarea legăturilor chimice (în principal punți de hidrogen) între moleculele din faza apoasă și grupările hidroxil din structura fibrelor de celuloză. Procesul de separare este dictat de proprietățile chimice ale tuturor celor trei materiale implicate (mediu poros, solvent, solut), parametrii importanți fiind polaritatea moleculelor și a solventului, precum și disponibilitatea legăturilor de hidrogen din structura mediului poros. Prin urmare, analiza comportamentului unui singur compus chimic nu poate oferi informații generale aplicabile tuturor moleculelor, indiferent de dimensiunea acestora.

Fenomenele de retenție au fost analizate prin investigarea difuziei în hârtie a sistemelor solvent-solut, în care faza lichidă este apa, iar moleculele de studiu au fost MB, violetul de gențiana (GV – „*gentian violet*”) și fluoresceina. Procesele de difuzie și separare au fost analizate pentru soluții cu concentrații cuprinse între 10 μM și 10000 μM , **Figura 5.11 A**).

Într-o primă etapă a fost analizată influența prezenței moleculelor asupra difuziei solventului. S-a observat experimental că pentru toate concentrațiile utilizate în acest studiu, solventul a avansat întotdeauna mai mult decât solutul. De asemenea, indiferent de tipul moleculei sau de concentrația soluției, interfața solventului a avansat în substratul poros pe distanțe similare, **Figura 5.11 B**).

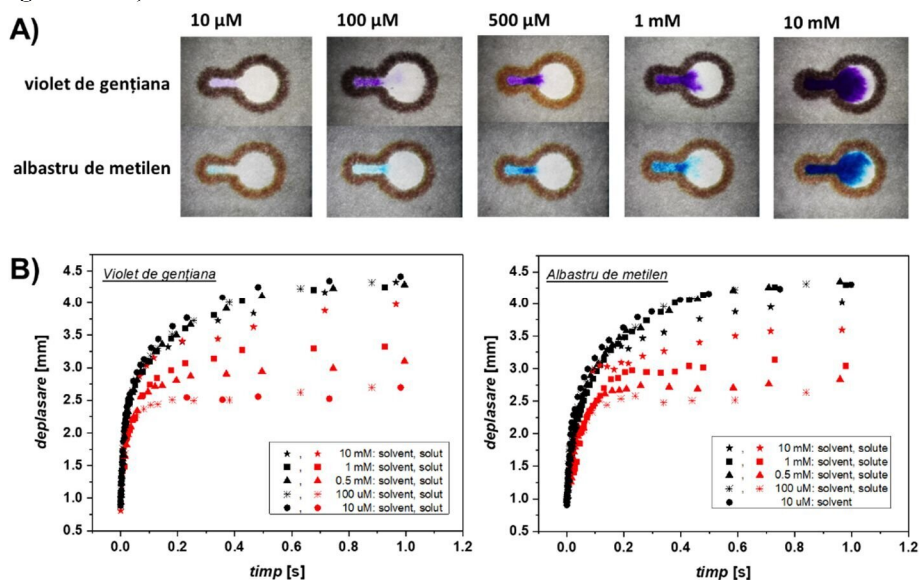


Figura 5.11. A) Vizualizări ale difuziei soluțiilor cu diferite concentrații de GV și MB dizolvate în apă. **B)** Distanțele parcurse de fronturile asociate solventului și solutului pentru soluții de GV și MB cu concentrații de (10, 100, 500, 1000 10000) μM .

În cazul difuziei moleculelor, GV a parcurs distanțe mai mari în substratul de hârtie decât MB. S-a remarcat că diferența dintre distanțele finale atinse de solvent și solut variază cu concentrația soluției. Astfel, cu cât cantitatea de molecule dizolvate este mai mică, cu atât procesul de separare va fi mai puternic evidențiat, majoritatea moleculelor legându-se de fibrele de celuloză

încă din stadiile inițiale ale difuziei. Acest lucru a condus la concluzia că moleculele dizolvate dintr-o soluție vor adera la substratul de hârtie până la saturație, iar frontul asociat fazei solide va avansa doar dacă în soluție rămân molecule libere. Este de menționat totuși că viteza de deplasare a fluidului ar putea influența procesul de retenție. Astfel, dacă fluidul se deplasează prin substratul poros cu o viteză mai mare decât viteza de reacție a formării legăturilor între moleculele dizolvate și fibrele de celuloză, o concentrație mai mare de molecule va rămâne în fază apoasă, parcurgând distanțe mai mari. Însă, în acest caz, viteza fluidului trebuie stimulată în mod extern (de exemplu, prin folosirea pompelor). Pentru fiecare soluție a fost calculată diferența dintre distanța finală atinsă de solvent și solut și a fost reprezentată pe o diagramă lin-log în funcție de concentrație, **Figura 5.12**. Tendința de variație a fost aproximată prin funcția $\Delta(C) = -m \log_{10}(C) + b$, iar valorile obținute pentru m și b au fost 0.50 și 0.99 pentru GV, respectiv 0.63 și 1.24 pentru MB.

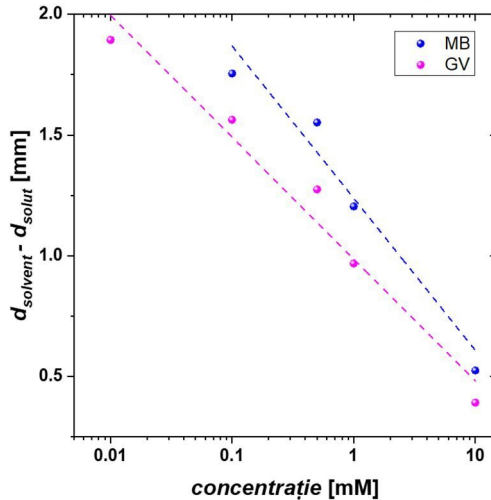


Figura 5.12. Diferența dintre distanțele finale atinse de solvent și solut reprezentate în funcție de concentrația soluției.

În a doua etapă a studiului a fost implementată o metodă de aproximare a concentrației soluției de-a lungul canalului. În acest scop a fost folosită o soluție de 0.5 mM fluoresceină, a cărei difuzie în canal a fost observată sub iradiere ultravioletă, **Figura 5.13**. Metoda de aproximare este bazată pe ipoteza că o densitate mai mare a moleculelor de fluoresceină va emite o radiație mai intensă. Prin urmare, analiza intensității de culoare ar putea oferi informații despre gradientul de concentrație de-a lungul canalului.

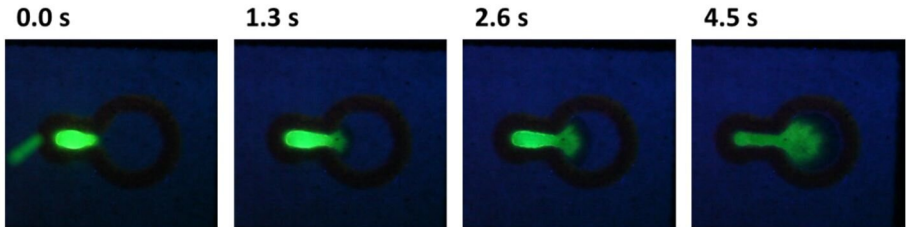


Figura 5.13 Vizualizări ale difuziei în canal a soluției de 0.5 mM fluoresceină.

A fost aleasă o linie mediană canalului, de-a lungul căreia a fost extrasă histograma intensității de culoare pentru fiecare cadru. Datele obținute au fost reprezentate sub formă de diagramă 3D, **Figura 5.14 A**), care reprezintă intensitatea culorii (în unități arbitrare) în funcție de distanța pe canal, precum și variația în timp a acesteia. Din aceste diagrame 3D, zgomotul de fond a fost scăzut, astfel încât intensitatea culorii va fi zero în regiunile în care fluoresceina nu este încă prezentă. Variația intensității de culoare a fost extrasă pentru un număr de puncte geometrice specifice de-a lungul canalului. Aceste date au fost ulterior calibrate cu concentrația soluției: valoarea maximă obținută pentru intensitatea culorii a fost atribuită valorii concentrației inițiale. În final, valoarea aproximată a concentrației la fiecare distanță aleasă pe suprafața canalului a fost reprezentată în funcție de timp, **Figura 5.14 B**).

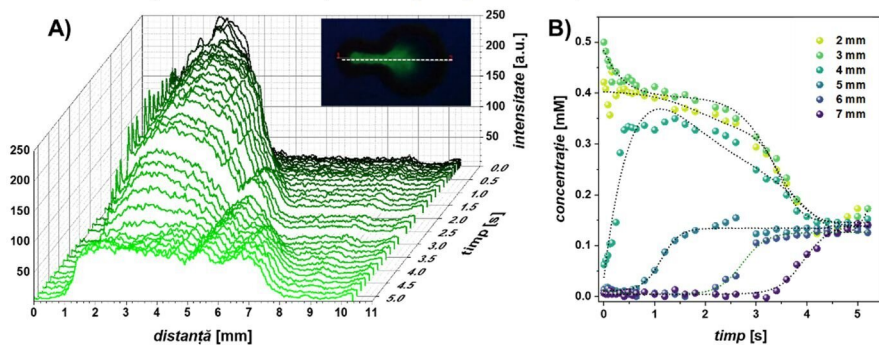


Figura 5.14. A) Analiza intensității de culoare în profil linear de-a lungul canalului și în timp. **B)** Aproximarea evoluției distribuției de concentrație, în diferite puncte ale canalului. Inserție: Direcția de-a lungul căreia a fost extras profilul de intensitate de culoare.

La momentul inițial ($t = 0$), concentrația este maximă la distanțele de 2 și 3 mm în canal, unde picătura a fost plasată cu pipeta, și are valoarea 0 la capătul canalului. Pe parcursul difuziei se observă scăderea concentrației în regiunea de injecție și creșterea sa spre finalul rezervorului, ajungând în final pe toată lungimea canalului la aceeași valoare, calculată ca fiind 0.1 mM. Valoarea calculată este de 5 ori mai mică decât cea injectată, observându-se o reducere semnificativă a concentrației inițiale. Totuși, atingerea în final a aceleiași valori este un rezultat în acord cu teoria conform căreia sub acțiunea gradientului de concentrație, sistemele tind spre echilibru.

Analiza evoluției interfeței picăturii în procesul de difuzie

Pentru a putea observa modificările interfeței în timp, experimentele au fost efectuate cu soluții vâscoelastice, întrucât difuzia acestora va fi lentă, iar identificarea interfeței poate fi efectuată cu o precizie mai mare. Astfel, în cadrul studiului au fost incluse fluide cu diferite concentrații de PEO, extinzând aplicabilitatea studiilor, întrucât aceste fluide pot reprezenta modele pentru lichide rezultate din activități industriale sau fluide de interes biologic. În plus, PEO este un polimer ușor solubil în apă, nefiind necesară utilizarea solvenților puternici, ale căror proprietăți reologice ar putea influența comportamentul difuziei.

Evoluția interfeței fluidului a fost analizată pentru fluide atât cu vâscozitate scăzută, cât și ridicată, concentrațiile de polimer folosite variind între (0.05 – 2.5) % (m/v). Utilizând procedura numerică descrisă în **Capitolul 4**, din forma interfeței au putut fi extrase valorile experimentale pentru analiza evoluției în timp a diametrului picăturii și a vitezei de mișcare, precum și a volumului și unghiului de contact, **Figurile 5.15 – 5.16**.

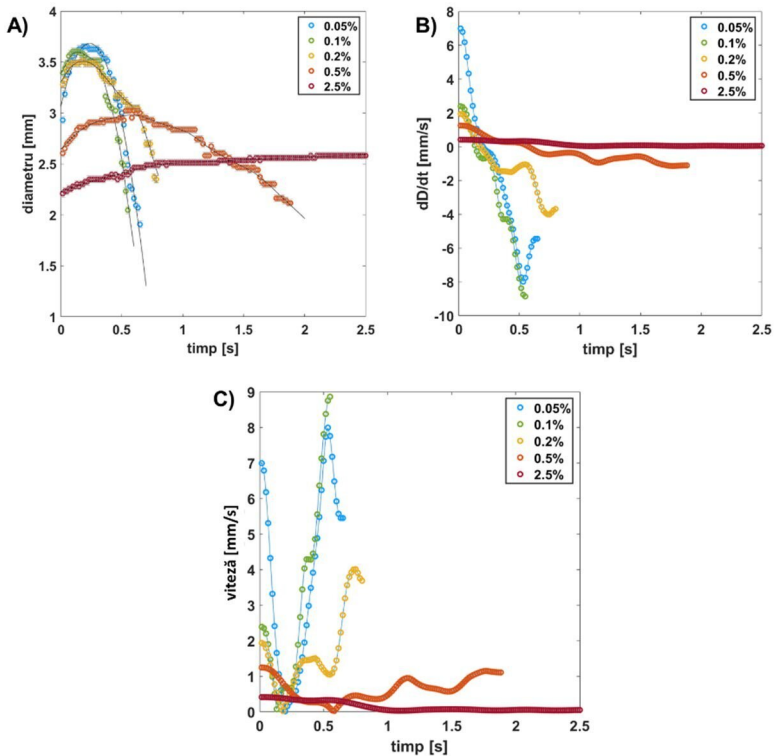


Figura 5.15. Evoluția în timp a **A)** diametrului, **B)** derivatei de ordinul întâi și **C)** vitezei de deplasare pentru picături de PEO cu diferite concentrații procentuale (m/v).

Pentru toate fluidele utilizate a putut fi identificat un punct de inflexiune în evoluția diametrului, fiind atribuit tranziției dintre cele două faze de difuzie. Atunci când fluidul intră în contact cu mediul poros, acesta începe să difuzeze rapid pe suprafața substratului, până la atingerea unui diametru critic. Ulterior, picătura începe să se micșoreze sub acțiunea forței capilare, pe măsură ce este absorbită în substrat, aceasta fiind faza de absorbție.

Pentru fluidele cu vâscozitate scăzută, au putut fi observate ambele etape ale difuziei, tranziția dintre cele două etape fiind evidențiată de punctul în care derivata atinge valoarea zero. Prin reprezentarea valorii absolute a derivatei se poate observa că cele două etape de difuzie au loc cu viteze similare, influența predominantă fiind dată de caracteristicile de material ale fluidului utilizat. În cazul soluției de 2.5% PEO, după atingerea unei valori critice a diametrului, curgerea intră într-un regim tranzitoriu lent, fiind greu absorbită în substrat datorită vâscozității ridicate.

Interpolarea datelor cu o funcție *smooth* permite reprezentarea evoluției diametrului cu o precizie ridicată, ținând cont de zonele de discontinuitate. Maximele și minimele locale observate în evoluția derivatei au fost atribuite neomogenității mediului poros, difuzia fluidului fiind influențată de distribuția spațială a porilor, precum și de dimensiunea acestora.

În cazul evoluțiilor unghiului de contact și volumului nu au fost identificate zone de discontinuitate ridicată, iar interpolarea datelor experimentale a fost realizată cu funcții exponențiale. Întrucât evoluția volumului prezintă o scădere încă din etapa incipientă a

fenomenului de absorbție, se poate concluziona că difuzia prin substrat are loc din prima etapă identificată, nefiind vorba doar de o redistribuire a volumului de fluid pe suprafața substratului.

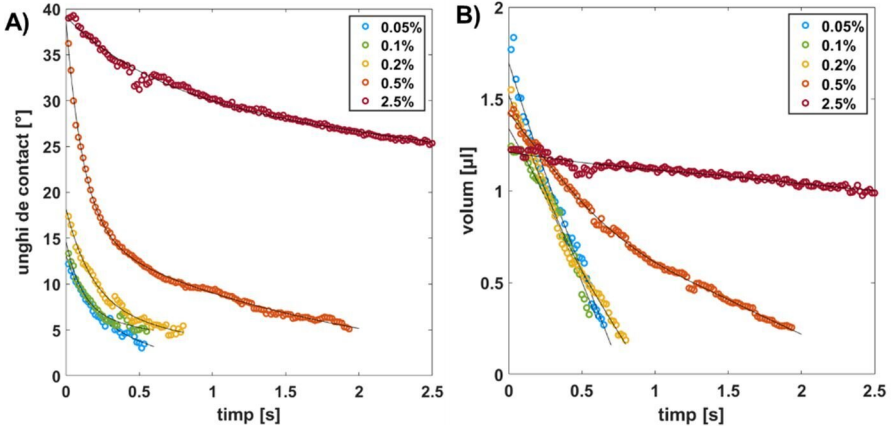


Figura 5.16. Evoluțiile în timp ale **A)** unghiului de contact și **B)** volumului picăturilor de PEO.

Vitezele inițiale atinse de fiecare fluid au fost reprezentate în funcție de concentrația soluției și vâscozitate, **Figura 5.17**. Prin reprezentare log-log, a fost evidențiată o dependență între viteza maximă de avans a frontului de fluid în etapa de expansiune și concentrația soluției, **Figura 5.18 A)**, ce poate fi descrisă de ecuația $v_{max}(C) = aC^b$, unde $a = -0.14$ și $b = -0.65$.

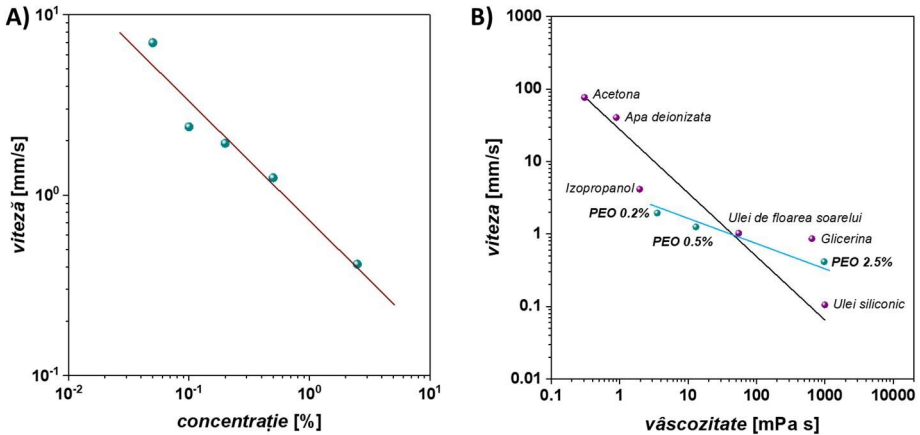


Figura 5.17. Viteza de difuzie reprezentată în funcție de **A)** concentrație și **B)** vâscozitate.

Luând în considerare valorile vâscozității pentru trei dintre soluțiile de PEO investigate, valorile vitezei au fost reprezentate împreună cu rezultatele obținute anterior, **Figura 5.17 B)**. Întrucât concentrația unei soluții polimerice influențează în mod direct vâscozitatea acesteia, cele două dependențe sunt similare. Totuși, soluțiile de PEO prezintă și componenta elasticității, ce poate avea o influență asupra vitezei de difuzie, fiind observate diferențe față de comportamentul fluidelor newtoniene. În cazul soluțiilor de PEO, dependența vitezei de vâscozitate a fost interpolată cu ecuația $v_{maxPEO}(\eta) = a\eta^b$, unde valorile identificate pentru a și b au fost 0.24, respectiv -0.20.

Capitolul 6. Fabricarea și caracterizarea suprafețelor poroase

Materialele poroase micro- sau nanostructurate prezintă un potențial de aplicabilitate ridicat, pe aceeași scară regăsindu-se particulele de poluanți în suspensie (PM – *particulate matter*), precum și macromoleculele, astfel de materiale putând fi utilizate pentru filtrarea, captarea sau imobilizarea nanoparticulelor și compușilor chimici. În acest capitol au fost fabricate plase electrofilate și centrifilate din acetat de celuloză (CA – „*cellulose acetate*”) și poli(metacrilat de metil) (PMMA). Primul obiectiv al studiului a fost investigarea influenței umidității relative asupra procesului și morfologiei fibrelor rezultate. Acest parametru a fost ales datorită influenței ridicate asupra procesului, afectând în mod direct timpul de evaporare al solventului și implicând uniformitatea structurii fibrelor, cât și omogenitatea plaselor. Al doilea obiectiv a constat în evaluarea proprietăților electrice și electrochimice a plaselor polimerice metalizate, scopul final fiind fabricarea electrozilor cu structură fibrilară.

Caracteristici reologice

În cadrul studiului au fost preparate soluții de CA cu diferite concentrații și amestecuri de solvenți, **Tabelul 6.1**. Studiul reologic a fost efectuat pentru soluțiile S3, S5 și S6, fiind evaluate variațiile în timp ale vâscozității, modulului elastic (G') și modulului vâscos (G''). Atenția a fost centrată pe vâscozitatea soluției, fiind considerată proprietatea cu influență majoră, **Figura 6.1**. Valoarea vâscozității atribuite fiecărei soluții a fost considerată valoarea obținută la $t = 0$. Din secțiunea liniară a evoluției vâscozității în timp, a fost calculată panta, considerat un coeficient de creștere a vâscozității polimerului sub influența atmosferei, valorile obținute fiind prezentate în **Tabelul 6.1**.

Tabelul 6.1. Soluțiile de CA folosite și valorile determinate pentru vâscozitatea inițială și coeficientul de creștere a vâscozității

Nume soluție	Solvenți	Raport (v/v)	CA (%)	Vâscozitate la 22.5 °C (Pa s)	Coeficient de creștere a vâscozității (Pa)
S1	Acetonă/apă	20/1	17		
S2		10/1	21		
S3		5/1	15	0.3 ± 0.01	0,011
S4	Acetonă/DMAc	5/1	21		
S5		3/1	21	2.5 ± 0.10	0,004
S6	Acetonă/DMSO	3/2	18	0.9 ± 0.02	0,003

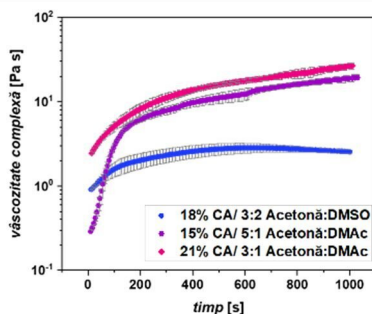


Figura 6.1 Evoluția în timp a vâscozității (η^*) evaluată la temperatura de 22.5 °C și viteza unghiulară 10 rad/s.

S-a observat că în cazul soluțiilor formate cu același amestec de solvenți (*S3* și *S5*) evoluția vâscozității în timp are o tendință similară, diferența principală fiind dată de valoarea inițială a vâscozității, influențată în mod direct de concentrația polimerului. Creșterea rapidă a vâscozității soluției *S3* a fost atribuită concentrației mai mari de acetonă, fiind un compus cu volatilitate mai ridicată decât DMAc. Amestecul de solvenți acetonă:DMSO a fost considerat cel mai stabil, întrucât la expuneri prelungite la atmosferă, valoarea vâscozității nu suferă modificări substanțiale. Valoarea inițială a vâscozității a fost considerată un parametru de referință, întrucât în cazul tehnicilor de electrofilare și centrifilare, picăturile sunt expuse pentru timpi reduși (de ordinul secundelor) la aer, până să se transforme în filamente.

Influența umidității asupra morfologiei plaselor electrofilate

a. Acetat de celuloză

Procesul de electrofilare a fost testat pentru umidități relative cuprinse între (25 – 75)%. Pentru toate soluțiile studiate, indiferent de solventul sau concentrația de polimer utilizate, cele mai bune rezultate au fost obținute la valori crescute ale umidității, observate prin densitatea crescută de fibre rezultată și gradul ridicat de uniformitate a acestora. Diametrele fibrelor rezultate, în funcție de soluții și umiditate, sunt prezentate în **Figura 6.2**.

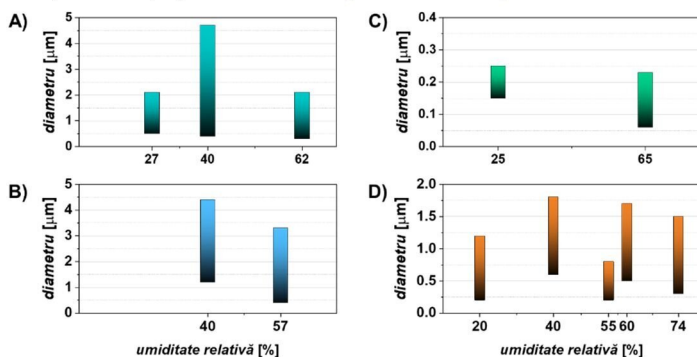


Figura 6.2. Diametrul fibrelor rezultate prin electrofilarea la diferite valori ale umidității relative pentru A) *S1*, B) *S2*, C) *S3* și D) *S4*.

Morfologii diferite ale fibrelor au fost identificate în funcție de solventul folosit și umiditatea de lucru din incintă, **Figura 6.3**. Plasele create din soluții cu amestec de acetonă și apă (*S1* și *S2*), au formă de panglică, spre deosebire de cele din acetonă:DMAc (*S3* și *S4*), care au o formă cilindrică regulată. În cazul soluției *S3*, au fost identificate aglomerări eliptice de polimer datorate umidității scăzute, morfologie definită în literatură „fibre cu mărgelile” (*beads on fibers*). Influența vâscozității a putut fi observată analizând fibrele produse din soluțiile *S3* și *S4*. În cazul soluției *S4*, care are o vâscozitate mai ridicată, dată de concentrația mai mare de polimer, fibrele au fost alungite uniforme în câmpul electric, având o suprafață netedă. Din soluția *S3*, indiferent de umiditatea de lucru din cadrul incintei, plasele au fost generate cu defecte.

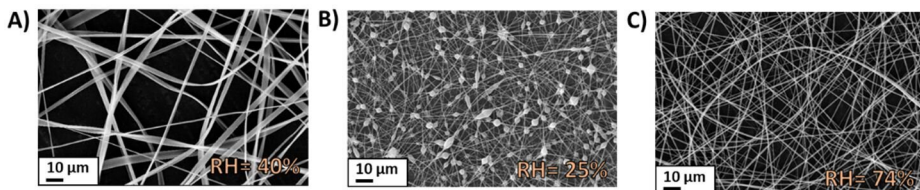


Figura 6.3. Fibre produse din diferite soluții prezentând morfologii diferite: **A)** panglici (*S2*), **B)** „fibre cu mărgel” (*S3*), **C)** fibre cilindrice (*S4*).

b. Poli(metacrilat de metil)

În cazul fibrelor electrofilate din PMMA, a fost evaluată influența parametrilor de mediu asupra eficienței procesului. Au fost obținute diferite probe, pentru care eficiența procesului a fost cuantificată prin densitatea de fibre obținută, timpul de electrofilare fiind același pentru toate probele. Densitatea de fibre a fost cuantificată prin analiza transmitanței optice a plaselor rezultate.

S-a observat experimental că în cazul soluțiilor de PMMA, intervalele de temperatură și umiditate în care plasele pot fi fabricate sunt mult mai înguste. O creștere de 8 procente în cazul umidității relative, conduce la o scădere drastică a eficienței de fabricare și colectare a plaselor **Figura 6.4 C**). Condițiile optime de temperatură și umiditate relativă au fost identificate a fi 21-22 °C, respectiv 20-25 %, acestea determinând o eficiență ridicată a procesului și fibre cu structură uniformă, lipsită de defecte, **Figura 6.4 A), B)**.

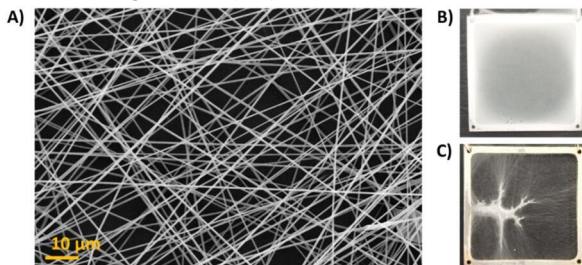


Figura 6.4. **A)** Morfologia fibrelor electrofilate de PMMA în condițiile de temperatură și umiditate relativă considerate optime (22 °C, respectiv 25 %) analizată prin microscopie electronică de baleiaj. Imagini ale plaselor de PMMA fabricate la temperatura de 22 °C, în condiții de umiditate relativă de **B)** 30% și **C)** 38%.

Analiza porozității

Soluțiile de CA au fost supuse electrofilării continue cu scopul de a fabrica straturi poroase funcționale cu rol absorbant. Grosimea și porozitatea de suprafață a straturilor depuse a fost aproximată din imaginile de microscopie electronică, iar ulterior au fost comparate cu caracteristicile hârtiei de filtru, **Figura 6.5**. Porozitatea de suprafață a fost determinată ca fiind raportul dintre aria zonelor negre (porii) și aria totală a imaginii analizate în format binar, **Figura 6.5 A2)-B2)**.

Similar rezultatelor anterioare, o influență mare asupra procesului a avut-o volatilitatea solventului. Concentrația ridicată de acetonă a soluției *S4* a determinat un randament redus de colectare, stratul depus având o grosime de 45 µm după 30 de minute de colectare. În cazul soluției *S5*, stratul depus după 30 de minute a atins o grosime de 155 µm, valoare apropiată grosimii hârtiei de filtru. S-a concluzionat astfel că se pot atinge densități ridicate de fibre prin electrofilare, iar grosimea stratului depus poate fi similară hârtiei de filtru. Totuși, diametrul fibrelor electrofilate

este mult mai mic decât al fibrelor de celuloză din hârtie, iar porozitatea mult mai ridicată, fapt ce va determina comportamente diferite ale unui fluid pe cele două tipuri de substraturi.

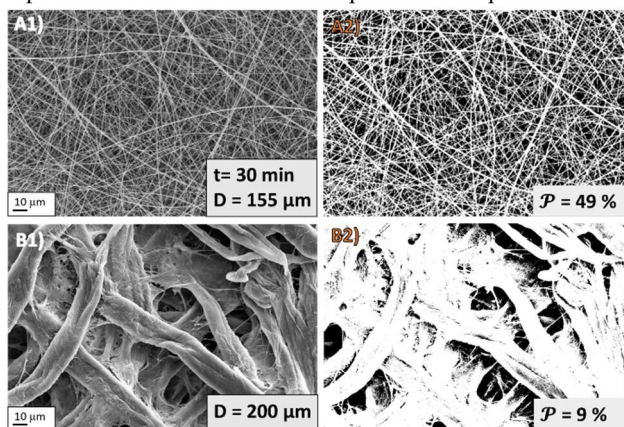


Figura 6.5 Comparație morfologică a **A1)** plaselor electrofilate din soluția *S5* și **B1)** hârtia de filtru. **A2)-B2)** Reprezentare în format binar a imaginilor de microscopie electronică, împreună cu porozitățile de suprafață evaluate numeric.

Analiza hidrofilicității

Pe suprafața plaselor din PMMA au fost depuse picături cu volum de 20 μ l dintr-o soluție de 500 μ M MB. Au fost investigate atât plase de PMMA în stare nemodificată, **Figura 6.6 A)**, cât și după transferul termic pe folii de polietilen tereftalat (PET), **Figura 6.6 C)**. Plasele din PMMA au fost alese în cadrul acestui studiu datorită rezistenței mecanice superioare.

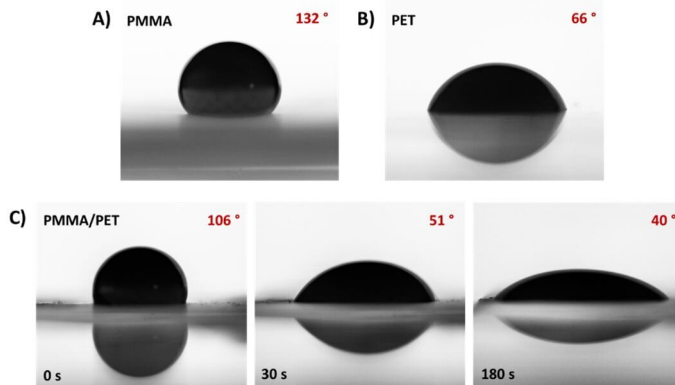


Figura 6.6 Unghiuri de contact măsurate pentru picături de 20 μ l 500 μ M MB depuse pe **A)** plase de PMMA nemodificate, **B)** folie de PET, **C)** ansamblul PMMA/PET vizualizat la diferite perioade de timp

S-a observat un caracter puternic hidrofob al plaselor fabricate, însă integrarea lor cu un substrat hidrofil, a determinat un comportament tranzitoriu. Pentru intervalul de timp investigat (3 minute), nu au fost observate modificări considerabile ale interfețelor picăturilor plasate pe PMMA sau PET. În cazul ansamblului PMMA/PET, au fost observate modificări rapide ale

interfeței, aceasta difuzând pe suprafața substratului. Acest comportament poate fi atribuit de asemenea, unei mișcări laminare a fluidului la interfața dintre cele două substraturi, întrucât între acestea nu este prezent un mediator chimic cu rol adeziv. S-a concluzionat astfel că integrarea plaselor cu un substrat cu proprietăți hidrofile, va determina tinderea întregului ansamblu către hidrofilicitate.

Influența turației asupra morfologiei plaselor centrifilate

Volatilitatea solvenților folosiți a avut un efect pronunțat și în cazul procesului de centrifilare. Astfel, din soluțiile *S1* – *S4* fibrele nu au putut fi produse, întrucât polymerul se solidifică la vârful acului înainte ca acestea să poată fi alungite sub acțiunea forței centrifuge. Plasele polimerice au putut fi centrifilate din soluțiile *S5* și *S6*, iar rezultatele obținute sub influența turației sunt centralizate în **Figura 6.7**.

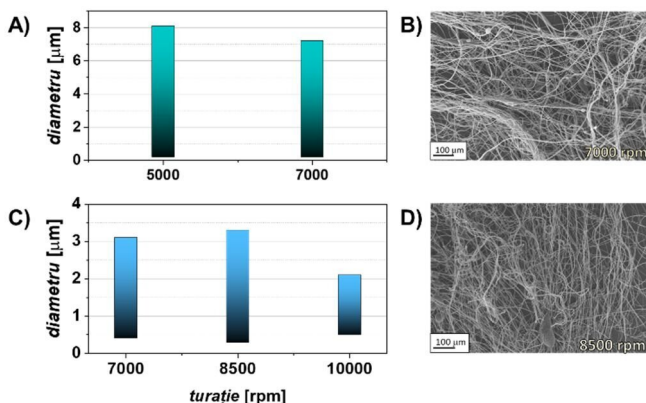


Figura 6.7. Diametrul și morfologia fibrelor obținute prin centrifilare pentru soluțiile A), B) *S5* și C), D) *S6*.

Plasele produse prin centrifilare au densități ridicate, însă gradul de ordonare este considerabil mai mic decât pentru cele electrofilate, iar structura generală a materialului depus este neomogenă și neizotropă. Pentru soluția *S5*, defectele caracterizate prin aglomerări sferice de polimer au apărut la orice valoare a turației, o valoare optimă nefiind astfel găsită. În cazul soluției *S6*, a putut fi găsit un interval mai larg în care plasele să se formeze, fiind observate o uniformitate a fibrelor și un grad de ordonare mai ridicat. Valoarea optimă a turației a fost considerată 8500 rpm, întrucât apariția defectelor de-a lungul fibrelor a fost minimă.

Diferențele rezultatelor dintre cele două soluții pot fi explicate luând în considerare vâscozitatea obținută anterior pentru acestea (2.4 Pa s pentru *S5* și 0.9 Pa s pentru *S6*). O soluție cu vâscozitate mai mică, va acționa cu o forță mai mică de sens opus forței centrifuge, putând fi mai uniform alungită, iar aglomerările de polimer având o tendință mai mică să se formeze.

Evaluarea caracteristicilor electrice și electrochimice

Pentru analiza caracteristicilor electrice și electrochimice, au fost fabricate plase electrofilate din PMMA cu densități diferite, iar transmitanța plaselor rezultate a fost evaluată spectrofotometric, în domeniul vizibil. Valoarea de referință pentru realizarea comparației între plase a fost aleasă banda spectrală de 550 nm. Ulterior, pe suprafața plaselor a fost depus un strat de aur de 100 nm, iar ulterior au fost transferate termic pe folii de PET, rezultând astfel un

ansamblu Au/PMMA/PET. Electrozii flexibili astfel formați au fost supuși măsurătorilor de rezistivitate, în două și în patru puncte, **Figura 6.8**, precum și măsurătorilor electrochimice în configurație clasică, în prezența de $K_4[Fe(CN)_6]$, **Figura 6.9**, utilizând un electrod de referință din Ag/AgCl și un electrod auxiliar din Pt. Evaluarea caracteristicilor plaselor a fost efectuată prin analiza variației densității de curent, înregistrată la viteza de baleiaj de 25 mV s^{-1} .

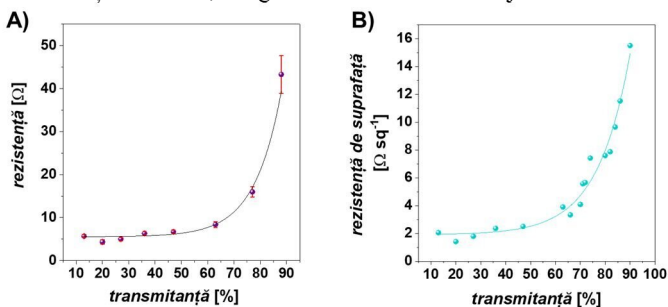


Figura 6.8. Variația rezistenței electrice măsurată în **A)** două și în **B)** patru puncte în funcție de transmitanța plaselor.

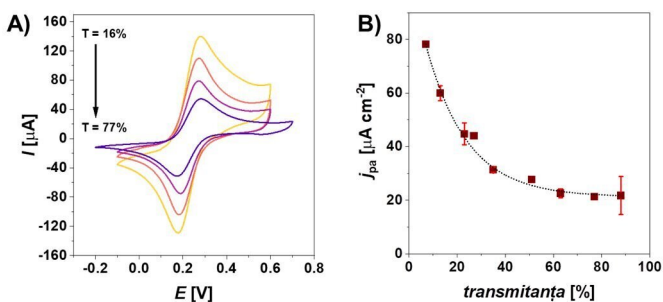


Figura 6.9. **A)** Voltamograme ciclice înregistrate cu electrozii Au/PMMA/PET, realizate în prezență de $5 \text{ mM } K_4[Fe(CN)_6]$, în tampon fosfat (pH 7), la viteza de baleiaj de 25 mV s^{-1} . **B)** Variația curentului de *peak* anodic în funcție de transmitanța plaselor.

Măsurătorile electrice au arătat o variație minimă a rezistenței pentru plasele având transmitanța situată în intervalul (10-50)%, urmată de o creștere exponențială. În cazul măsurătorilor electrochimice efectul este mai profund accentuat, observându-se o reducere de 50% în densitatea de curent, pentru o variație de 20% a transmitanței. S-a concluzionat astfel că plasele electrofilate viabile pentru a deveni electrozi flexibili sunt cele ale căror valori ale transmitanței se încadrează între (10-20)%, caz în care transferul de sarcină electrică la interfața electrod-fluid are un randament ridicat.

Capitolul 7. Aplicații

Dispozitivele electrochimice portabile, proiectate pentru aplicații senzorialice prezintă avantajul de a putea fi integrate cu circuite electronice pentru efectuarea măsurătorilor și transmiterea datelor, alimentarea acestor sisteme integrate putând fi realizată cu acumulatori de tensiune mică (1.5 V) [9]. În acest mod pot fi dezvoltate sisteme de monitorizare continuă a calității apelor, atmosferei sau a stării de sănătate, cu un consum energetic redus. În cazul aplicațiilor de natură industrială sau ecologică exemplele cuprind ioni ale metalelor grele (Cd(II), Pb(II) [45]), pesticide (organofosforice [46], carbamați [47]) sau compuși cu caracter toxic (fenoli [48]). În cazul aplicațiilor biologice, prin tehnici electrochimice pot fi detectați ioni, molecule mici, proteine și acizi nucleici din fluidele corporale [49].

În acest capitol au fost implementate proceduri de fabricare a unei celule electrochimice portabile bazată pe materiale cu structură poroasă, având un substrat de hârtie și electrozi fibrilari din plase electrofilate din PMMA. Studiul s-a concentrat pe identificarea configurației optime a celulei electrochimice, în privința stabilității și reproductibilității. În final, celula electrochimică a fost evaluată pentru detecția peroxidului de hidrogen, compus chimic de interes industrial și biologic, a glucozei și acizilor nucleici, molecule ce pot fi folosite pentru monitorizarea continuă a bolilor de lungă durată sau cu caracter pandemic.

Fabricarea și caracterizarea dispozitivelor electrochimice cu substrat poros

Pe suprafața plaselor polimerice au fost depuse straturi de Au, Ag, Pt și Pd, care vor reprezenta interfața de contact dintre electrozi și fluidul ce difuzează prin mediul poros al hârtiei. Morfologia straturilor depuse a fost investigată prin microscopie electronică de baleiaj, **Figura 7.1 A1)-(D1)**. Pentru a caracteriza suprafața stratului depus, a fost dezvoltat un algoritm de procesare a imaginii, realizând astfel identificarea cristalelor singulare și cuantificând suprafața acestora, **Figura 7.1 A2)-(D2)**. Influența straturilor metalice depuse asupra hidrofobității plaselor a fost investigată prin măsurători ale unghiului de contact, efectuate conform procedurii descrise în capitolul anterior.

În cazul metalizării cu Au și Ag, s-a observat o reducere a unghiului de contact măsurat anterior pentru plasele nemodificate (132 °). De asemenea, au fost observate similarități între cele două metale atât în privința morfologiei stratului, cât și a valorii unghiului de contact. Similarități au fost observate și în cazul metalizării cu Pt și Pd, pentru care caracterul hidrofob a fost ușor accentuat. În cazul platinei, fibrele au fost observate ca fiind acoperite cu un strat principal cu granulație scăzută, pe deasupra căruia s-au format cristale singulare. Depunerea paladiului a dus la formarea unui strat cu granulație scăzută și o distribuție mare de particule cu arii de aproximativ 100 nm. Corelând aceste rezultate se poate considera că granulația stratului metalic depus va determina comportamente diferite la interfața de contact cu un fluid, influențând fenomenele de alunecare sau aderență a fluidului la perete.

Fabricarea celulei electrochimice a presupus integrarea plaselor polimerice metalizate cu hârtia. Procedura a fost realizată prin punerea în contact a celor două suprafețe și realizarea tratamentului termic. Investigațiile microscopice au arătat că structura plaselor rămâne intactă după transferul termic pe hârtie, nefiind observate discontinuități ale fibrelor sau ale stratului metalic, concluzionând astfel că metoda de transfer nu afectează conductivitatea acestora, **Figura 7.2**. De asemenea, structura poroasă a hârtiei este neafectată de plasele depuse pe suprafața sa, considerându-se astfel că difuzia fluidului prin substratul poros nu va fi influențată de electrozii formați pe suprafața acestuia.

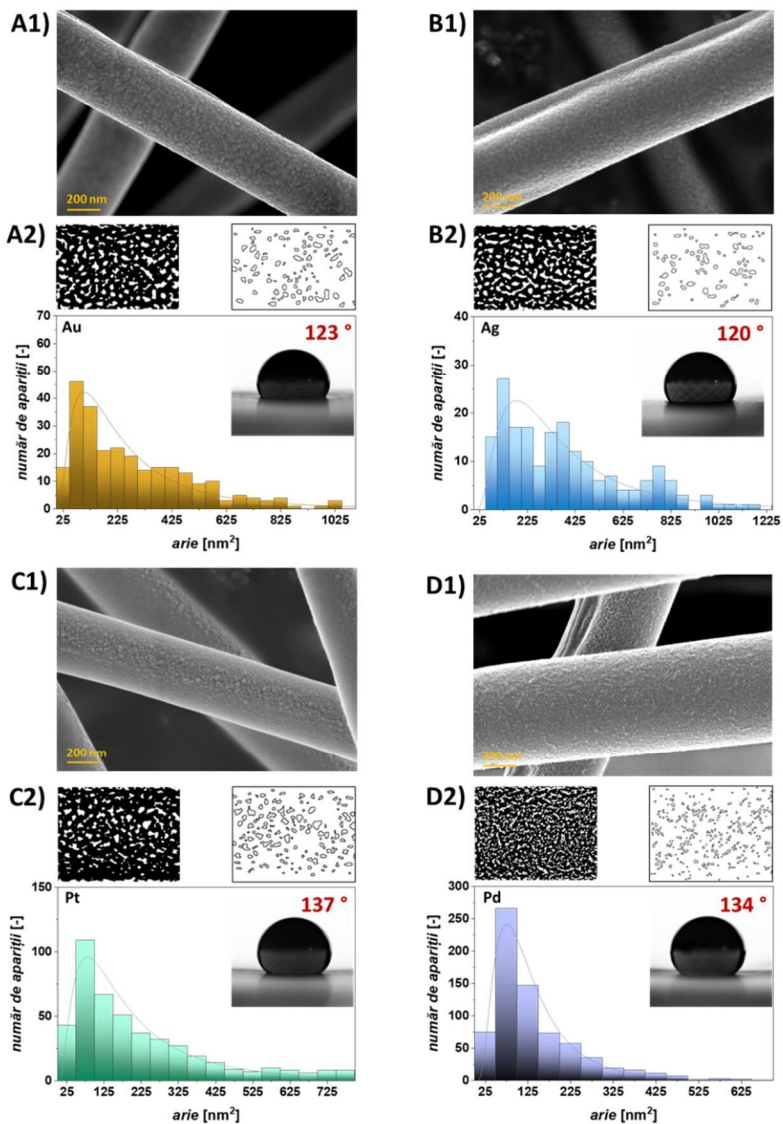


Figura 7.1 Imagini realizate prin microscopie electronică de baleiaj pentru fibre din PMMA metalizate cu **A1)** aur, **B1)** argint, **C1)** platină, **D1)** paladiu.

A2)-D2) Reprezentarea imaginilor în format binar, împreună cu cristalele identificate și distribuția ariei acestora. Inserții: Vizualizări ale unghiului de contact dintre picături de 20 μ l 500 μ M MB și plasele din PMMA metalizate.

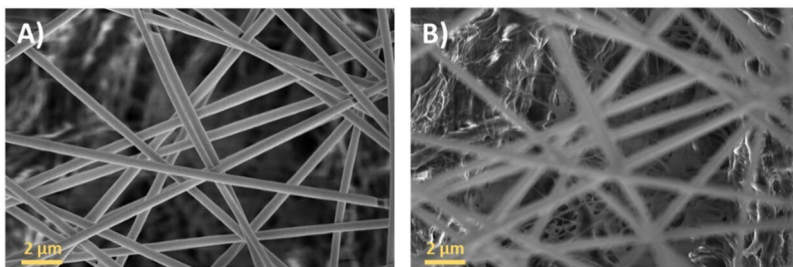


Figura 7.2 Ansamblul hârtie-plase polimerice cu focalizare pe **A)** plasele polimerice, **B)** hârtia cromatografică.

În scopul obținerii unei configurații optime pentru un senzor electrochimic, dar și pentru a înțelege comportamentul speciilor electroactive la interfața electrod-hârtie, au fost dezvoltate multiple arhitecturi cu grad de complexitate incremental. Au fost create patru configurații de celule electrochimice, realizate în arhitectură de doi sau trei electrozi, **Figura 7.3**. Dintre acestea, una a implicat realizarea dispozitivului fără canal fluidic, iar trei au fost realizate cu canal fluidic imprimat 3D. Caracterizarea electrochimică acestora a fost realizată în prezența sondelor redox, $K_4[Fe(CN)_6]$ și MB. Pentru a putea realiza mulți electrozi pe suprafața unei singure plase polimerice, au fost fabricate măști imprimate 3D, cu ajutorul cărora a putut fi realizată metalizarea selectivă. În final au fost fabricate suporturi imprimate 3D, prevăzute cu plăcuțe de Pt sau Cu, pentru realizarea conexiunii cu dispozitivul de măsură (potențiostatul).

Dintre acestea, optimă a fost considerată *Configurația IV*, pentru care s-a observat o influență redusă a curenților non-Faradaici, concomitent cu o definiție clară a *peak*-urilor de curent anodic și catodic, specifice reacțiilor de transfer de sarcină prin oxidarea, respectiv reducerea speciilor chimice investigate. În alegerea geometriei electrozilor, s-a avut în vedere fabricarea acestora cu frontiere lipsite de colțuri, care ar putea determina formarea locală a unor densități mari de curent și implicit neuniformități în distribuția de sarcină la suprafața electrozilor. Pe fața superioară a hârtiei au fost amplasați electrodul de lucru și referința, iar pe fața inferioară electrodul auxiliar. *Configurația IV* a fost studiată atât prin fabricarea tuturor celor trei electrozi din Au, precum și prin utilizarea Ag pentru referință sau a Pt și Pd pentru electrodul de lucru.

Comportamentul celulei electrochimice dezvoltată în *Configurația IV*, a fost ulterior investigat prin voltametrie ciclică în 0.1M H_2SO_4 , pentru determinarea limitelor de potențial, volumului critic de soluție și influenței vitezelor de baleiaj asupra intensității curentului, **Figura 7.4**. Caracterizarea a fost efectuată în intervalul de potențial [-0.75; +1.40] V (vs. Au), unde au fost identificate patru procese distincte. Componenta anodică a voltamogramei prezintă *peak*-ul specific formării de oxizi/hidroxizi la suprafața electrodului la potențiale mai mari de +0.75 V fiind limitată de reacția de hidroliză a apei la potențiale mai mari de +1.25 V. Componenta catodică prezintă *peak*-ul corespunzător reducerii oxizilor/hidroxizilor în intervalul [+0.6; +0.25] V și reacția de evoluție a hidrogenului pentru potențiale sub -0.50 V. Intervalul optim de potențial a fost determinat ca fiind [-0.40; +1.40] V.

S-a observat o creștere a intensității curentului cu volumul, până la valoarea de 25 μ l, ulterior rămânând constant, valoare considerată astfel minim necesară pentru funcționarea corectă a dispozitivului. Însă, pentru a contrabalansa efectul evaporării, volumul optim măsurătorilor a fost considerat 40 μ l. Varierea vitezelor de baleiaj, nu aduce schimbări drastice asupra comportamentului electrochimic, procesele de oxidare și reducere fiind clar definite, iar influența curentului non-Faradaic minimă.

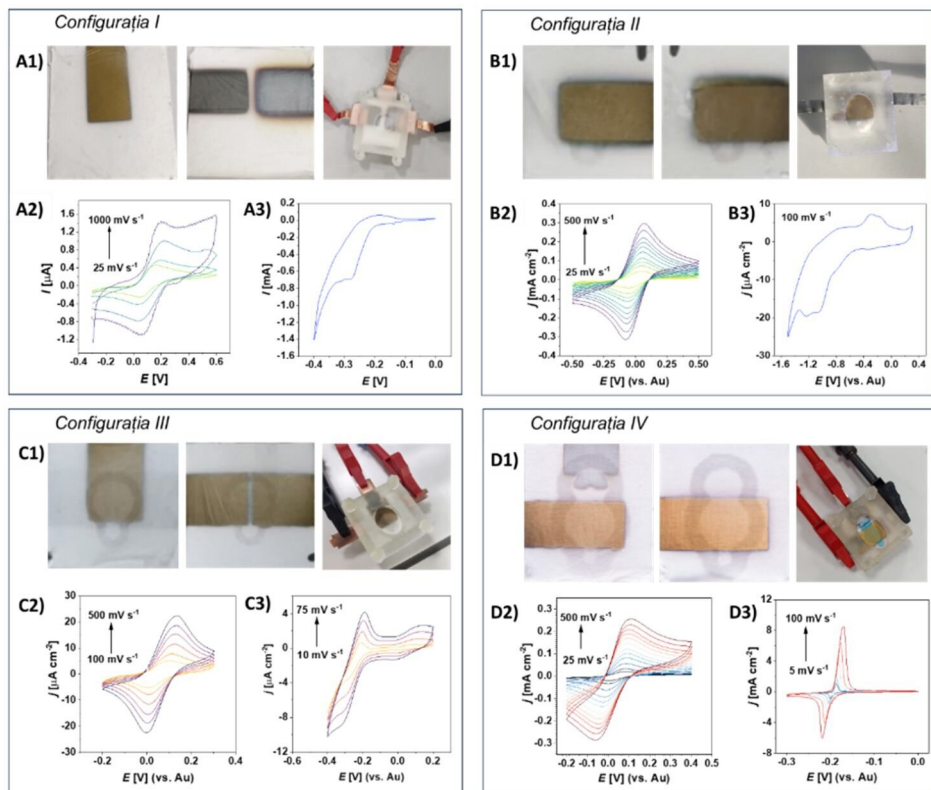


Figura 7.3. Arhitecturi de celule electrochimice formate din electrozi dispuși pe fiecare față a hârtiei, **A1)** fără canal fluidic și **B1) – D1)** cu canal imprimat 3D. Caracterizări electrochimice realizate prin voltametrie ciclică în tampon fosfat (pH 7.2) în prezența de **A2), B2), C2), D2)** 2 mM $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$ și **A3), B3) C3), D3)** 10 mM MB.

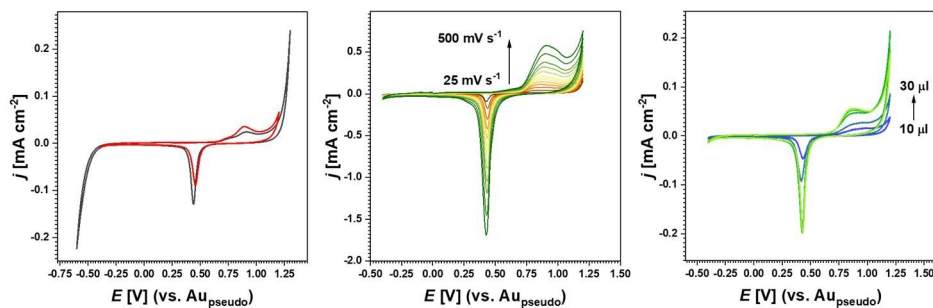


Figura 7.4. Voltamograme ciclice realizate în 0.1 M H_2SO_4 pentru determinarea: **A)** limitelor de potențial, **B)** influenței vitezei de baleiaj asupra curentului, **C)** volumului optim de soluție.

În cazul folosirii platinei sau paladiului pentru electrodul de lucru, a fost necesară introducerea dispozitivului în flux controlat de azot, în absența acestuia *peak*-urile specifice reacțiilor redox neputând fi identificate, **Figura 7.5**. Întrucât morfologia stratului depus are o granulație redusă pentru cele două metale, iar straturile au un caracter puternic hidrofob, o posibilă cauză a acestui comportament a fost considerată a fi adsorbția oxigenului molecular din atmosfera ambientală pe suprafața electrozilor, influențând aderența fluidului la perete, pentru interfața electrod-lichid. Întrucât în cazul aurului acest fenomen nu a fost observat, iar dispozitivul este proiectat cu scopul de a putea fi utilizat în afara unui mediu controlat, s-a concluzionat că folosirea aurului pentru electrodul de lucru determină gradul de stabilitate dorit.

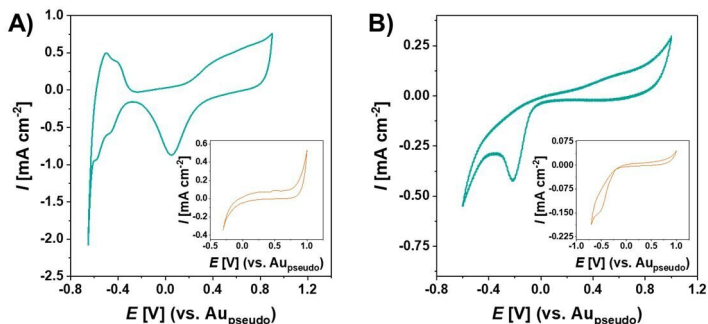


Figura 7.5 Voltamograme ciclice realizate în mediu acid pentru celula electrochimică fabricată cu electrod de lucru din plase polimerice metalizate cu **A)** Pt (în H_2SO_4 pH 1.0) și **B)** Pd (în tampon acetat pH 4.5), la viteza de baleiaj de 100 mV s^{-1} , sub flux constant de N_2 . Inserții: Voltamograme realizate în atmosferă ambientală, fără flux de N_2 .

În final, dispozitivul a fost caracterizat prin spectroscopie de impedanță electrochimică în tampon fosfat, pentru determinarea circuitului echivalent și a stabilității sistemului în timp. Stabilitatea sistemului a fost analizată în circuit deschis, pentru patru valori ale frecvenței (1; 10; 100; 1000) Hz, **Figura 7.6**.

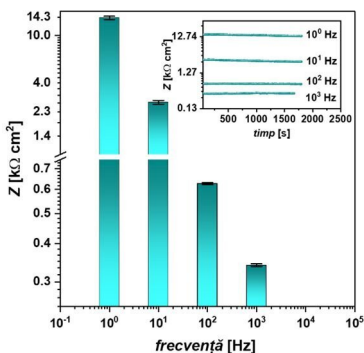
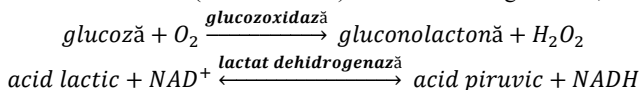


Figura 7.6. Evoluția în timp a impedanței totale a sistemului evaluată în circuit deschis pentru patru valori ale frecvenței, (1; 10; 100; 1000) Hz.

S-a observat că valoarea impedanței totale a rămas constantă pentru măsurători efectuate timp de 1600 s. Acest lucru demonstrează posibilitatea de a efectua detecții impedimetrice și certitudinea că orice modificare a impedanței este un rezultat al interacțiunii cu analiți injectați ulterior în celula electrochimică.

Senzor pentru detecția și cuantificarea unor analiți prezenți în transpirație

În acest subcapitol a fost dezvoltat un biosenzor cu substrat de hârtie și electrozi formați din plase polimerice electrofilate, conform *Configurației IV* (prezentată anterior), pentru monitorizarea analiților din fluidele corporale, fiind o metodă prin care se poate oferi un profil al parametrilor legați de starea fiziologică a unui organism în timp real [50]. Concentrațiile moleculelor precum glucoză, acid lactic sau acid uric în fluide biologice (sânge, transpirație, urină, lacrimi) sunt direct legate de procesele care au loc în corpul uman, iar valorile acestora pot oferi informații despre starea de sănătate a unui individ [51]. Abordarea generală în dezvoltarea biosenzorilor presupune utilizarea enzimelor specifice moleculelor de interes drept catalizatori și detectarea produșilor de reacție, precum H_2O_2 în cazul oxidazelor, sau a co-enzimelor, precum nicotinamidă adenină dinucleotidă ($NADH/NAD^+$) în cazul dehidrogenazelor, conform reacțiilor:



Într-o primă etapă a fost analizată funcționalitatea senzorilor pentru detecția și cuantificarea amperometrică a peroxidului de hidrogen (H_2O_2) și nicotinamidei adenină dinucleotidă ($NADH$). Măsurătorile au fost realizate atât la potențiale pozitive, cât și negative, **Figura 7.7**, în electrolit neutru și acid. Variația curentului este reprezentată de o treaptă pozitivă sau negativă în funcție de potențialul aplicat, care induce reacții de oxidare, respectiv reducere a H_2O_2 . Curbele de calibrare a senzorului, respectiv corelația dintre variația curentului și concentrația de analit, s-au demonstrat a fi funcții liniare descrise de ecuația $\Delta j = a + b \cdot [\text{analit}]$. Sensibilitatea senzorului a fost determinată ca fiind panta dreptei de interpolare (b). Limita de detecție (LOD – *Limit of detection*) a fost evaluată ca fiind $LOD = 3 SD/b$, unde SD reprezintă abaterea pătratică medie a pantei. Limita de cuantificare (LOQ – *Limit of quantification*) a fost determinată ca fiind $LOQ = 10 SD/b$. Pentru fiecare măsurătoare au fost reprezentate curbele de calibrare, iar sensibilitățile, limitele de detecție și domeniile de linearitate se regăsesc în **Tabelul 7.1**.

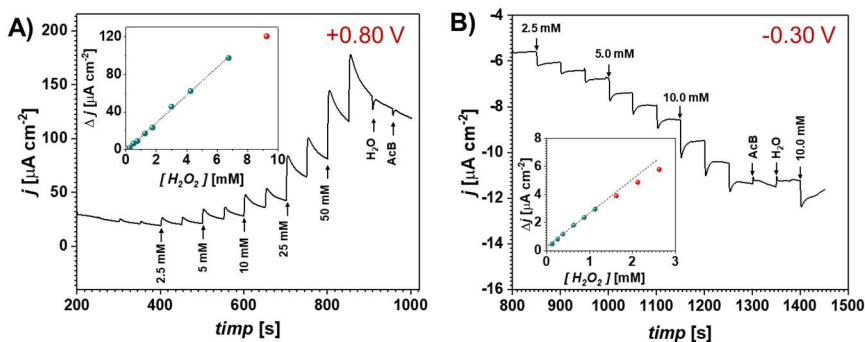


Figura 7.7. Măsurători amperometrice realizate pentru adii succesive de H_2O_2 în tampon acetat (pH 4.3) la potențial **A)** pozitiv și **B)** negativ. Inserții: curbele de calibrare.

Ulterior, au fost dezvoltați senzori portabili care au fost testați pentru detecția glucozei, atât în soluții electrolitice tampon, cât și în transpirație artificială, **Figura 7.8**. În acest scop, anterior măsurătorilor, în canalul microfluidic a fost imobilizată enzima glucozoxidază (GOx), împreună cu albumină din ser bovin fetal, pentru a spori stabilitatea enzimei. Potențialul de lucru pentru efectuarea măsurătorilor amperometrice de determinare a glucozei a fost ales în conformitate cu rezultatele obținute prin voltametrie ciclică, **Figura 7.8 A)**. Astfel, detecția glucozei a fost

efectuată în domeniul de potențial în care a fost identificată o creștere a curentului în prezență de GOx și glucoză, dar în afara regiunii în care sunt prezente și alte reacții (precum intervalul de potențial specific formării de oxizi).

Tabelul 7.1. Sensibilitatea, limita de detecție și domeniul de linearitate, calculate pentru detecția H₂O₂ și NADH.

Analit	pH	E_{app} (V)	Sensibilitate ($\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$)	LOD (μM)	Domeniu de linearitate
H ₂ O ₂	4.3	+ 0.8	14.8	270	sub 6.75 mM
		- 0.3	2.5	59	sub 1.2 mM
	7.2	+ 0.5	0.1	821	< 40 mM >
		- 0.5	6.9	1220	sub 21 mM
NADH	7.2	+ 0.8	12.8	83	sub 1.25 mM

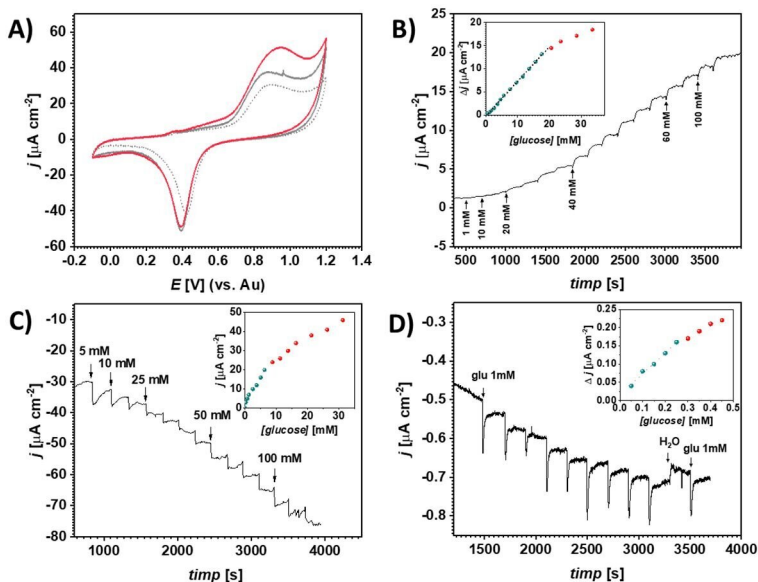


Figura 7.8. A) Voltamogramă ciclică realizată în tampon fosfat în absență (curba punctată) și în prezență de glucoză (curba neagră) și GOx (curba roșie). Măsurători amperometrice realizate cu adiiții de glucoză în: B) tampon fosfat, $E_{app} = +0.4 \text{ V}$ (vs. Au), C) tampon acetat, $E_{app} = -0.4 \text{ V}$ (vs. Au), D) transpirație artificială (pH 5.8), $E_{app} = -0.2 \text{ V}$ (vs. Ag). Inserții: curbe de calibrare.

Detecția de glucoză a fost inițial investigată în tampon fosfat pH 7.0, la un potențial aplicat $E_{app} = +0.40 \text{ V}$, răspunsul biosenzorului fiind sub forma de trepte pozitive de curent datorate reacțiilor de oxidare a H₂O₂, **Figura 7.8 B**). În aceste condiții s-a observat o limită de detecție de 0.73 mM, **Tabelul 7.2**, valoare relevantă pentru măsurători de glucoză în medii biologice. Cu toate acestea, este de preferat ca detecția de glucoză să fie efectuată la valori de potențial negative, pentru evitarea interferențelor altor compuși, precum acidul uric sau dopamină, ce pot suferi reacții de oxidare la valori de potențial similare celor pentru detecția de H₂O₂. Astfel, detecția de glucoză a fost investigată în tampon acetat, la un potențial aplicat $E_{app} = -0.40 \text{ V}$, răspunsul biosenzorului fiind

sub forma de trepte negative de curent datorat reacțiilor de reducere ale H₂O₂, **Figura 7.8 C**). În aceste condiții a fost observată o limită de detecție de 1.00 mM.

Tabelul 7.2. Sensibilitatea, limita de detecție și domeniul de linearitate, calculate pentru detecția glucozei.

Electrolit	E _{app} (V)	Sensibilitate ($\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$)	LOD (μM)	Domeniu de linearitate
<i>Tampon fosfat (pH 7)</i>	+ 0.4	0.74	730	sub 17 mM
<i>Tampon acetat (pH 4.3)</i>	- 0.4	2.85	1000	sub 6.25 mM
<i>Transpirație artificială (pH 5.8)</i>	- 0.2	0.58	25	sub 0.25 mM

Determinări similare au fost efectuate și în transpirație artificială, **Figura 7.8 D**), pentru simularea funcționalității biosenzorului în medii cât mai apropiate de cele reale. În acest caz, limita de detecție înregistrată este sub valorile normale ale glucozei în transpirație umană (0.06–0.2 mM), **Tabelul 7.2**, ceea ce demonstrează aplicabilitatea senzorului pentru sisteme de monitorizare continuă în transpirație.

Senzor pentru detecția și cuantificarea acizilor nucleici

Pentru detecția acizilor nucleici, senzorul a fost fabricat în *Configurația IV* și au fost abordate două strategii. Prima strategie a implicat detecția voltametrică în prezență de MB, întrucât acesta are proprietatea de a interacționa cu acizii nucleici atât sub acțiunea forțelor electrostatice, cât și prin intercalare între perechile de baze azotate (efect predominant în cazul acizilor nucleici de catenă dublă). A doua strategie de detecție a implicat efectuarea măsurătorilor impedimetrice în absența oricărui *marker*. Datorită caracterului dielectric al acizilor nucleici, prezența acestora într-un sistem electrochimic va determina modificări asupra capacității, ce pot fi evaluate prin tehnica spectroscopiei de impedanță electrochimică, analizând modificările componente impedanței.

Întrucât detecția voltametrică depinde de interacțiunea acizilor nucleici cu MB, într-o primă etapă a fost studiată interacțiunea moleculară în substratul poros prin investigații optice și spectroscopice. Vizualizările realizate asupra interacțiunii celor doi compuși pe hârtie cromatografică, **Figura 7.9 A**), au arătat pe de o parte o distribuție uniformă a MB în zona de analiză, chiar și după adăugarea succesivă de solvent (H₂O), dar și modificări ale intensității culorii după adăugarea succesivă de acizi nucleici dublu-catenari (dsDNA). Aceste modificări sunt dependente atât de concentrația acizilor nucleici cât și de timpul de interacțiune. Rezultatele obținute pe substratul de hârtie au fost comparate cu cele obținute pe o lamelă de sticlă, **Figura 7.9 B**), substrat folosit pentru control. S-a observat că fenomenul se produce în mod similar pe ambele substraturi, demonstrând astfel că interacțiunea moleculară poate avea loc în cadrul matricei poroase, nefiind identificată o influență a substratului de hârtie asupra reacției dintre cei doi compuși investigați. Prin analiza microscopică a probelor uscate pe lamelă, **Figura 7.10**, a putut fi identificată prezența unor structuri fibrilare, a căror densitate este direct proporțională cu concentrația de acizi nucleici adăugați. Aceste structuri fibrilare nu au fost identificate în cazul probei de MB pur nemodificat, indicând astfel că formarea lor este un rezultat al agregării MB pe catena acizilor nucleici.

Măsurătorile de spectroscopie Raman, **Figura 7.11 B**), au fost efectuate pe hârtie cromatografică înainte și după adăugarea de MB, în absență și în prezență de dsDNA. În acest caz, s-a observat pe de o parte o deplasare a benzilor de la 1400 cm⁻¹ și 1628 cm⁻¹ către lungimi de undă mai mari, dar și apariția unei noi benzi Raman la aprox. 1580 cm⁻¹. Este de menționat că banda obținută la 1400 cm⁻¹ corespunde vibrațiilor de alungire a legăturilor moleculare (C₉-N₁₀), (C₃-N₂) și (C-N), în timp ce banda de la 1628 cm⁻¹ corespunde vibrațiilor de alungire a structurii

aromate (C-C)/(C-N) [52]. Acest lucru demonstrează o schimbare a modului de vibrație observată atât pentru structura aromatică, cât și în capetele catenei moleculei de MB și este corelată cu intercalarea întregii structuri în cadrul acizilor nucleici. De asemenea, nu au fost observate dispariții ale benzilor, concluzionând astfel că structura catenei de MB rămâne intactă după interacțiunea cu acizii nucleici.

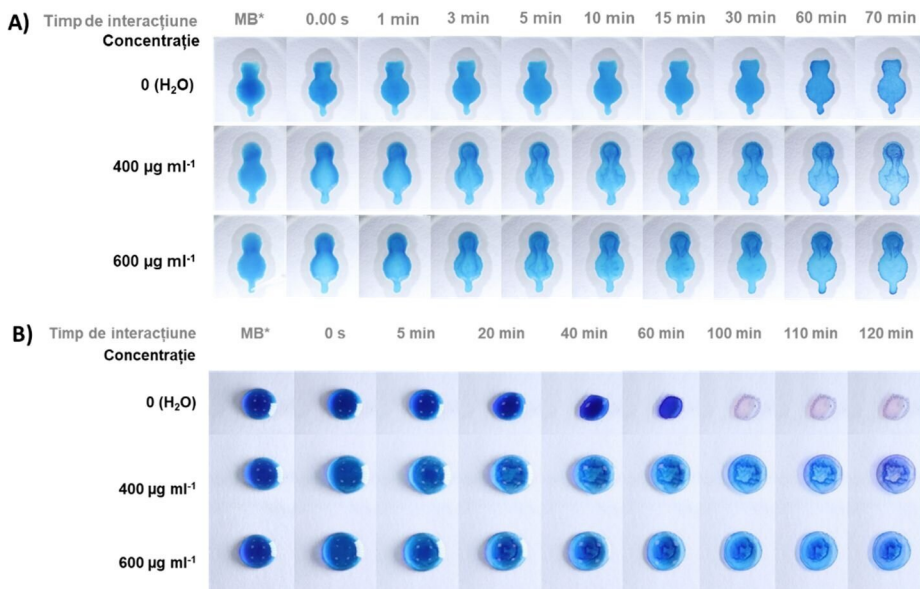


Figura 7.9. Înregistrări ale interacțiunii dintre 1 mM MB și dsDNA la diferite concentrații, **A)** în substratul poros al hârtiei și **B)** pe lamelă de sticlă. MB* reprezintă vizualizarea distribuției de albastru de metilen înaintea oricărei adății.

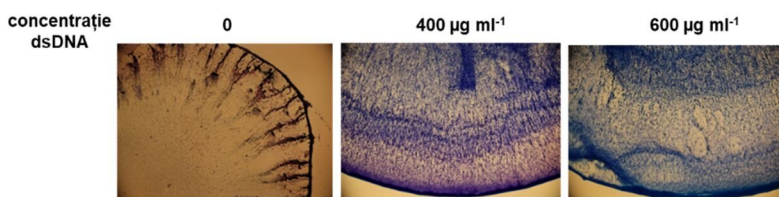


Figura 7.10. Imagini de microscopie optică realizată pentru picături uscate de MB pe lamelă de sticlă în absența și în prezența dsDNA.

Măsurătorile de spectroscopie Raman au fost completate cu investigații de spectrofotometrie Vis-NIR, **Figura 7.11 C)**, prin observarea modificărilor reflectanței hârtiei cromatografice saturate cu MB în urma adărilor succesive de dsDNA. Aceste experimente au arătat creșterea reflectanței hârtiei cromatografice saturate cu MB după interacția acestuia cu dsDNA, dar și deplasarea maximului către lungimi de undă mai mici. Creșterea reflectanței implică o scădere a absorbției moleculelor de MB. Aceste rezultate demonstrează o scădere a numărului de molecule libere de MB ce pot interacționa cu radiația electromagnetică, în urma adății acizilor nucleici, efect datorat intercalării acestora între bazele azotate ale dsDNA.

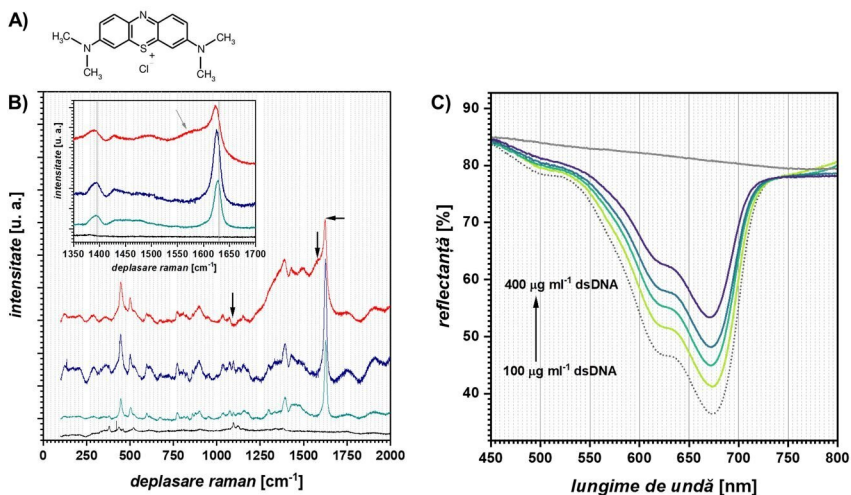


Figura 7.11. A) Structura chimică a MB. B) Spectre Raman înregistrate pe hârtie cromatografică (negru), hârtie cu 10 mM MB (turcoaz) și hârtie cu MB în prezența a 100 (albastru) și 1000 (roșu) $\mu\text{g ml}^{-1}$ dsDNA. C) Spectre de reflectanță a hârtiei cromatografice saturată cu 100 μM MB înainte și după aditii succesive de 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ dsDNA. Inserție: vedere mărită asupra benzilor deplasate în urma interacțiunii dintre MB și dsDNA.

Pentru realizarea detecției, rezervorul senzorului din hârtie cromatografică a fost saturat cu 40 μl de 1 mM MB în tampon fosfat pH 6.9. Tehnica utilizată pentru detecție a fost voltametria cu impuls diferențial care a arătat un *peak* de curent catodic datorat reacției de reducere a MB. Ulterior, au fost efectuate aditii succesive de 4 μl din soluții de diferite concentrații de dsDNA, fiind înregistrată o voltamogramă după fiecare aditie, **Figura 7.12**. Aceste experimente au arătat o scădere progresivă a intensității curentului specific reducerii MB odată cu creșterea concentrației de dsDNA. Așa cum a fost menționat anterior, MB interacționează cu dsDNA prin intercalare între bazele azotate ale acestuia, ceea ce duce la scăderea numărului de molecule libere din soluție, disponibile pentru a efectua un schimb de sarcină cu suprafața electrodului. Această interacțiune dintre dsDNA și MB a fost evidențiată anterior prin măsurătorile spectroscopice, demonstrând astfel că scăderea intensității curentului nu se datorează blocării suprafeței electrodului prin adsorbția albastrului de metilen sau a acizilor nucleici, ci interacțiunii dintre cei doi compuși.

Rezultatele experimentale privind variația densității de curent în funcție de concentrația de acizi nucleici au fost interpolate cu o dreaptă descrisă de $\Delta j = a + b \log_2([dsDNA]/\mu\text{g ml}^{-1})$, unde $a = (24.94 \pm 1.46) \mu\text{A cm}^{-2}$, iar $b = (49.25 \pm 1.63) \mu\text{A cm}^{-2} (\mu\text{g ml}^{-1})^{-1}$, pentru care s-a obținut $R^2 = 0.996$, în intervalul de liniaritate cuprins între 0.5 și 32.0 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Limitele de detecție și cuantificare au fost evaluate conform definiției prezentate anterior. Au fost obținute astfel: limita de detecție de $(0.147 \pm 0.005) \mu\text{g ml}^{-1}$, sensibilitatea de $(49.25 \pm 1.63) \mu\text{A cm}^{-2} (\mu\text{g ml}^{-1})^{-1}$ și limita de cuantificare de $(0.491 \pm 0.016) \mu\text{g ml}^{-1}$.

Aplicabilitatea senzorilor în scopul detecției și cuantificării acizilor nucleici a fost investigată și prin spectroscopie de impedanță electrochimică, **Figura 7.13**. În acest caz, impedanța sistemului a fost măsurată în tampon fosfat pH 6.9, la potențialul circuitului deschis, efectuându-se periodic injecții de dsDNA.

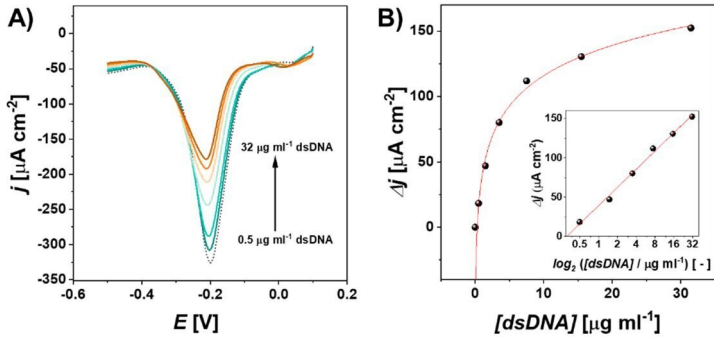


Figura 7.12. **A)** Voltamograme realizate în prezența albastrului de metilen în tampon fosfat pH 6.9, cu adății de diferite concentrații de dsDNA. **B)** Curba de calibrare a datelor experimentale. Inserție: Reprezentare log-log a punctelor experimentale.

Adățiile de dsDNA au dus la creșterea componentei imaginare a impedanței și implicit a impedanței totale a sistemului. Întrucât acizii nucleici sunt un material dielectric, creșterea impedanței este o măsură directă a creșterii constantei dielectrice a ansamblului hârtie-dsDNA datorată creșterii concentrației de acizi nucleici. Se observă creșterea progresivă a componentei imaginare (capacitive) a impedanței sistemului pentru fiecare adăție de dsDNA și stabilitatea răspunsului în timp la fiecare valoare atinsă.

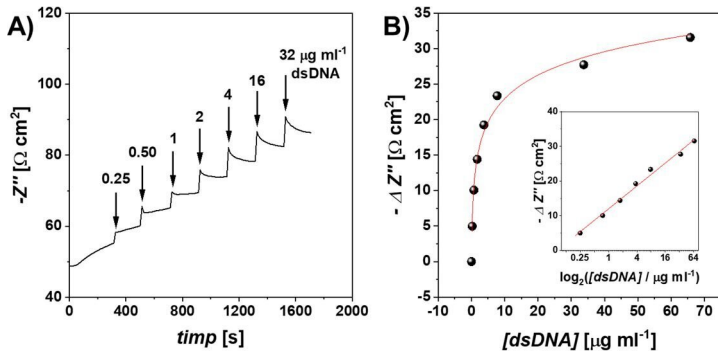


Figura 7.13. Spectroscopie de impedanță electrochimică realizată în circuit deschis cu adății succesive de dsDNA. **A)** Variația componentei imaginare a impedanței și **B)** curba de calibrare.

Variația componentei imaginare a impedanței în funcție de concentrația de acizi nucleici a fost interpolată cu o dreaptă descrisă de ecuația $-\Delta Z'' = a + b \log_2([dsDNA] / \mu\text{g ml}^{-1})$, unde $a = (18.72 \pm 0.69) \Omega$, iar $b = (17.15 \pm 0.69) \Omega \text{ cm}^2 (\mu\text{g ml}^{-1})^{-1}$, pentru care s-a obținut $R^2 = 0.994$, în intervalul de liniaritate cuprins între 0.5 și 64.0 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Au fost obținute astfel: limita de detecție de $(0.25 \pm 0.01) \mu\text{g ml}^{-1}$, sensibilitatea de $(17.15 \pm 0.69) \Omega \text{ cm}^2 (\mu\text{g ml}^{-1})^{-1}$ și limita de cuantificare de $(0.85 \pm 0.034) \mu\text{g ml}^{-1}$.

Capitolul 8. Concluzii și discuții finale

Concluzii finale

Scopul principal al acestei teze a fost studiul interacțiunii dintre fluide și medii poroase fibrilare, atenția fiind în principal concentrată asupra procesului de difuzie. Rezultatele obținute au fost utilizate în scopul fabricării senzorilor portabili, alcătuiți din substrat de hârtie și electrozi din fibre polimerice metalizate. Astfel, teza a fost structurată în două părți specifice fiecărui domeniu de studiu.

În prima parte a tezei au fost introduse noțiunile teoretice dezvoltate pentru descrierea fenomenului de difuzie. S-a urmărit descrierea amplă a procesului, vizând atât avansul frontului de fluid în substratul poros, cât și evoluția interfeței picăturii de fluid rămasă la suprafața substratului.

Pentru a putea analiza fenomenul într-un mod facil, a fost dezvoltat un cod numeric în MATLAB pentru procesarea automată a imaginilor rezultate din înregistrări ale procesului de difuzie. Codul a fost dezvoltat astfel încât să identifice interfața picăturii, iar ulterior să evalueze evoluția în timp a parametrilor precum diametru, înălțime, volum și unghi de contact. Originalitatea codului dezvoltat este reprezentată de aplicabilitatea acestuia pentru orice tip de picătură de fluid, nefiind necesară utilizarea compușilor chimici cu rol în colorarea fluidului, care ar putea influența comportamentul acestuia. În plus, analiza procesului de difuzie cu ajutorul codului poate fi realizată fără cunoașterea în prealabil a parametrilor de material ai fluidului, precum vâscozitatea sau tensiunea superficială, evoluția interfeței în timp fiind suficientă pentru calculul numeric al parametrilor de interes fenomenologic.

Studiile experimentale asupra procesului de difuzie au vizat comportamentul fluidelor simple și al celor complexe, atât pentru cazul unui mediu „infini” (difuzie radială nemărginită), cât și în cazul prezenței barierelor hidrofobe. Influențele datorate proprietăților de material ale fluidului asupra procesului de difuzie au fost analizate, fiind astfel identificate tendințe de variație a vitezei în funcție de vâscozitatea fluidului, precum și a retenției moleculelor dizolvate în fluid în funcție de compusul chimic și concentrația soluției. Prin analiză imagistică a putut fi evaluată distribuția de concentrație a moleculelor aflate în fază lichidă ce difuzează prin mediul poros. De asemenea, cu ajutorul codului dezvoltat a putut fi analizat comportamentul picăturii la suprafața substratului, fiind evaluate viteza de difuzie și debitul prin hârtie.

În a doua parte a tezei au fost fabricate materiale poroase flexibile constând în plase din fibre polimerice, prin electrofilare și centrifilare. Prin investigarea morfologiei plaselor rezultate, a fost analizată influența parametrilor de mediu, proces și material asupra celor două procese de fabricare. În această etapă a fost dezvoltat un cod MATLAB pentru analiza porozității de suprafață a materialelor, din imaginile obținute prin microscopie electronică de baleiaj. Structura plaselor polimerice a fost investigată pentru a evalua posibilitatea de fabricare a substraturilor absorbante și a electrozilor flexibili. Conductivitatea plaselor a fost conferită prin depunerea straturilor metalice subțiri, iar proprietățile electrice și electrochimice au fost investigate experimental pentru diferite densități ale stratului polimeric format. De asemenea, substraturile poroase fabricate au fost identificate a avea o morfologie corespunzătoare dezvoltării filtrelor, datorită dimensiunii reduse a porilor, de ordinul micrometrilor.

Pentru realizarea aplicației propuse, a fost implementată o procedură de fabricare a unei celule electrochimice portabile cu substrat poros și electrozi din plase polimerice, fiind primul exemplu de realizare a unei astfel de arhitecturi integrate. În acest scop, au fost create bariere hidrofobe în substratul poros reprezentat de hârtie, prin imprimare 3D. Pentru realizarea unui canal care să confineze fluidul în mod conform (fără difuzie în afara zonei delimitate), au fost

investigate multiple geometrii, precum și diferiți parametri de imprimare și condiții de tratament termic. Metalizarea selectivă a plaselor polimerice a fost realizată prin proiectarea CAD și fabricarea măștilor imprimate 3D cu rășină fotopolimerică. Pentru dezvoltarea unui senzor cu parametri de funcționare optimi, au fost realizate patru configurații, cu diferite moduri de amplasare a electrozilor pe hârtie. Caracteristicile acestora au fost studiate electrochimic prin voltametrie ciclică în prezența probelor redox (haxacianoferat de potasiu și albastru de metilen). Configurația considerată optimă a fost ulterior caracterizată voltametric în medii electrolitice cu diferite valori ale pH-ului și prin spectroscopie de impedanță electrochimică, pentru determinarea circuitului electric echivalent. Manipularea facilă a senzorului dezvoltat a fost asigurată prin fabricarea suporturilor imprimate 3D din rășină fotopolimerică, echipate cu plăci subțiri de cupru sau platină pentru un contact ohmic cu electrozii.

În final, au fost dezvoltate două aplicații pentru senzorul electrochimic, care au vizat detecția și cuantificarea analiților prezenți în transpirație, precum și a acizilor nucleici. Acești compuși au fost aleși cu scopul de a dezvolta un biosenzor portabil, care poate reduce necesitățile energetice implicate în cazul analizelor clasice într-un laborator clinic. Senzorul a fost proiectat astfel încât să poată fi utilizat în afara unui laborator specializat și să permită integrarea cu circuite electronice alimentate de acumulatori de tensiune redusă. În cazul primei aplicații a fost evaluată posibilitatea de detecție a produșilor de reacție dintre un analit și o enzimă, la diferite potențiale aplicate, în mediu bazic sau acid. Ulterior, a fost realizată detecția și cuantificarea glucozei atât în soluții tampon, cât și în transpirație artificială. Limita de detecție obținută pentru determinarea glucozei din transpirație artificială a fost sub valorile normale din transpirația umană, demonstrând astfel aplicabilitatea dispozitivului fabricat. În cazul celei de-a doua aplicații, detecția și cuantificarea acizilor nucleici a fost realizată atât în prezența albastrului de metilen, cât și în absența oricărui *marker* electrochimic. Interacțiunea dintre acizii nucleici și albastrul de metilen pe substratul de hârtie a fost investigată prin metode optice și spectroscopice (UV-Vis-NIR și Raman). Tehnicile de analiză implementate au demonstrat că reacțiile moleculare pot avea loc într-un substrat poros, fără a fi influențate de structura materialelor. Toate aplicațiile vizate au putut fi efectuate în intervalul de potențial [-0.5; +0.8] V, fiind considerată astfel fezabilă posibilitatea de integrare și alimentare a dispozitivului cu acumulatori de tensiuni mici.

Contribuții personale

În cadrul acestei teze au fost aduse contribuții în domeniile mecanicii fluidelor și senzorilor electrochimici. În primul caz, studiul a fost concentrat asupra fenomenelor de difuzie în medii poroase, fiind investigat comportamentul fluidelor simple și complexe. În cazul senzorilor, au fost implementate proceduri de fabricare, caracterizare și aplicare a senzorilor formați din straturi de medii poroase. Astfel, principalele contribuții aduse domeniilor sunt:

1. Implementarea unui algoritm de procesare a imaginilor rezultate din înregistrările fenomenului de difuzie, precum și dezvoltarea codului numeric în MATLAB pentru extragerea parametrilor din interfața picăturii și analiza fenomenului.
2. Realizarea și optimizarea procedurilor de fabricare a barierelor hidrofobe în medii poroase.
3. Investigarea experimentală a procesului de difuzie și identificarea regimurilor de curgere.
4. Descrierea numerică a dependenței vitezei de difuzie de vâscozitatea fluidului.
5. Investigarea procesului de retenție al moleculelor în funcție de concentrație și implementarea unei proceduri de analiză imagistică pentru aproximarea variației de concentrație a moleculelor pe suprafața mediului poros.
6. Analizarea și optimizarea proceselor de fabricare ale mediilor poroase prin electrofilare și centrifilare, prin studiul influenței parametrilor de material, mediu și proces asupra morfologiei fibrelor rezultate.

7. Realizarea unui cod numeric în MATLAB pentru evaluarea porozității de suprafață.
8. Evaluarea caracteristicilor electrice și electrochimice ale structurilor poroase metalizate în funcție de densitatea acestora.
9. Implementarea procedurii de fabricare a unei celule electrochimice compusă din electrozi reprezentați de suprafețe poroase fibrilare metalizate și substrat poros hidrofil modificat cu bariere hidrofobe.
10. Caracterizarea electrochimică a celulei electrochimice fabricate în multiple arhitecturi în configurație de doi și trei electrozi.
11. Realizarea procedurilor de detecție a peroxidului de hidrogen, nicotinamidei adenină dinucleotidă, glucozei și acizilor nucleici.
12. Evaluarea reacțiilor moleculare în substratul poros prin măsurători spectroscopice.

Studiile efectuate în cadrul tezei au evidențiat posibilitatea de aplicare a mediilor poroase cu diferite structuri în scopul realizării unui dispozitiv portabil pentru analiza fluidelor și a compușilor chimici prezenți în acestea. Rezultatele obținute au condus la realizarea unui brevet de invenție pentru o celulă electrochimică cu structură fibrilară flexibilă integrată.

Perspectivă de cercetare

Difuzia fluidelor în medii poroase fibrilare reprezintă un proces complex, datorat atât neomogenității structurii, cât și interacțiunilor chimice dintre fluid și suprafața fibrelor. Studiile prezentate în teza actuală reprezintă baza înțelegerii fenomenologiei, iar în continuarea acestor sunt propuse experimente privind modificarea chimică a hârtiei și analiza influenței acestui proces asupra modului de transport al fluidelor complexe. În acest mod se pot obține căi de transport selectiv, putând fi astfel obținută o separare controlată a compușilor chimici din fluide complexe.

Pentru extinderea aplicabilității mediilor poroase, va fi evaluată capacitatea acestora de a capta și reține molecule sau nano-/micro-particule dizolvate în medii lichide, în vederea obținerii materialelor cu rol de filtrare. De asemenea vor fi efectuate studii privind capacitatea mediilor poroase de a capta vapori din atmosfera ambientală, pentru extinderea aplicabilității senzorului în detecția compușilor chimici aerosolizați.

Întrucât morfologia mediului poros influențează interacțiunea cu fluidele, procesul de fabricare a plaselor polimerice va fi evaluat cu diferite tipuri de polimeri sintetici (precum nylon) sau naturali (policaprolactonă, acid polilactic), care datorită proprietăților de material pot conferi caracteristici unice straturilor formate (flexibilitate, rezistență mecanică, biodegradabilitate). Vor fi investigate proprietățile reologice ale diferitelor soluții polimerice, influența parametrilor de mediu și de proces, precum și proprietățile optice și mecanice ale plaselor rezultate.

Aplicațiile prezentate în cadrul acestei teze vizează domeniul biomedical, însă aplicabilitatea senzorului poate fi extinsă prin utilizarea *marker-ilor*, enzimelor sau a materialelor metalice sau semiconductoare adaptate interacțiunii selective cu alți ioni sau moleculele de interes. Astfel, se are în vedere efectuarea funcționalizărilor în scopul detecției contaminanților, precum compuși chimici toxici sau ioni de metale grele.

Pentru lărgirea aplicabilității senzorului, arhitectura dezvoltată va fi integrată cu elemente auxiliare. Pentru oferirea posibilității de măsură în afara unui laborator științific, dispozitivul va fi integrat cu circuite electronice ce vor îndeplini rolurile de măsură (alcătuit astfel un potențostat portabil) și transmisie a datelor către dispozitive mobile. O astfel de arhitectură permite realizarea măsurătorilor prin alimentarea cu acumulatori de tensiune mică. Prin utilizarea substraturilor polimerice adiționale, se pot stimula procesele de absorbție și evaporare, în scopul dezvoltării unui biosenzor purtabil (*wearable*) cu regim de curgere constant.

Bibliografie (selectie)

- [1] J. Kim, J. Park, J. Lee, W.G. Lim, C. Jo, J. Lee, Biomass-Derived P, N Self-Doped Hard Carbon as Bifunctional Oxygen Electrocatalyst and Anode Material for Seawater Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2010882.
- [2] X. Miao, D. Sun, X. Zhou, Z. Lei, Designed formation of nitrogen and sulfur dual-doped hierarchically porous carbon for long-life lithium and sodium ion batteries, *Chem. Eng. J.* 364 (2019) 208–216.
- [3] Y.H. Lee, J.S. Kim, J. Noh, I. Lee, H.J. Kim, S. Choi, J. Seo, S. Jeon, T.S. Kim, J.Y. Lee, J.W. Choi, Wearable textile battery rechargeable by solar energy, *Nano Lett.* 13 (2013) 5753–5761.
- [4] Q. Lai, J. Zheng, Z. Tang, D. Bi, J. Zhao, Y. Liang, Optimal Configuration of N-Doped Carbon Defects in 2D Turbostratic Carbon Nanomesh for Advanced Oxygen Reduction Electrocatalysis, *Angew. Chemie.* 132 (2020) 12097–12104.
- [5] K.R.A. Saravanan, N. Prabu, M. Sasidharan, G. Maduraiveeran, Nitrogen-self doped activated carbon nanosheets derived from peanut shells for enhanced hydrogen evolution reaction, *Appl. Surf. Sci.* 489 (2019) 725–733.
- [6] S.A. Nicolae, P.Á. Szilágyi, M.M. Titirici, Soft templating production of porous carbon adsorbents for CO₂ and H₂S capture, *Carbon N. Y.* 169 (2020) 193–204.
- [7] Y. Song, J. Phipps, C. Zhu, S. Ma, Porous Materials for Water Purification, *Angew. Chemie Int. Ed.* 62 (2023) e202216724.
- [8] Q. Sun, B. Aguilá, J.A. Perman, T. Butts, F.S. Xiao, S. Ma, Integrating Superwettability within Covalent Organic Frameworks for Functional Coating, *Chem.* 4 (2018) 1726–1739.
- [9] X. Luo, X. Yao, Y. Zhang, X. Zheng, G. Xie, Y. Cui, Amperometric biosensing system directly powered by button cell battery for lactate, *PLoS One.* 14 (2019) e0212943.
- [10] R.A. O’Kelly, J.J. Brady, E. Byrne, K. Hooley, C. Mulligan, K. Mulready, P. O’Gorman, P. O’Shea, G. Boran, A survey of point of care testing in Irish hospitals: room for improvement, *Ir. J. Med. Sci.* 180 (2011) 237–240.
- [11] A.C. Sun, D.A. Hall, Point-of-Care Smartphone-based Electrochemical Biosensing, *Electroanalysis.* 31 (2019) 2–16.
- [12] B. Liang, Q. Cao, X. Mao, W. Pan, T. Tu, L. Fang, X. Ye, An Integrated Paper-Based Microfluidic Device for Real-Time Sweat Potassium Monitoring, *IEEE Sens. J.* 21 (2021) 9642–9648.
- [13] F. Criscuolo, I. Ny Hanitra, S. Aiassa, I. Taurino, N. Oliva, S. Carrara, G. De Micheli, Wearable multifunctional sweat-sensing system for efficient healthcare monitoring, *Sensors Actuators B Chem.* 328 (2021) 129017.
- [14] H.R. Lim, Y. Lee, K.A. Jones, Y.T. Kwon, S. Kwon, M. Mahmood, S.M. Lee, W.H. Yeo, All-in-one, wireless, fully flexible sodium sensor system with integrated Au/CNT/Au nanocomposites, *Sensors Actuators B Chem.* 331 (2021) 129416.
- [15] R. Silva, K. Zhao, R. Ding, W.P. Chan, M. Yang, J.S.Q. Yip, G. Lisak, Ion-selective membrane modified microfluidic paper-based solution sampling substrates for potentiometric heavy metal detection, *Analyst.* 147 (2022) 4500–4509.
- [16] T. Saha, T. Songkakul, C.T. Knisely, M.A. Yokus, M.A. Daniele, M.D. Dickey, A. Bozkurt, O.D. Velev, Wireless Wearable Electrochemical Sensing Platform with Zero-Power Osmotic Sweat Extraction for Continuous Lactate Monitoring, *ACS Sensors.* 7 (2022) 2037–2048.
- [17] R. Wang, Q. Zhai, T. An, S. Gong, W. Cheng, Stretchable gold fiber-based wearable textile electrochemical biosensor for lactate monitoring in sweat, *Talanta.* 222 (2021) 121484.

- [18] M. Li, L. Wang, R. Liu, J. Li, Q. Zhang, G. Shi, Y. Li, C. Hou, H. Wang, A highly integrated sensing paper for wearable electrochemical sweat analysis, *Biosens. Bioelectron.* 174 (2021) 112828.
- [19] D.S. Rocha, L.C. Duarte, H.A. Silva-Neto, C.L.S. Chagas, M.H.P. Santana, N.R. Antoniosi Filho, W.K.T. Coltro, Sandpaper-based electrochemical devices assembled on a reusable 3D-printed holder to detect date rape drug in beverages, *Talanta.* 232 (2021) 122408.
- [20] C. Zhou, K. Cui, Y. Liu, S. Hao, L. Zhang, S. Ge, J. Yu, Ultrasensitive Microfluidic Paper-Based Electrochemical/Visual Analytical Device via Signal Amplification of Pd@Hollow Zn/Co Core-Shell ZIF67/ZIF8 Nanoparticles for Prostate-Specific Antigen Detection, *Anal. Chem.* 93 (2021) 5459–5467.
- [21] S. Boonkaew, A. Yakoh, N. Chuaypen, P. Tangkijvanich, S. Rengpipat, W. Siangproh, O. Chailapakul, An automated fast-flow/delayed paper-based platform for the simultaneous electrochemical detection of hepatitis B virus and hepatitis C virus core antigen, *Biosens. Bioelectron.* 193 (2021) 113543.
- [22] D. Lee, J. Bhardwaj, J. Jang, Paper-based electrochemical immunosensor for label-free detection of multiple avian influenza virus antigens using flexible screen-printed carbon nanotube-polydimethylsiloxane electrodes, *Sci. Reports* 2022 121. 12 (2022) 1–11.
- [23] F.G. Ortega, M.D. Regiart, A. Rodríguez-Martínez, D. De Miguel-Pérez, M.J. Serrano, J.A. Lorente, G. Tortella, O. Rubilar, K. Sapag, M. Bertotti, M.A. Fernández-Baldo, Sandwich-Type Electrochemical Paper-Based Immunosensor for Claudin 7 and CD81 Dual Determination on Extracellular Vesicles from Breast Cancer Patients, *Anal. Chem.* 93 (2021) 1143–1153.
- [24] C. Srisomwat, A. Yakoh, N. Chuaypen, P. Tangkijvanich, T. Vilaivan, O. Chailapakul, Amplification-free DNA Sensor for the One-Step Detection of the Hepatitis B Virus Using an Automated Paper-Based Lateral Flow Electrochemical Device, *Anal. Chem.* 93 (2021) 2879–2887.
- [25] S. Khaliliazar, A. Toldrà, G. Chondrogiannis, M.M. Hamed, Electroanalytical Paper-Based Nucleic Acid Amplification Biosensors with Integrated Thread Electrodes, *Anal. Chem.* 93 (2021) 14187–14195.
- [26] A. Lomae, P. Preechakasedkit, O. Hanpanich, T. Ozer, C.S. Henry, A. Maruyama, E. Pasomsub, A. Phuphuakrat, S. Rengpipat, T. Vilaivan, O. Chailapakul, N. Ruecha, N. Ngamrojanavanich, Label free electrochemical DNA biosensor for COVID-19 diagnosis, *Talanta.* 253 (2023) 123992.
- [27] N. Colozza, S. Tazzioli, A. Sassolini, L. Agosta, M.G. di Monte, K. Hermansson, F. Arduini, Vertical-Flow Paper Sensor for On-Site and Prompt Evaluation of Chloride Contamination in Concrete Structures, *Anal. Chem.* 93 (2021) 14369–14374.
- [28] T. Pholsiri, A. Lomae, K. Pungjunun, S. Vimolmangkang, W. Siangproh, O. Chailapakul, A chromatographic paper-based electrochemical device to determine Δ^9 -tetrahydrocannabinol and cannabidiol in cannabis oil, *Sensors Actuators B Chem.* 355 (2022) 131353.
- [29] T.S. Martins, S.A.S. Machado, O.N. Oliveira, J.L. Bott-Neto, Optimized paper-based electrochemical sensors treated in acidic media to detect carbendazim on the skin of apple and cabbage, *Food Chem.* 410 (2023) 135429.
- [30] A. Cioffi, M. Mancini, V. Gioia, S. Cinti, Office Paper-Based Electrochemical Strips for Organophosphorus Pesticide Monitoring in Agricultural Soil, *Environ. Sci. Technol.* 55 (2021) 8859–8865.
- [31] V. Caratelli, G. Fegatelli, D. Moscone, F. Arduini, A paper-based electrochemical device for the detection of pesticides in aerosol phase inspired by nature: A flower-like origami

- biosensor for precision agriculture, *Biosens. Bioelectron.* 205 (2022) 114119.
- [32] L. Fiore, V. Mazzaracchio, A. Serani, G. Fabiani, L. Fabiani, G. Volpe, D. Moscone, G.M. Bianco, C. Occhiuzzi, G. Marrocco, F. Arduini, Microfluidic paper-based wearable electrochemical biosensor for reliable cortisol detection in sweat, *Sensors Actuators B Chem.* 379 (2023) 133258.
- [33] E. Kissa, *Wetting and Wicking.* 66 (1996) 660–668.
- [34] D.A. Nield, A. Bejan, *Convection in porous media,* *Convect. Porous Media.* (2013) 1–778.
- [35] L. Durlofsky, J.F. Brady, Analysis of the Brinkman equation as a model for flow in porous media, *Phys. Fluids.* 30 (1987) 3329–3341.
- [36] J. Bear, *Dynamics of Fluids in Porous Media,* Dover Publications, New York, 1972.
- [37] S. Srinivasan, K.R. Rajagopal, On the flow of fluids through inhomogeneous porous media due to high pressure gradients, *Int. J. Non. Linear. Mech.* 78 (2016) 112–120.
- [38] S. Whitaker, Flow in porous media I: A theoretical derivation of Darcy's law, *Transp. Porous Media.* 1 (1986) 3–25.
- [39] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena - Drops, Bubbles, Pearls, Waves,* Springer New York, 2004.
- [40] S.H. Davis, L.M. Hocking, Spreading and imbibition of viscous liquid on a porous base, *Phys. Fluids.* 11 (1999) 48–57.
- [41] T. Gillespie, The spreading of low vapor pressure liquids in paper, *J. Colloid Sci.* 13 (1958) 32–50.
- [42] A. Borhan, K.K. Rungta, On the radial spreading of liquids in thin porous substrates, *J. Colloid Interface Sci.* 154 (1992) 295–297.
- [43] A. Borhan, K.K. Rungta, An experimental study of the radial penetration of liquids in thin porous substrates, *J. Colloid Interface Sci.* 158 (1993) 403–411.
- [44] D. Botta, I. Magos, C. Balan, Influence of Viscosity on Radial Diffusion of Fluids in Paper Substrates, 12th Int. Symp. Adv. Top. Electr. Eng. ATEE 2021. (2021).
- [45] D. Soulis, V. Pagkali, C. Kokkinos, A. Economou, Plot-on-demand integrated paper-based sensors for drop-volume voltammetric monitoring of Pb(II) and Cd(II) using a bismuth nanoparticle-modified electrode, *Microchim. Acta.* 189 (2022) 1–10..
- [46] A. Cioffi, M. Mancini, V. Gioia, S. Cinti, Office Paper-Based Electrochemical Strips for Organophosphorus Pesticide Monitoring in Agricultural Soil, *Environ. Sci. Technol.* 55 (2021) 8859–8865.
- [47] Y. Xiao, N. Wu, L. Wang, L. Chen, A Novel Paper-Based Electrochemical Biosensor Based on N,O-Rich Covalent Organic Frameworks for Carbaryl Detection, *Biosensors.* 12 (2022) 899.
- [48] H. Li, W. Wang, Q. Lv, G. Xi, H. Bai, Q. Zhang, Disposable paper-based electrochemical sensor based on stacked gold nanoparticles supported carbon nanotubes for the determination of bisphenol A, *Electrochem. Commun.* 68 (2016) 104–107.
- [49] D. Botta, I. Enculescu, C. Balan, V.C. Diculescu, Integrated architectures of electrodes and flexible porous substrates for point-of-care testing, *Curr. Opin. Electrochem.* 42 (2023) 101418.
- [50] A.J. Bandodkar, J. Wang, Non-invasive wearable electrochemical sensors: a review, *Trends Biotechnol.* 32 (2014) 363–371.
- [51] L.B. Baker, Physiology of sweat gland function: The roles of sweating and sweat composition in human health, *Temperature.* 6 (2019) 211–259.
- [52] S. Dutta Roy, M. Ghosh, J. Chowdhury, Adsorptive parameters and influence of hot geometries on the SER(R) S spectra of methylene blue molecules adsorbed on gold nanocolloidal particles, *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 451–461.