GENERACIÓN DE MICROCAUDALES MÁSICOS PARA LA PREPARACIÓN DE MATERIALES DE CALIBRACIÓN GASEOSOS

¹Wilmer Alonso Pedraza*; ²Luis Eduardo García Sánchez

¹Grupo de Investigación en Fluidos y Energía GIFE. Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico de Gas. Parque Tecnológico UIS Guatiguará. Km 2 vía El Refugio. Piedecuesta. Santander. Colombia

² INLINE Fluid Systems Calle 28 No 20-80 Bucaramanga, Santander, Colombia.

Resumen: En este trabajo se presenta la caracterización de los microflujos másicos que se obtienen a partir de un Dispositivo Generador de Trazas (DGT). El DGT realiza una mezcla dinámica de un Material de Referencia Certificado (MRC) con la matriz de solución de dicho material, obteniéndose una corriente que contiene al analito de interés en una concentración más baja que aquella con que se encuentra en el MRC. El DGT puede diluir un MRC gaseoso en diferentes proporciones, hasta una relación máxima de 2000:1, y se diseñó de manera que la concentración de la corriente resultante tuviera una muy baja incertidumbre, de tal forma que dicha corriente sirve como Material de Referencia (MR) para calibración de analizadores. Para obtener un rango adecuado de concentraciones posibles de analito de interés, se requiere que el dispositivo tenga la capacidad de generar micro-caudales másicos tan bajos como 5 μg/s. Para tener control sobre micro-caudales de esa magnitud, el DGT utiliza micro-capilares a los cuales se les caracterizó su caudal como función de la caída de presión del flujo a su paso por el capilar. Se caracterizaron 6 micro-capilares, con diámetros internos de 25, 50 y 75 μm y longitudes de 50 y 100 mm, controlando la presión de entrada con un sistema de regulación de presión en paralelo con alta estabilidad (variaciones menores a 0,5 %). Los caudales generados se midieron por medio de un patrón primario tipo pistón, y se realizó la comparación entre estos valores de caudal con los valores teóricos dados por el modelo de la norma ISO 6145 (TC 158 2003b), haciendo evidente la necesidad de incluir un factor de corrección para ajustar el modelo teórico a los resultados obtenidos.

Palabras clave: Material de Referencia Certificado, Material de Referencia, dilución dinámica, microflujo

Abstract: This paper present the characterization of the mass micro flows generated in a Trace Generator Device (TGD). This TGD mixes dynamically a Certified Reference Material (CRM) in the dilution matrix of the material, giving a flow who contain the interest analyte in a lower composition than the one given in the CRM. The TGD can dilute a gaseous CRM in different ratios, even until a relation 2000:1, and has been designed in a way that the composition of the outlet flow have a low uncertainty, so the resulting flow can be used as a Reference Material (RM) for calibrating analyzers. To obtain an adequate range of possible concentrations of the substance of interest, it is required that the device has the capability of generate mass micro flows as lower as 5 µg/s. To control this type of micro flows, the TGD use micro capillaries tubes whose relation between flow rate and pressure drop has been characterized. Six micro capillaries were characterized, with diameters of 25, 50, and 75 µm and 50 and 100 mm of length, controlling the inlet pressure with a parallel regulation system of pressure with high stability (variations lower than 0,5%). The generated flows were measured with a primary standard piston type, and these values were compared with the theoretical flows given by the mathematic model included in the norm. ISO 6145 (TC 158 2003b). This comparison draws the conclusion that it is necessary to include a correction factor to tune the theoretical model with the obtained results.

Keywords: Certified Reference Material, Reference Material, dynamic dilution, micro flow.



INTRODUCCIÓN

El desarrollo de dispositivos de tamaño muy pequeño que incluyen movimiento de fluidos, ha hecho surgir la necesidad de estudiar la mecánica de fluidos con escalas del orden de decenas o cientos de micrómetros. A este campo se le ha llamado "microfluídica", y su enfoque se centra en dos áreas fundamentales: (1) desarrollo y fabricación de micro dispositivos integrados, y (2) uso potencial de microsistemas para el estudio de procesos químicos, biológicos y físicos, usados principalmente en las áreas de separación, inmunoensayos, reacciones químicas y bioquímicas, análisis de DNA, y en el diagnóstico de enfermedades [1].

El Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas (CDT de GAS) ha incursionado en el campo de los microfluidos para la optimización de los procesos de calibración de analizadores, con el

desarrollo de un Dispositivo Generador de Trazas (DGT). Dicho DGT tiene la capacidad de diluir un Material de Referencia Certificado (MRC) para obtener una corriente de calibración con una concentración más baja, llegando a concentraciones al nivel de trazas como las que se requieren para la medición de gases contaminantes presentes en el gas natural (H2S y CO₂) y en el aire ambiente (CO, SO₂, NO₂ y O₃). La dilución se realiza por medio de una mezcla dinámica del MRC, que tiene una composición conocida y estable del analito de interés y una baja incertidumbre, y un gas blanco que corresponde a la matriz de dilución del MRC (que en los casos mencionados, es N2). Este dispositivo requiere la generación de caudales másicos con una relación hasta de 2000:1 entre el gas de dilución y el MRC, respectivamente. Esto implica tener la capacidad de generar microcaudales másicos del MRC magnitudes entre 2,5 µg/s y 1000 µg/s.



Para la generación de los microcaudales, se utilizan elementos como bombas volumétricas. controladores másicos, micro-orificios y capilares, dependiendo del material, las presiones de operación y el espacio disponible. Debido a que el DGT se diseñó para realizar mezclas dinámicas de MRC de gases reactivos (como el H2S), los materiales con que se construyó tienen propiedades especiales, como baja adsorción y baja corrosividad. Por esta razón, se eligieron microcapilares elaborados en un polímero de alta gama denominado Polyether Ether Ketone (PEEK) como elemento generador de microcaudal.

Este artículo presenta el proceso de caracterización de los micro-caudales generados como función de la caída de presión, en 6 micro-capilares con diámetros de 25 µm, 50 µm y 75 µm, y longitudes de 50 mm y 100 mm para cada diámetro.

METODOLOGÍA

1. Requerimientos

El desarrollo del dispositivo requirió el establecimiento de requisitos operativos y metrológicos. A continuación se muestra un listado de los requisitos en cuestión:

• Requerimientos operativos

- o Presión de operación: 110 psia 40 psia
- o Presión de suministro al pistón: 18 psia
- o Temperatura de operación = 20 °C ± 1 °C
- o Instalación con patrón primario tipo pistón

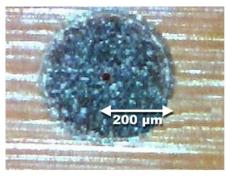
• Requerimientos metrológicos

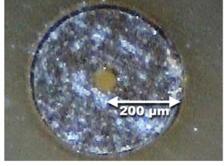
- o Estabilidad en la presión mejor a 1%
- o Desviación estándar relativa < 1% del caudal generado

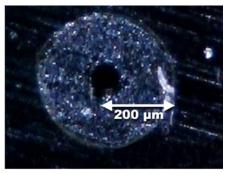
2. Elemento de control de caudal

El MRC se prepara por medio de una mezcla dinámica de corrientes siguiendo la normativa ISO 6145 (TC 158 2003b) [2], en la que se describen los elementos de control y medición de caudal que se pueden utilizar. Entre ellos se encuentran: bombas volumétricas (ISO 6145-2:2014), inyección continua (ISO 6145-4:2004), capilares (ISO 6145-5:2009), orificios críticos (ISO 6145-6:2003), y controladores másicotérmicos (ISO 6145-7:2009).

Un análisis comparativo entre los diferentes métodos anteriormente mencionados mostró que los elementos controladores de caudal, como los orificios críticos y los capilares, son los más apropiados, debido a que son accesorios simples,







a. DI \simeq 25 μ m

b. $DI \cong 50 \mu m$

c. DI \simeq 75 μ m

Figura 1. Diámetros de los capilares bajo caracterización

pueden instalarse con facilidad en una línea de flujo sin mayor necesidad de mantenimiento (ya que no poseen partes móviles) y pueden ser fabricados en materiales inertes, siendo compatibles con gases reactivos. Por último, el caudal generado es estable y reproducible [3].

Se seleccionaron entonces capilares como elemento controlador de caudal, con diámetros de 25 μm (Figura 1a), 50 μm (Figura 1b) y 75 μm (Figura 1c), y longitudes de 50 mm y 100 mm para cada uno de ellos.

3. Diseño del montaje

Con el objetivo de caracterizar el caudal con relación a la caída de presión a través de cada microcapilar, se realizó un montaje en serie entre los microcapilares bajo estudio y el patrón primario tipo pistón, el cual se usa como elemento de medición de caudal. El montaje consta de un sistema de control de presión a la entrada y salida del capilar por medio de reguladores de presión

mecánicos, medición de presión por medio de transductores de presión electrónicos, y medición de temperatura por medio de detectores de temperatura resistivos (RTD). Los valores registrados por estos medidores son tomados por un sistema de adquisición de datos, el cual muestra en tiempo real el comportamiento de las presiones y temperaturas del sistema y almacena estos valores en un archivo histórico, para luego evaluar los comportamientos a lo largo de la calibración.

Como matriz de dilución, se dispone de nitrógeno UHP (Ultra High Purity) grado 5.5 (impurezas menores a 1 ppm), el cual se encuentra a una presión aproximada de 1700 psi. Por esta razón, es necesario regular la presión para mantener presiones de entrada al capilar entre 110 psia y 40 psia. Tras el sistema de capilares también se instaló una válvula estranguladora, para cumplir con requerimiento operativo de mantener la presión de salida estable. La Figura 2 muestra el diagrama de proceso del sistema.

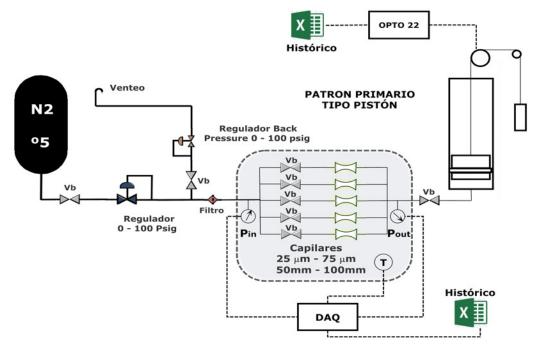


Figura 2. Esquema del montaje experimental para la caracterización de microflujos.

El caudal generado con este sistema se determinó con el patrón primario tipo pistón del CDT de GAS, el cual está controlado por un sistema de automatización que se encarga del control de la calibración y del monitoreo y registro de las variables del proceso (presión atmosférica, temperatura ambiente, presión del fluido, temperatura del fluido y volumen de la cámara).

4. Regulación de presión

La estabilidad de la presión, tanto en la entrada como a la salida del capilar, es fundamental para lograr una buena reproducibilidad en el microcaudal generado. Debido a que el mínimo requerimiento de caudal en la línea es inferior a 500 µL/min, surgió la necesidad de crear un *bypass* en la línea de flujo del MRC, de manera que se incrementara el flujo en la línea de suministro evitando cambios bruscos en la presión por la apertura y cierre permanente en el asiento del

regulador. Este efecto puede presentarse debido a la corta distancia entre el asiento y el actuador a estas condiciones de caudal (ver Figura 3b). Al provocar un caudal de fuga, el caudal en la línea principal se incrementa, garantizando una apertura total del regulador y por tanto una mayor estabilidad en la presión de la línea principal (ver Figura 3a).

Se instalaron reguladores de presión de asiento de dos etapas aguas abajo, ya que son más estables que los de asiento de una etapa, y un regulador *back pressure* aguas arriba, para generar el flujo *bypass* con presión en la línea de venteo regulada y así mantener el caudal en la línea sin picos de presión. La Figura 4 presenta los reguladores de presión seleccionados.

5. Regulación de caudal

Para poder controlar adecuadamente un amplio rango de caudales, se diseñó un colector compuesto por los capilares bajo estudio que

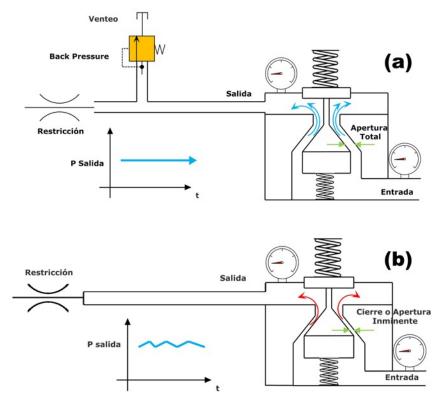
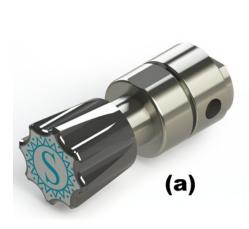


Figura 3. Apertura de regulador con flujo en bypass (a) y flujo directo (b).



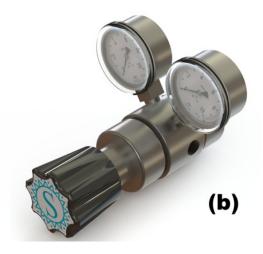


Figura 4. Reguladores de presión usados en el montaje experimental (a) Regulador Back Pressure (b) Regulador de dos etapas

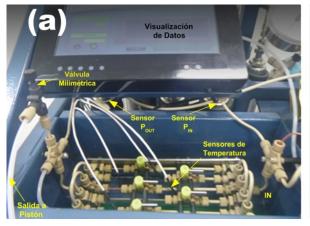
permite superponer el flujo de dos o más capilares en paralelo según sea necesario. Dentro del diseño del DGT se decidió sumergir el sistema en un líquido con alta capacidad calorífica y de esta manera amortiguar los efectos del cambio de la temperatura ambiente en la superficie del microcapilar. La Figura 5 presenta el sistema resultante.

6. Estimación teórica del caudal

Se realizó inicialmente una estimación teórica de flujos másicos por medio de una ecuación simplificada, como la de Hagen-Poiseuille [4], considerando el flujo como laminar, completamente desarrollado e incompresible, como lo aplicaron Bomelburg [5] y Olin [6]. La sintonización del modelo con los datos experimentales se realizará por medio de un factor de corrección. La Ecuación 1 es la ecuación básica utilizada

$$Q_{mt} = \frac{\pi \cdot D^4 \cdot (P_{in} - P_{out}) \cdot \overline{\rho}}{128 \cdot L \cdot \mu}$$
 (1)

Siendo D el diámetro interno del microcapilar, P_{out} la presión absoluta a la salida, P_{in} la presión absoluta a la entrada del micro-capilar, μ la viscosidad cinemática del gas, y $\bar{\rho}$ la densidad



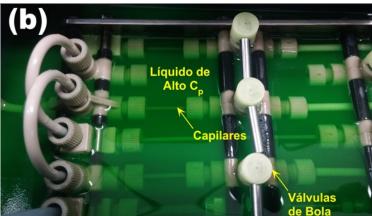


Figura 5. Fotografías del montaje experimental para la generación de micro-caudales

calculada con la presión promedio entre P_{in} y P_{out} , la cual se evalúa matemáticamente considerando el factor de compresibilidad (\mathbf{Z}) evaluado a través de la base de datos de referencia de las propiedades termodinámicas y de transporte de fluidos de NIST (Refprop 9.0) [7].

La comparación entre el caudal másico teórico Q_{mt} y el caudal másico experimental Q_{me} , obtenido por medición con un patrón primario tipo pistón con alcance de 1 cm³/min a 1000 cm³/min, permitiría determinar el coeficiente de descarga (C_d) , que es un factor de corrección, como se muestra en la Ecuación 2.

$$C_d = \frac{Q_{me}}{Q_{mt}} = \frac{128 \cdot L \cdot \mu \cdot Q_{me}}{\pi \cdot D^4 \cdot (P_{in} - P_{out}) \cdot \overline{\rho}}$$
(2)

RESULTADOS

Prueba de estabilidad de presión

La Tabla 1 resume el comportamiento de la presión de entrada a los capilares en la prueba de estabilidad. Allí se puede observar la máxima inestabilidad en la presión presentada por cada

capilar durante el proceso de calibración, en cada uno de los puntos de calibración con una duración aproximada de 200 s para cada punto. De esta manera se cumple con el requerimiento operativo en cuanto a la estabilidad en la presión se refiere ya que la máxima inestabilidad se presenta en el capilar de 50 µm x 50 mm siendo un 0,239%.

Caudal teórico y experimental

Para determinó cada capilar, experimentalmente el caudal másico resultante, entre 4 y 6 caídas de presión generadas a través del capilar. Cada experimento se llevó a cabo con 4 réplicas. Con temperatura bastante estable, estando alrededor de 20 °C en todos los casos. Posteriormente, se calculó el caudal teórico a través del capilar usando la Ecuación 1, para cada una de las condiciones experimentales en las que se midió el caudal. La Tabla 2 presenta los datos obtenidos tanto para los caudales experimentales como para los teóricos, mostrando también las desviaciones estándar de los valores temperatura y de caudal másico experimental como evidencia de la alta estabilidad de las pruebas.

50μmx50mm		50μmx100mm		75μmx50mm		75μmx100mm		25μmx100m		25μmx50mm	
Pin [psi]	Desviación máxima [%]										
110	0,239	110	0,05	90	0,03	90	0,04	90	0,04	100	0,07
100	0,094	90	0,12	80	0,17	80	0,16	80	0,15	85	0,06
90	0,159	70	0,10	70	0,11	70	0,10	65	0,06	65	0,17
70	0,126	60	0,13	55	0,05	50	0,07	55	0,13		•
60	0,129	50	0,13	40	0,09	40	0,10				
50	0,177	40	0,21			•		•			
40	0.221			•							

Tabla 1. Estabilidad de la presión de entrada de los capilares durante todo el proceso de calibración. La columna "Desviación máxima" presenta la diferencia porcentual más grande medida durante la prueba entre los valores instantáneos de la presión y su valor objetivo.

Capilar *	T Promedio [C]	Desv est T	Δ P [kPa]	Qe [0g/s]	Desv est Qe	Qt [2g/s]
	19,17	0,014	171,706	234,031	0,118	310,413
	19,20	0,023	240,669	386,988	0,282	519,689
75v50	19,25	0,006	309,608	550,688	0,557	777,600
75x50	19,04	0,020	378,536	787,376	0,937	1083,868
	19,08	0,024	447,478	1005,746	0,174	1438,455
	19,10	0,005	516,430	1220,653	0,809	1841,053
	19,07	0,013	171,706	133,022	0,138	155,277
	19,10	0,009	240,669	229,807	0,251	259,907
75x100	19,10	0,008	309,608	340,438	0,190	388,799
73,100	19,11	0,009	378,536	481,318	0,237	541,933
	19,14	0,004	447,478	627,942	0,520	719,109
	19,15	0,018	516,430	785,880	0,107	920,540
	20,01	0,081	171,732	58,476	0,053	60,967
	19,99	0,048	240,674	105,839	0,246	102,083
50x50	19,98	0,044	309,620	158,987	0,145	152,723
30,30	19,99	0,070	378,558	219,154	0,290	212,923
	19,96	0,043	447,492	294,165	0,283	282,636
	20,03	0,060	516,435	371,019	0,462	361,670
	20,12	0,014	171,740	28,919	0,337	30,464
	20,13	0,000	240,691	44,630	0,153	50,993
50x100	20,15	0,020	309,638	65,179	0,038	76,300
JUNIOU	20,11	0,037	378,592	87,142	0,142	106,433
	19,87	0,090	447,528	111,821	0,237	141,411
	19,91	0,115	516,458	136,158	0,316	180,909
	19,30	0,036	171,732	2,484	0,064	3,831
	19,37	0,015	240,674	5,170	0,037	6,411
25x50	19,45	0,034	309,620	8,270	0,032	9,584
23,30	19,66	0,014	378,558	12,174	0,038	13,333
	19,83	0,036	447,492	16,377	0,044	17,675
	19,97	0,041	516,435	20,091	0,190	22,623
	19,14	0,036	309,667	3,877	0,115	4,799
25x100	19,14	0,058	378,601	6,322	0,099	6,688
	19,27	0,047	447,543	8,848	0,207	8,873
	19,25	0,042	516,484	12,270	0,087	11,361

T promedio y Desv est T corresponden a la media y la desviación estándar de las mediciones de temperatura entre las 4 réplicas. ΔP es la caída de presión generada. Qe y Desv est Qe corresponden al promedio y la desviación estándar del caudal experimental de las 4 réplicas. Qt es el caudal teórico calculado con la Ecuación 1.

Tabla 2. Caudales másicos y experimentales obtenidos durante la prueba.

Coeficiente de descarga Cd

A partir de la Ecuación 2, con el caudal experimental y el cálculo del caudal teórico a las mismas condiciones de la prueba, se determinó el coeficiente de descarga C_d , el cual corrige el modelo matemático para obtener los caudales generados experimentalmente. Los resultados obtenidos se ajustaron utilizando regresión lineal múltiple, y se propusieron diferentes modelos para cada microcapilar. Los criterios de comparación

entre modelos condujeron a concluir que para cada capilar hay un modelo polinómico conveniente, en este caso el modelo cuadrático tiene los mejores ajustes excepto para el capilar de 75 μ m x 50mm. La Figuras 6 muestra los resultados del modelo más conveniente para el C_d de los capilares bajo análisis, incluyendo los datos estadísticos como F_0 del análisis de varianza (Anova), coeficiente de determinación (R^2) y el coeficiente de determinación ajustado (R^2 aj).

^{*}El primer número representa el diámetro del capilar (en µm) y el segundo la longitud (en mm).

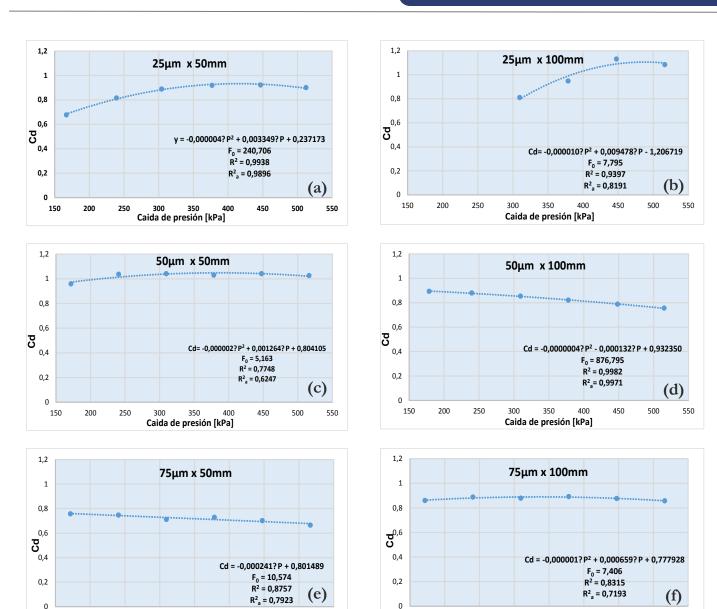


Figura 6. Resultados del modelado matemático del coeficiente de descarga con respecto a la caída de presión

550

150

200

DISCUSIÓN

350

Caida de presión [kPa]

Al determinar el coeficiente de descarga (Ecuación 2), el cual es la relación entre el caudal teórico y el medido con el patrón, se obtuvieron valores comprendidos entre 0,8 y 1,2. La diferencia entre valores experimentales y teóricos en este caso puede deberse a la simplicidad de la ecuación mecanística utilizada, que no considera posibles efectos como la rugosidad interna, la circularidad del micro capilar y la porosidad del material, y además su validez presenta restricciones respecto

al régimen de flujo. El caudal real también tiene una alta sensibilidad con la densidad del fluido, y esta propiedad puede entonces estar afectando la precisión del modelo teórico, ya que no fue posible medir exactamente la temperatura del fluido a su paso por el capilar sino en la cámara del pistón, que la densidad afecta la viscosidad del fluido, y que pequeñas imperfecciones del material pueden modificar el flujo del fluido. Por otra parte, el coeficiente de descarga, que idealmente debe ser una constante de corrección, varió significativamente dependiendo de la caída

Caida de presión [kPa]

500

150

200

250

de presión; esto a pesar de que no se estudió el efecto de la temperatura sobre el caudal, pues las pruebas se ejecutaron con variaciones de temperatura menores a 1 %.

Para obtener un modelo teórico que represente mejor el comportamiento de los micro-caudales a través de los micro-capilares, en necesario examinar el efecto de los factores anteriormente mencionados, e incluir en el modelo aquellos que sean más relevantes. Igualmente, es de gran importancia evaluar el efecto de la temperatura sobre los micro-caudales generados al paso del fluido por los capilares. De esta manera el modelado matemático será más apropiado, ya sea logrando un modelo mecanístico más adecuado para micro-capilares, o por lo menos consiguiendo un modelo que pueda ser ajustado a los valores reales por medio de un coeficiente de descarga C_d constante (o con una tendencia uniforme para diferentes capilares, de modo que el modelo de ajuste sea más universal).

CONCLUSIONES

Se logró caracterizar el flujo a través de 6 microcapilares con función de la caída de presión a una temperatura cercana a 20 °C, utilizando la ecuación de Hagen-Poiseuille y un coeficiente de descarga. Este coeficiente de descarga no resultó constante para cada capilar, y se utilizó regresión lineal múltiple para ajustar su valor respecto a la caída de presión generada.

La caracterización del caudal de los micro-capilares permite determinar el flujo a través de éstos dependiendo de la caída de presión a través del capilar, de modo que controlando la presión de entrada y manteniendo constante la de salida se puede lograr los flujos deseados por cada línea de corriente activa en el DGT, con un rango de caudales importante.

El sistema de micro-capilares caracterizado permite obtener caudales entre 2,5 y 1200 µg/s, lo que a su

vez le confiere la posibilidad al DGT de realizar mezclas dinámicas con relaciones de caudal de 2000:1 inclusive. De esta manera, el dispositivo permite generar gran cantidad de MR de diferente concentración a partir de un MRC y un gas de dilución, y es posible generar MR de concentraciones del orden de 0,1 ppm.

REFERENCIAS

- 1. Hard S, F S. Microfluidic Technologies for Miniaturized Analysis: Springer; 2007.
- 2. International Organization for Standardization. 2003. Gas analysis Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods Part 1: Methods of calibration, ISO TC 158, ISO 6145-1.
- 3. Kawakita K, Pereira MT. Experimental Investigation on Critical Flow Through Microorifices and Capillaries. IPT-Institute for Technological Research. 2000:10.
- 4. Chakraborty J, S C. Some Fundamental Aspects of Fluid Mechanics over Microscopic Length Scales. Mechanics Over Micro and Nano Scales. 2011:1-60.
- 5. Bomelburg H. Estimation of Gas Leak Rates through Very Small Orifices and Channels. 1977.
- 6. Olin J. Capillary Tube Thermal Mass Flow Meters & Controllers. Sierra Instrument. 2013.
- 7. Lemmon E, Huber M, MO M. NIST Standard ReferenceDatabase 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties REFPROP. 9.0. 2010:http://nist.gov/srd/nist23.cfm.