



(51) Clasificación Internacional de Patentes:
G01N 11/16 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2015/070527

(22) Fecha de presentación internacional:
7 de julio de 2015 (07.07.2015)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201431106 23 de julio de 2014 (23.07.2014) ES

(71) Solicitantes: **UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA** [ES/ES]; Calle Bravo Murillo, 38, E-28015 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID** [ES/ES]; Calle Donoso Cortés, 65, E-28015 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, E-28040 Madrid (ES).

(72) Inventores: **RUBIO ÁLVAREZ, Miguel Ángel**; Calle Bravo Murillo, 38, E-28015 Madrid (ES). **TAJUELO RODRÍGUEZ, Javier**; Calle Bravo Murillo, 38, E-28015 Madrid (ES). **MARTÍNEZ PEDRERO, Fernando**; Calle Donoso Cortés, 65, E-28015 Madrid (ES). **GONZÁLEZ RUBIO, Ramón**; Calle Donoso Cortés, 65, E-28015 Madrid (ES). **ORTEGA GÓMEZ, Francisco**; Calle Donoso Cortés, 65, E-28015 Madrid (ES). **PASTOR RUIZ, Juan Manuel**; Calle Ramiro de Maeztu, 7, E-28040 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: CALIBRATION METHOD FOR MAGNETIC PROBES FOR MAGNETIC NEEDLE INTERFACIAL SHEAR RHEOMETERS

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN PARA SONDAS MAGNÉTICAS DE REÓMETROS INTERFACIALES DE CIZALLA POR AGUJA MAGNÉTICA

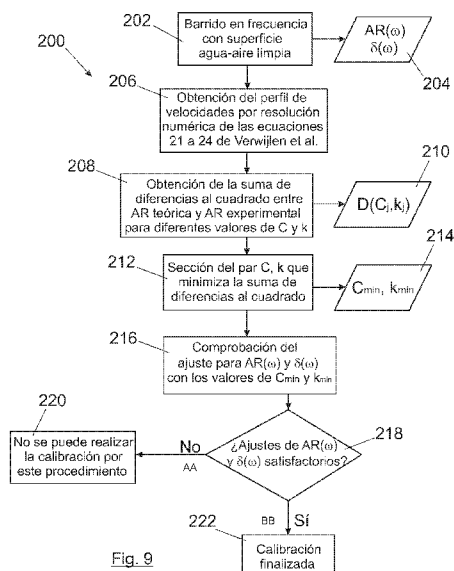


Fig. 9

- 202 Frequency sweep with clean water-air surface
206 Obtaining of the speed profile by numerically solving equations 21 to 24 of Verwijlen et al.
208 Obtaining of the sum of squared differences between theoretical AR and experimental AR for different values of C and k
212 Selection of pair C, k that minimizes the sum of squared differences
216 Checking of the adjustment for AR(ω) and δ(ω) with the values of C_{min} and k_{min}
218 Adjustments of AR(ω) and δ(ω) satisfactory?
220 Calibration cannot be performed with this method
222 Calibration complete
AA No
BB Yes

(57) Abstract: The invention relates to a calibration method for magnetic probes for magnetic needle interfacial shear rheometers, comprising: taking measurements (202) of the movement of the magnetic probe (14) in a film-free water-air interface within a range of frequencies ω; obtaining (204) the deformation/force amplitude ratio AR(ω) and the phase difference δ(ω) between the voltage σ applied to the coils (3) of the rheometer (9) and the surface deformation γ produced by the movement (d) of the magnetic probe (14); setting initial values for the unit conversion constant C and the effective elastic constant of the oscillator k; obtaining the speed profile in the sub-phase (206) by numerically solving the speed field equations; obtaining (210) a distance D(C_j, k_j) between the theoretical deformation/force amplitude ratio AR_T ratio and the experimental deformation/force amplitude ratio AR_E for different values of C and k; selecting (212) the pair (C_{min}, k_{min}) that minimises the distance D(C_j, k_j).

(57) Resumen: Procedimiento de calibración para sondas magnéticas de reómetros interfaciales de cizalla por aguja magnética, que comprende: - realizar medidas (202) del desplazamiento de la sonda

[Continúa en la página siguiente]



TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible):*

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,
SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,

HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL,
PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

magnética (14) en una interfase agua-aire sin película en un rango de frecuencias ω ; - obtener (204) la relación de amplitudes deformación/fuerza $AR(\omega)$ y desfase $\delta(\omega)$ entre la tensión σ aplicada a las bobinas (3) del reómetro (9) y la deformación γ superficial producida por el desplazamiento (d) de la sonda magnética (14); - fijar valores iniciales para la constante de conversión de unidades C y la constante elástica efectiva del oscilador k; - obtener el perfil de velocidades en la subfase (206) mediante resolución numérica de las ecuaciones del campo de velocidades; - obtener (210) una distancia $D(C_j, k_j)$ entre la relación de amplitudes deformación/fuerza teórica ART y la relación de amplitudes deformación/fuerza experimental ARE para diferentes valores de C y k; - seleccionar (212) el par (C_{min}, k_{min}) que minimiza la distancia $D(C_j, k_j)$.

PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN PARA SONDAS MAGNÉTICAS DE REÓMETROS INTERFACIALES DE CIZALLA POR AGUJA MAGNÉTICA

DESCRIPCIÓN

5

Campo de la invención

La presente invención se engloba dentro del campo de los reómetros interfaciales de cizalla por aguja magnética (en adelante RICAM). Estos sistemas miden las propiedades mecánicas (viscoelásticas) de capas finas (en adelante películas) de materiales de interés industrial o biomédico por medio de agujas magnéticas movidas por campos magnéticos.

10

Antecedentes de la invención

Lista de referencias citadas:

15

BROOKS, CT et al. An Interfacial Stress Rheometer To Study Transitions in Monolayers at the Air–Water Interface, *Langmuir*, Vol. 15, No. 7, 11 de marzo de 1999, páginas 2450–2459 [en línea], [recuperado el 2015-04-16]. Recuperado de internet <URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la980465r>> <DOI: 10.1021/la980465r>.

20

REYNAERT, S et al. Analysis of the Magnetic Rod Interfacial Stress Rheometer. *Journal of Rheology*, Vol. 52, No. 1, 2008, páginas 261-285 [en línea], [recuperado el 2015-04-16]. Recuperado de internet <URL: <http://scitation.aip.org/content/sor/journal/jor2/52/1/10.1122/1.2798238>> <DOI: 10.1122/1.2798238>.

25

VERWIJLEN, T et al. Study of the Flow Field in the Magnetic Rod Interfacial Stress Rheometer. *Langmuir*, Vol. 27, No. 15, 22 de junio de 2011, páginas 9345-9358 [en línea], [recuperado el 2015-04-16]. Recuperado de internet <URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la201109u>> <DOI: 10.1021/la201109u>.

30

La reología permite conocer las propiedades mecánicas de los materiales, y obtener su caracterización a partir de las relaciones entre esfuerzos y deformaciones. La reología interfacial es una rama específica de la reología que estudia las propiedades de las interfases que se forman entre dos fluidos. La reología interfacial es útil para la

caracterización de sistemas coloidales (espumas, suspensiones, microemulsiones), donde los fenómenos interfaciales dominan su comportamiento.

5 En la reología interfacial se estudia el comportamiento viscoelástico de los sistemas bidimensionales considerando sólo los movimientos en el plano xy. Se pueden considerar dos componentes del movimiento en la interfase: compresión y cizalla. En el modo de compresión (dilatacional) se distinguen regiones de la película que sufren esfuerzos compresivos y otras regiones que sufren esfuerzos expansivos. En el modo de cizalla, que es el correspondiente al sistema RICAM, se generan movimientos laterales que no deforman
10 las líneas de fluido contiguas de la película.

Los reómetros interfaciales de aguja están formados por una bandeja en cuyo interior se introduce el fluido que formará la subfase (habitualmente agua de alta pureza). Sobre la interfase agua-aire formada se deposita la película de surfactante. A continuación se ejerce
15 sobre la película una tensión (fuerza / longitud) a través de una aguja magnética, que se utiliza a la vez como excitación y testigo, y que se mueve mediante la generación controlada de un gradiente de campo magnético. La posición de equilibrio de la aguja se fija en la mayoría de reómetros mediante la generación de un pozo de potencial en virtud de un par de bobinas en configuración Helmholtz. Debido al menor momento magnético de los
20 microhilos empleados, se ha sustituido este sistema por un imán de neodimio-hierro-boro colocado en la cubierta de la bandeja, de modo que se genera un pozo de potencial que centra la aguja en la posición deseada en ausencia de fuerzas. La deformación provocada, que se medirá en cada instante mediante el seguimiento de la posición de la aguja con una cámara CCD, cizallará la película que la circunda con una tensión de cizalladura
25 determinada. Las unidades de la tensión en reología 2D son N/m.

Los sistemas RICAM miden las propiedades viscoelásticas, de elasticidad y viscosidad, de un material. La elasticidad de un material sólido relaciona la tensión ejercida sobre él y su deformación elástica recuperable, mientras que en la viscosidad la respuesta ante una
30 tensión ejercida no es sufrir una deformación elástica recuperable, sino fluir, lo que es propio de los líquidos. Frente a estos dos comportamientos ideales, la mayoría de los materiales reales sometidos a tensiones presentan, en mayor o menor medida, tanto una respuesta elástica como una respuesta viscosa. La obtención de las propiedades viscoelásticas de un material es la determinación experimental de la relación entre la componente elástica y la

viscosa de dicho material. En el caso de reología 2D, donde se analizan sistemas superficiales, se extraen coeficientes de viscosidad y elasticidad superficiales.

En la actualidad existen sistemas RICAM comerciales, como los fabricados por KSV-NIMA, que utilizan como sondas agujas formadas por un núcleo de material metálico magnético encapsulado dentro de un capilar de vidrio. Es bien conocido desde hace tiempo (Brooks et al., Langmuir, 1999) que el diámetro externo de la sonda determina la resolución última del equipo experimental, de manera que sondas más finas permiten medir las propiedades de películas que oponen menor resistencia a la deformación, es decir, tienen mejor resolución. Por otro lado, la utilización de sondas de diámetro menor presenta ventajas, como por ejemplo la disminución de la inercia de la sonda, pero también inconvenientes, como la necesidad de campos magnéticos de mayor intensidad.

Las sondas comercializadas por KSV-NIMA tienen en la actualidad 200 micras de radio, con las que se consigue una resolución de 10^{-6} Pa.m.s en viscosidad interfacial y 10^{-6} N/m en módulo dinámico.

Es importante destacar que cada sonda requiere de manera ineludible una calibración específica antes de cada medida, puesto que su respuesta depende de la configuración del campo magnético, de las características magnéticas (momento magnético, curva de imanación) y geométricas (diámetro, longitud) de la sonda y de los fluidos en cuya interfase se sitúa la sonda. Por lo tanto, los equipos RICAM actuales trabajan realizando dos etapas:

- i) la calibración de la respuesta de la sonda con una superficie fluido-fluido sin película en la interfase, y
- ii) la realización de las medidas con la película en la interfase y el tratamiento de los datos obtenidos utilizando en dicho tratamiento las constantes obtenidas en la calibración de la sonda.

El método utilizado de forma general en la actualidad para dicha calibración, mediante el que se consiguen ajustes razonables, ha sido descrito ampliamente en la literatura (Brooks et al., Langmuir, 1999) y consta de las siguientes etapas:

1. Realización de medidas en una interfase agua-aire sin película en un rango amplio de frecuencia, ω (típicamente entre 0,1 y 10 s^{-1}).
2. Ajuste de la respuesta de amplitud para la sonda en cuestión a la respuesta de un oscilador amortiguado y forzado, es decir, ajuste de la razón entre las amplitudes de

la oscilación de la posición de la aguja y la oscilación de la corriente que gobierna el campo magnético a la ecuación 2 de la referencia de Brooks et al, Langmuir, 1999.

$$AR_{sys} = C \left(\frac{Z}{F} \right)_{exp} = \frac{1}{\sqrt{(k - m\omega^2)^2 + (\omega d)^2}}$$

Este ajuste permite la obtención de las constantes siguientes:

- a. Constante de conversión de unidades experimentales (A/pixel) a unidades del S.I. (N/m), C, a partir de la relación entre los valores de la respuesta de amplitud a frecuencias altas y la masa de sonda.
- b. Constante elástica efectiva del oscilador, k, a partir del valor constante de la respuesta de amplitud a baja frecuencia.
- c. Coeficiente de arrastre debido a la viscosidad de la subfase, d.

En cuanto a la etapa de toma de medidas para la película que se desee caracterizar y el tratamiento de los datos, el método más actual se basa en la resolución numérica/analítica del campo de velocidades del fluido, para el caso de interfases agua-aire (Reynaert et al., Journal of Rheology, 2008), adaptado para el cálculo de los módulos dinámicos de las películas (Verwijlen et al., Langmuir, 2011). Este procedimiento permite obtener de manera correcta el número de Boussinesq, Bo, que es un parámetro importante en las medidas puesto que representa la relación entre las resistencias al movimiento de la aguja ejercidas por la película interfacial y la subfase, respectivamente. Por lo tanto, cuanto más alto sea el valor de Bo más precisa y fiable es la medida realizada.

El desglose en etapas de este método de tratamiento de datos es como sigue:

1. Realización de medidas en una interfase con película en un rango amplio de frecuencia, ω (típicamente entre 0,1 y 10 s⁻¹).
2. Selección de un valor inicial para la constante Bo.
3. Resolución numérica de las ecuaciones del campo de velocidades en la subfase y la película en la formulación descrita en Verwijlen et al. Langmuir, 2011, (ecuaciones 21 a 24) para la configuración correspondiente a los experimentos de la etapa 1.
4. Corrección del valor de Bo por medio del cociente entre la respuesta de amplitud experimental y la obtenida en la etapa 3 (Verwijlen et al., Langmuir, 2011, ecuaciones 25 a 27).
5. Repetición iterativa de las etapas 3 y 4 hasta obtener convergencia en el valor de Bo.
6. Utilización del valor de Bo para la obtención de los módulos dinámicos de acuerdo con las expresiones dadas en Verwijlen et al., Langmuir, 2011.

Utilizando estos procedimientos con las sondas comerciales de menor diámetro los valores mínimos de las componentes del módulo dinámico que se pueden medir son del orden de 10^{-6} N/m.

5

Es interesante mejorar este umbral de medida porque la falta de resolución en la medición de las propiedades mecánicas de las películas de baja viscosidad interfacial impide el estudio de películas diluidas (bajo número de moléculas por unidad de superficie), cuyas propiedades mecánicas son de gran interés. Por ejemplo, en la industria de la cosmética esta limitación en la resolución impide estudiar cuánto se puede disminuir la concentración superficial en la película (es decir, la cantidad de moléculas de tensioactivo) manteniendo las propiedades buscadas del recubrimiento, dato que puede tener repercusiones evidentes en aspectos tanto económicos como medioambientales.

10

15

Por otro lado, se conoce la existencia de microhilos magnéticos con diámetros entre 10 y 25 micras, pero sin embargo el sistema de calibración estándar no sirve para estos microhilos.

Descripción de la invención

20

La invención se refiere a un nuevo procedimiento de calibración de la respuesta de sondas de baja inercia en sistemas RICAM (reómetros interfaciales de cizalla por aguja magnética). Este nuevo procedimiento de calibración también es aplicable a las sondas comerciales actuales.

25

Este procedimiento de calibración permite tener en cuenta de manera correcta los efectos debidos a la masa de la aguja y a la componente desfasada (imaginaria) del campo de velocidades de la subfase para sondas de pequeño diámetro.

30

El nuevo sistema de calibración utiliza la formulación de Verwijlen et al., Langmuir, 2011 (ya descrito anteriormente en el apartado anterior) de las ecuaciones del campo hidrodinámico de velocidades de la subfase; de este modo se tiene en cuenta correctamente la componente imaginaria de la resistencia viscosa de la subfase.

El procedimiento de calibración para sondas magnéticas de reómetros interfaciales de cizalla por aguja magnética, objeto de la presente invención, comprende:

- realizar medidas del desplazamiento de la sonda magnética en una interfase agua-aire sin película en un rango de frecuencias ω , seleccionado preferentemente entre 0,01 y 100 s⁻¹;

- obtener, a partir de dichas medidas, la relación de amplitudes deformación/fuerza $AR(\omega)$ y el desfase $\delta(\omega)$ entre la tensión σ aplicada a las bobinas del reómetro y la deformación γ superficial producida por el desplazamiento de la sonda magnética;

- fijar unos valores iniciales para la constante de conversión de unidades C y la constante elástica efectiva del oscilador k sobre los que centrar el estudio numérico de la función distancia, así como el tamaño de paso correspondiente;

- obtener el perfil de velocidades en la subfase mediante resolución numérica de las ecuaciones del campo de velocidades;

- obtener una distancia $D(C_j, k_j)$ entre la relación de amplitudes deformación/fuerza teórica AR_T y la relación de amplitudes deformación/fuerza experimental AR_E para diferentes valores de C y k ;

- seleccionar el par (C_{min}, k_{min}) que minimiza la distancia $D(C_j, k_j)$, los cuales se utilizarán en el tratamiento de las medidas posteriores.

En una realización preferida, el nuevo método de calibración comprende las siguientes etapas:

1. Realización de medidas en una interfase sin película en un rango amplio de frecuencia, ω (típicamente entre 0,01 y 100 s⁻¹).

2. Se fijan unos valores iniciales para las constantes C , k , sobre los que centrar la región del espacio (C, k) que se estudiará para buscar el par que mejor ajuste la ecuación teórica a los experimentos.

3. Resolución numérica de las ecuaciones del campo de velocidades en la subfase en la formulación descrita en Verwijlen et al., Langmuir, 2011, (ecuaciones 21 a 24) para la configuración correspondiente a los experimentos de la etapa 1.

4. Variando los valores de C y k de forma discreta en unos intervalos adecuados, se calcula para cada par (C_j, k_j) la respuesta en amplitud teórica $AR_T(\omega, C_j, k_j)$.

5. Para cada par (C_j, k_j) se calcula la suma en ω de las diferencias al cuadrado entre los puntos de la respuesta en amplitud teórica, $AR_T(\omega, C_j, k_j)$ (ecuaciones 25 y 26), y la respuesta obtenida experimentalmente, $AR_E(\omega)$. Se tiene por tanto una función $D(C_j, k_j)$.

6. Se identifica el par de valores de C y k para el cual se obtiene el mínimo valor de $D(C_j, k_j)$, que son los que se utilizarán en el tratamiento de las medidas posteriores

$(C_{\min}, k_{\min})$.

En una realización preferida la distancia $D(C_j, k_j)$ es la suma en frecuencias ω de las diferencias al cuadrado entre la relación de amplitudes deformación/fuerza teórica AR_T y la relación de amplitudes deformación/fuerza experimental AR_E para diferentes valores de C y k . Sin embargo, se pueden considerar otras distancias, por ejemplo:

- la suma en frecuencias ω de las diferencias al cuadrado entre los logaritmos en cualquier base de la relación de amplitudes deformación/fuerza teórica AR_T y de la relación de amplitudes deformación/fuerza experimental AR_E para diferentes valores de C y k .
- la suma en frecuencias ω de los valores absolutos de las diferencias entre la relación de amplitudes deformación/fuerza teórica AR_T y la relación de amplitudes deformación/fuerza experimental AR_E para diferentes valores de C y k .
- la suma en frecuencias ω de los valores absolutos de las diferencias entre los logaritmos en cualquier base de la relación de amplitudes deformación/fuerza teórica AR_T y de la relación de amplitudes deformación/fuerza experimental AR_E para diferentes valores de C y k .

El procedimiento de calibración es de especial aplicación para sondas magnéticas consistentes en microhilos magnéticos con diámetros entre 10 y 25 micras.

Breve descripción de los dibujos

A continuación se pasa a describir de manera muy breve una serie de dibujos que ayudan a comprender mejor la invención y que se relacionan expresamente con una realización de dicha invención que se presenta como un ejemplo no limitativo de ésta.

La Figura 1A muestra una película deformada por una aguja. La Figura 1B representa una sección vertical de la Figura 1A.

La Figura 2 muestra la tensión y deformación en el plano complejo.

La Figura 3 representa un esquema de un equipo RICAM (reómetro interfacial de cizalla por aguja magnética) según el estado del arte.

La Figura 4 representa un diagrama de flujo del procedimiento de calibración según el

estado del arte para sondas magnéticas de equipos RICAM.

La Figura 5A muestra los datos recogidos durante un procedimiento de calibración sobre la posición de la aguja en función del tiempo para $\omega=6.28 \text{ s}^{-1}$, $I=0.01 \text{ A}$, mientras que la Figura 5B muestra el ajuste de dichos datos a una función seno.

Las Figuras 6, 6B y 6C muestran las amplitudes del desplazamiento de la aguja obtenidas frente a las amplitudes del forzamiento durante un procedimiento de calibración para frecuencias de excitación de las bobinas de 0.628 s^{-1} y 0.0628 s^{-1} y 18.85 s^{-1} , respectivamente. De este modo nos aseguramos de que estamos realizando la calibración en el régimen lineal, es decir, en aquellas deformaciones lo suficientemente pequeñas para que la relación tensión/deformación sea constante a una frecuencia dada.

La Figura 7 muestra la relación de amplitudes entre las oscilaciones de la corriente de pilotaje del campo magnético y del desplazamiento de la aguja comercial ISR-42, y el resultado de la calibración obtenida por el método de calibración del estado del arte.

En la Figura 8 se muestra el aspecto típico de la relación de amplitudes para un microhilo, de 24.6 micras de diámetro y 22 mm de longitud, en una superficie agua-aire sin película.

La Figura 9 representa un diagrama de flujo del procedimiento de calibración propuesto en la presente invención para sondas magnéticas de equipos RICAM.

En la Figura 10 se muestra el resultado de una calibración realizada según el procedimiento de la presente invención para un microhilo en una interfase agua-aire sin película.

En la Figura 11 se muestra el resultado de una calibración realizada según el procedimiento de la presente invención para una aguja comercial ISR-42 en una interfase agua-aire sin película.

Descripción detallada de la invención

Los reómetros interfaciales de cizalla por aguja magnética (RICAM) miden las propiedades viscoelásticas de capas finas de un material por medio de una aguja magnética movida por campos magnéticos. En la **Figura 1A** se representa un sistema constituido por una película 10 confinada entre dos paredes planas 12 que se mantienen en reposo y forman un canal

de anchura W , mientras que la **Figura 1B** muestra una sección vertical del sistema. En el eje del canal hay una aguja 14 descansando en la interfase. Si sobre la aguja 14 se ejerce una fuerza F en la dirección del eje del canal, la aguja se desplaza longitudinalmente. En su desplazamiento, transmite una tensión a la región de la película que la circunda provocando su deformación. Si el desplazamiento de la aguja es d , la deformación de la superficie será

$$\gamma = \frac{d}{W/2}.$$

Si consideremos que la tensión σ que ejercemos sobre la aguja es periódica, $\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t)$, la deformación γ que se obtiene midiendo la posición de la aguja en función del tiempo también será periódica, $\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta)$. El módulo dinámico G se define como la relación entre tensión σ y deformación γ , que empleando el exponente complejo toma la forma:

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma_0 \cos(\omega t)}{\gamma_0 \cos(\omega t - \delta(\omega))} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\gamma_0 e^{j(\omega t - \delta(\omega))}} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta(\omega)}$$

La **Figura 2** muestra la tensión y deformación en el plano complejo. Puesto que se trata de un número complejo, se le denomina también módulo complejo G^* . Se puede por tanto separar su parte real e imaginaria:

$$G^* = G' + iG''$$

Debido a la elasticidad la tensión y deformación son proporcionales, mientras que debido a la viscosidad la tensión y velocidad de deformación son proporcionales. Teniendo en cuenta que en un movimiento oscilatorio posición y velocidad están desfasados 90° , se puede concluir que la parte real del módulo complejo se debe a la elasticidad de la película, mientras que la parte imaginaria se debe a la componente viscosa:

G' : Módulo elástico o de almacenamiento (en coherencia con la idea de elasticidad como almacenamiento de energía).

G'' : Módulo viscoso o de pérdidas (en coherencia con la idea de viscosidad como disipación de energía).

Se puede concluir que la relación entre el módulo elástico y el módulo viscoso viene determinada por el ángulo de desfase δ entre tensión y deformación:

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta(\omega)$$

De esta forma, si:

$$\delta(\omega) = 0^\circ \rightarrow \tan \delta(\omega) = 0 \rightarrow G'' = 0 \rightarrow \text{Superficie puramente elástica.}$$

$$\delta(\omega) = 90^\circ \rightarrow \tan \delta(\omega) = \infty \rightarrow G' = 0 \rightarrow \text{Superficie puramente viscosa.}$$

5

Midiendo la relación entre tensión y deformación se determina $|G^*|$, y midiendo el desfase δ entre tensión y deformación se determina la relación entre la parte elástica y viscosa de G^* .

10 En la Figura 1B se observa una sección vertical del sistema. Las propiedades geométricas definen de un modo crítico su comportamiento, especialmente la relación entre el arrastre que sufre la aguja debido a la interfase y el que sufre debido a la subfase. Una de las mayores dificultades en reología interfacial reside, precisamente, en tener la seguridad de estar midiendo las propiedades interfaciales y no, en nuestro caso, las de la subfase de
15 agua.

Se puede considerar que el arrastre que sufre la aguja 14 se debe a dos términos:

- Por un lado, el que provoca la película, y que se produce a lo largo del perímetro (línea de flotación) de la aguja, denominado P_c en la Figura 1B.
- 20 - Por otro lado, el arrastre debido a la subfase de agua, y que se produce a lo largo de toda la superficie A_c de contacto entre esta y la aguja 14.

La **Figura 3** representa un esquema de un sistema RICAM típico (reómetro interfacial de cizalla por aguja magnética 9), identificando sus elementos principales:

- 25 - Bandeja o cubeta de Langmuir 1, donde se deposita la subfase de agua sobre la que se generan las películas a estudiar.
- Cámara CCD 2 para la videocaptura del movimiento de la sonda.
- Bobinas 3 para la generación del gradiente de campo magnético oscilante que gobierna el movimiento de la aguja.
- 30 - Canal 4, formado por dos láminas de vidrio, dentro del cual se produce el movimiento de la aguja.
- Ventana 5 de cuarzo a través de la cual se ilumina la aguja.
- Barreras móviles 6 para controlar la extensión espacial de la película, que permiten variar la concentración superficial de la película.

- Fuente de luz 7 para iluminar la aguja a través de la ventana de cuarzo.

El fondo y bordes de la bandeja, así como las dos barreras móviles, están recubiertos de teflón. En el centro de la bandeja 1 se dispone un canal 4 formado por dos placas de vidrio paralelas, separadas una distancia $W=2$ cm, y de longitud mucho mayor que la longitud de la aguja. La aguja empleada (ISR 27) está compuesta por un núcleo de ferrita en el interior de un capilar de vidrio, de longitud total $L=2.7$ cm y masa $m=7.8$ mg. En el centro del canal formado, la base de la bandeja tiene una ventana 5 circular de vidrio de 2 cm de diámetro; en el eje vertical de esta ventana hay, en la parte inferior una fuente de luz 7, y en la parte superior una cámara CCD 2 conectada a un objetivo zoom. Ello permite detectar la posición de la punta de la aguja en cada instante.

El eje del canal coincide con el eje de dos bobinas 6 colocadas simétricamente respecto al centro del reómetro. Estas dos bobinas están dispuestas en configuración anti-Helmholtz, es decir, separadas una distancia igual a su radio, y atravesadas por la misma corriente en sentido inverso. Las bobinas 6 están conectadas a la salida de un amplificador de corriente. La entrada que gobierna el amplificador está conectada al generador de funciones de un ordenador. Por último, el ordenador recoge también la señal de la cámara CCD 2, de modo que se conoce tanto la tensión ejercida como la posición de la aguja en cada instante.

Para minimizar la sensibilidad del sistema frente a impurezas que se depositan en la interfase agua-aire, se emplea una caja formada por placas de metacrilato que rodea la bandeja y la aísla del exterior. De este modo se protege la interfase de corrientes de aire que podrían generar flujos que distorsionen la medida.

Las películas finas que se desea investigar se crean sobre interfaces fluido-fluido (habitualmente agua-aire) en la cubeta de Langmuir 1. Sobre la misma interfase se coloca una aguja magnética que se mantiene a flote por fuerzas de capilaridad. Por la acción de un campo magnético controlado se induce un movimiento longitudinal oscilatorio en la aguja. De la relación entre las amplitudes de las oscilaciones del campo magnético y la posición de la aguja y de la fase relativa entre ellas se puede obtener con precisión el módulo dinámico G , con sus componentes elástica G' y viscosa G'' . A partir del módulo dinámico G se puede obtener la viscosidad compleja de las películas.

Las películas finas que separan fases fluidas se dan en todos los procesos industriales en

que intervienen o se producen coloides, micelas, espumas y aerosoles, por lo que el conocimiento de las propiedades mecánicas de dichas películas tiene repercusiones prácticas de gran relevancia.

- 5 La **Figura 4** representa un diagrama de flujo del procedimiento de calibración 100 para sondas magnéticas de equipos RICAM según el estado del arte. Antes de medir las propiedades de una película hay que caracterizar el sistema; es decir, medir la relación de amplitudes deformación/fuerza ($AR(\omega)$ a partir de ahora) de la superficie de agua limpia. De este modo, cuando se mida la $AR(\omega)$ para una película, se podrá estimar si la componente
- 10 de la respuesta de la aguja debida a la subfase de agua es despreciable frente a la debida a la película.

El método de calibración 100 ya conocido comprende las siguientes etapas:

1. Barrido en frecuencia con superficie agua-aire limpia 102: realización de medidas en una interfase agua-aire sin película en un rango amplio de frecuencia ω (típicamente entre 0,01 y 100 s^{-1}), a partir de las cuales se determina 104 la relación de amplitudes deformación/fuerza $AR(\omega)$ y el desfase $\delta(\omega)$.
2. Ajuste de la respuesta de amplitud para la sonda en cuestión a la respuesta de un oscilador amortiguado y forzado, es decir, ajuste de la razón entre las amplitudes de la oscilación de la posición de la aguja y la oscilación de la corriente que gobierna el campo magnético a la ecuación 2 de la referencia de Brooks et al, Langmuir, 1999. Para ello se sigue el siguiente procedimiento:
 - a. Comprobación 106 de que a frecuencias altas $AR(\omega)$ es proporcional a $1/\omega^2$. En caso afirmativo se ajustan 108 los datos a altas frecuencias a una recta en log-log de pendiente $1/\omega^2$, lo que permite obtener 110 la constante C a partir de la masa de la aguja y la ordenada en el origen de la recta ajustada. Si el régimen inercial no se alcanza 120, es decir, si no se tiene una región en la que $AR(\omega)$ sea proporcional a $1/\omega^2$, entonces el procedimiento habitual no puede llevarse a cabo ya que el cálculo de C no es posible. Esta circunstancia no se ha recogido en ningún trabajo hasta la fecha, ya que empleando las agujas habituales de masa del orden de miligramos, el régimen inercial es claramente observado.
 - b. Una vez calculada C, se realiza un ajuste 112 no lineal de los datos experimentales a la ecuación que define un oscilador forzado amortiguado, dejando libres los parámetros k, d 114. Alternativamente, k puede

determinarse realizando un barrido a frecuencias bajas, donde $AR(\omega)$ presenta una meseta de valor $1/k$.

3. Comprobación 116 del ajuste del desfase $\delta(\omega)$ con los valores de k y d . Si el ajuste del desfase $\delta(\omega)$ es satisfactorio 118, la calibración se da por finalizada 122. El ajuste se dará por satisfactorio cuando la diferencia entre los datos experimentales y la curva ajustada sea inferior al error experimental derivado de la resolución del sistema óptico y la tasa de captura de imágenes (aproximadamente este error se traduce en un 5% de error relativo en $AR(\omega)$ y 10 ms de error absoluto en $\delta(\omega)$)

Con respecto al barrido en frecuencia con superficie agua-aire limpia 102, a modo de ejemplo la **Figura 5A** muestra los datos recogidos de la posición de la aguja en función del tiempo para una frecuencia y una intensidad determinadas ($\omega=6.28 \text{ s}^{-1}$, $I=0.01 \text{ A}$). Cuando se dispone de un número suficiente de ciclos completados, se puede ajustar los datos a una función seno, según se muestra en la **Figura 5B**. Una vez se ha realizado el ajuste a la función seno, se conoce la amplitud de la oscilación y su fase. La amplitud y la fase del forzamiento son conocidos (puesto que se determinan a partir de la lectura de la diferencia de potencial entre los bornes de una resistencia colocada en serie con las bobinas, lo que asegura el conocimiento preciso de la intensidad que atraviesa las bobinas en cada instante), por lo tanto, se conocen los datos necesarios para determinar 104 la relación de amplitudes deformación/fuerza $AR(\omega)$ y el desfase $\delta(\omega)$.

De modo análogo se barren las distintas frecuencias, pero antes hay que asegurarse de que las medidas se realizan dentro del régimen lineal, es decir, en la región en la que deformación y fuerza son proporcionales. Este punto se comprueba, para una frecuencia determinada, efectuando un barrido en la amplitud del forzamiento (variando la amplitud de la señal periódica que atraviesa las bobinas), y estudiando cómo varía la amplitud de la oscilación. La relación de ambas amplitudes se muestra en las **Figuras 6A** (0.628 s^{-1}), **6B** (0.0628 s^{-1}) y **6C** (18.85 s^{-1}). La relación es lineal dentro de las amplitudes susceptibles de ser medidas con el sistema óptico empleado.

La **Figura 7** muestra la relación de amplitudes (obtenida por el método de calibración descrito en la Figura 4) entre las oscilaciones de la corriente de pilotaje del campo magnético y del desplazamiento de la aguja, en un rango amplio de frecuencias, para una sonda comercial ISR42 (diámetro 400 micras, longitud 42 mm).

Se pueden observar dos regiones de comportamiento característico: la zona de baja frecuencia, una meseta dominada por la fuerza elástica efectiva del oscilador, y la zona de alta frecuencia, donde aparece una caída proporcional a ω^{-2} a alta frecuencia, que corresponde al régimen dominado por la inercia. La línea que discurre cercana a los puntos indica el mejor ajuste a la respuesta del oscilador amortiguado y forzado.

Actualmente se conoce sin embargo la existencia de unos microhilos magnéticos, con diámetros entre 10 y 25 micras, desarrollados y fabricados por un equipo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), cuyo sistema de fabricación los proporciona directamente recubiertos por una fina capa de vidrio de aproximadamente 5 micras de espesor. Dado que su diámetro es aproximadamente diez veces menor que el de las agujas comerciales de menor diámetro, se ha investigado su aplicación como sondas de medición en sistemas RICAM. Durante el desarrollo de dicha investigación, se encontró que el sistema de calibración estándar no sirve para estos microhilos.

En la **Figura 8** se muestra el aspecto típico de la relación de amplitudes para un microhilo, de 24.6 micras de diámetro y 22 mm de longitud, en una superficie agua-aire sin película (puntos), junto con una línea indicativa de la pendiente que debe tener la gráfica en el régimen dominado por la inercia (línea de pendiente $-1/\omega^2$, que representa la caída que debería tener la relación de amplitudes en el régimen dominado por la inercia). Como se puede apreciar, ese régimen no se alcanza dentro del rango de frecuencia accesible para el instrumento, de forma que resulta imposible aplicar en este caso el procedimiento de calibración descrito más arriba.

Las causas directas del problema son:

- i) la baja inercia de la sonda, que hace que no se llegue a alcanzar el régimen dominado por la inercia en el rango de frecuencia en que trabaja el sistema, y
- ii) el aumento de la componente imaginaria de la resistencia viscosa de la subfase sobre la aguja cuando ésta tiene un diámetro inferior a 100 μm , aproximadamente. Por lo tanto, resulta imprescindible tener en cuenta la configuración de los campos hidrodinámicos de velocidades en la película y en la subfase en el procedimiento de calibración para los microhilos y, por extensión, para cualquier sonda de pequeño diámetro.

La invención se refiere por tanto a un nuevo procedimiento de calibración para sondas magnéticas de equipos RICAM. El procedimiento permite la calibración tanto de las sondas

comerciales actualmente disponibles como de nuevas sondas con diámetros del orden de 10 micrómetros.

El nuevo sistema de calibración utiliza la formulación ya explicada anteriormente de Verwijlen et al., Langmuir, 2011 de las ecuaciones del campo hidrodinámico de velocidades de la subfase. De este modo se tiene en cuenta correctamente la componente imaginaria de la resistencia viscosa de la subfase. Este método de calibración se implementa en un programa de ordenador para poder utilizarlo. El nuevo método de calibración comprende las siguientes etapas, representadas en la **Figura 9**:

1. Barrido en frecuencia con superficie agua-aire limpia 202: realización de medidas en una interfase sin película en un rango amplio de frecuencia ω (típicamente entre 0,01 y 100 s⁻¹), a partir de las cuales se obtiene la relación de amplitudes deformación/fuerza $AR(\omega)$ y el desfase $\delta(\omega)$.

2. Obtención del perfil de velocidades 206, tanto en la interfase como en la subfase, por resolución numérica de las ecuaciones 21 a 24 de Verwijlen et al., Langmuir, 2011 para la configuración correspondiente a los experimentos de la etapa 1. Para ello, se considera un sistema de coordenadas cilíndrico centrado en la aguja, el desplazamiento de cualquier punto del fluido, de coordenadas (r, θ) , es $z = g(r, \theta) z_0^* e^{i\omega t}$, donde z_0^* es el desplazamiento de la aguja y $g(r, \theta)$ es una función compleja que se obtiene de resolver la ecuación de Navier-Stokes,

$$\frac{\partial^2 g}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial \theta^2} = i Re e^{2p} g,$$

donde Re es el número de Reynolds de la subfase y $p = \log\left(\frac{r}{a}\right)$, siendo a el radio de la aguja. Las condiciones de contorno impuestas sobre el sistema son:

- No deslizamiento del fluido sobre la superficie de la aguja.
- No deslizamiento del fluido sobre las paredes del canal.
- Simetría respecto de $\theta = 0$.
- Condición de Boussinesq-Scriven en el acoplamiento subfase-interfase

3. La solución numérica del perfil de velocidades del punto anterior permite el cálculo del arrastre debido a la subfase, teniendo en cuenta la componente desfasada de la velocidad del fluido. Por tanto, sólo hay dos parámetros que permanecen desconocidos para comparar la relación de amplitudes AR teórica (AR_T) y la medida experimentalmente (AR_{exp}): La constante C de conversión a unidades SI, y la constante elástica k .

4. Puesto que el perfil de velocidades, g , depende de la frecuencia de una manera no

trivial, no es posible realizar un ajuste no lineal a la relación de amplitudes teórica,

$$\frac{1}{AR_T(\omega)} = i2L\omega\mu \int_0^{\pi/2} \left(-\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{p=0} d\theta + k - m\omega^2$$
 ya que se requiere la resolución

numérica de la ecuación de Navier-Stokes para cada frecuencia. El método
 propuesto para encontrar los valores adecuados de las constantes desconocidas
 consiste en encontrar el par (C, k) que minimice la diferencia entre la curva teórica
 (AR_T), y los datos experimentales (AR_{exp}) multiplicados por la constante C para
 convertirlos a unidades SI, $AR_E = C AR_{exp}$. Para ello definimos una función distancia
 210, por ejemplo $D(C_j, k_j) = \sum_{\omega} (AR_T(\omega, C_j, k_j) - AR_E(\omega))^2$ para la obtención 208

de la suma de las diferencias al cuadrado entre la respuesta en amplitud teórica
 AR_T y la respuesta en amplitud experimental AR_E para diferentes valores de C y k.
 Esta función presenta un único mínimo situado en el espacio (C, k) en el punto de
 coordenadas (C_{min}, k_{min}). Para encontrar este par de valores buscados, dividimos el
 espacio (C, k) en un mallado, cuyo tamaño de paso y márgenes determinarán el
 tiempo de computación necesario. En general, la región del espacio (C, k) que se
 estudiará estará centrada en los valores esperados de los parámetros (C, k), que
 pueden calcularse aproximadamente a partir de la resolución del sistema óptico, de
 las propiedades inductivas de las bobinas, y de las propiedades magnéticas de la
 sonda. Por otro lado, los márgenes de la región estudiada vendrán determinados
 por la incertidumbre en el cálculo de estos valores esperados. En cualquier caso,
 ante la posibilidad de que haya parámetros desconocidos, como las propiedades
 magnéticas de la sonda, un estudio del gradiente $\nabla D(C, k)$ en una región
 suficientemente amplia del espacio (C, k) dará las coordenadas aproximadas del
 mínimo, sobre el cual se centrará la región del espacio (C, k) a estudiar. Una vez
 hecho esto se calcula 208 el valor de la distancia $D(C_i, k_j)$ para todos los nodos del
 mallado.

5. Selección 212 del par (C, k) que minimiza la suma de diferencias al cuadrado: se
 identifica el par de valores de C y k para el cual se obtiene el mínimo valor de $D(C_j,$
 $k_j)$, que son los que se utilizarán en el tratamiento de las medidas posteriores. Se
 obtiene 214 así el par (C_{min}, k_{min}). Si fuera necesario puede repetirse este proceso
 iterativamente en regiones del espacio (C, k) y con tamaño de paso más pequeños
 en cada iteración, con lo que se reduciría la incertidumbre en el cálculo del par
 (C_{min}, k_{min}).
6. Se realiza una comprobación 216 del ajuste para la relación de amplitudes AR(ω) y
 el desfase $\delta(\omega)$ con los valores C_{min} y k_{min}. El ajuste se dará por satisfactorio 218

cuando la diferencia entre los datos experimentales y la curva ajustada sea inferior al error experimental derivado de la resolución del sistema óptico y la tasa de captura de imágenes (aproximadamente este error se traduce en un 5% de error relativo en $AR(\omega)$ y 10 ms de error absoluto en $\delta(\omega)$). Si no son satisfactorios, se determina 220 que no se puede realizar la calibración por este procedimiento. Si son satisfactorios, la calibración se da por finalizada 222.

Es importante resaltar que la función distancia admite infinitas posibilidades. Por ejemplo, se pueden sumar los valores absolutos de las diferencias entre las relaciones de amplitud en lugar de sus cuadrados, lo cual daría menos peso relativo a las diferencias grandes, o se puede trabajar no con los valores de las relaciones de amplitud sino con sus logaritmos en cualquier base, lo cual puede ser particularmente interesante en caso de barridos en frecuencia muy amplios en los que el término inercial provoque diferencias de muchos órdenes de magnitud entre los valores de las relaciones de amplitud a alta y baja frecuencia.

Este procedimiento permite realizar una calibración correcta en el caso de los microhilos magnéticos y, también, en las sondas comerciales (por ejemplo, las ISR42). En la **Figura 10** se muestra, a título de ejemplo, el resultado de una calibración realizada según el procedimiento que acabamos de describir para datos típicos obtenidos para un microhilo en una interfase agua-aire sin película. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua representa el mejor ajuste obtenido aplicando el nuevo procedimiento. Este método de calibración es igualmente válido para las agujas habituales (ver Figura 11).

El procedimiento posterior de tratamiento de los datos obtenidos ya con la película creada sobre la interfase agua-aire es análogo al ya conocido, descrito en el apartado de antecedentes de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de calibración para sondas magnéticas de reómetros interfaciales de cizalla por aguja magnética, caracterizado por que dicho procedimiento de calibración (200) comprende:

- realizar medidas (202) del desplazamiento de la sonda magnética (14) en una interfase agua-aire sin película en un rango de frecuencias ω ;

- obtener (204), a partir de dichas medidas, la relación de amplitudes deformación/fuerza $AR(\omega)$ y el desfase $\delta(\omega)$ entre la tensión σ aplicada a las bobinas (3) del reómetro (9) y la deformación γ superficial producida por el desplazamiento (d) de la sonda magnética (14);

- fijar unos valores iniciales para la constante de conversión de unidades C y la constante elástica efectiva del oscilador k sobre los que centrar el estudio numérico de la función distancia;

- obtener el perfil de velocidades en la subfase (206) mediante resolución numérica de las ecuaciones del campo de velocidades. Para ello, se considera un sistema de coordenadas cilíndrico centrado en la aguja, el desplazamiento de cualquier punto del fluido, de coordenadas (r, θ) , es $z = g(r, \theta) z_0^* e^{i\omega t}$, donde z_0^* es el desplazamiento de la aguja y $g(p, \theta)$, donde $p = \log\left(\frac{r}{a}\right)$, es una función compleja que se obtiene de resolver la ecuación

de Navier-Stokes $\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial \theta^2} = iRe e^{2p} g$, donde Re es el número de Reynolds de la subfase y a el radio de la aguja. Las condiciones de contorno impuestas sobre el sistema son:

a. No deslizamiento del fluido sobre la superficie de la aguja, es decir, $g(0, \theta) = 1$.

b. No deslizamiento del fluido sobre las paredes del canal, es decir, $g\left(\log\left(\frac{R}{a}\right), \theta\right) = 0$.

c. Simetría respecto de $\theta = 0$, es decir, $g(p, -\varphi) = g(p, +\varphi)$.

d. Condición de Boussinesq-Scriven en el acoplamiento subfase-interfase es decir

$$Bo e^{-p} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} - \frac{\partial g}{\partial p} \right) - \frac{\partial g}{\partial \theta} = 0, \text{ para } \theta = \frac{\pi}{2}.$$

- obtener (210) una distancia $D(C_j, k_j)$ entre la relación de amplitudes deformación/fuerza teórica AR_T y la relación de amplitudes deformación/fuerza experimental AR_E para diferentes valores de C y k;

- seleccionar (212) el par $(C_{\min}, k_{\min})$ que minimiza la distancia $D(C_j, k_j)$, los cuales se utilizarán en el tratamiento de las medidas posteriores.

2. Procedimiento de calibración según la reivindicación 1, caracterizado por que la distancia

$D(C_j, k_j)$ es la suma en frecuencias ω de las diferencias al cuadrado entre la relación de amplitudes deformación/fuerza teórica AR_T y la relación de amplitudes deformación/fuerza experimental AR_E para diferentes valores de C y k .

- 5 3. Procedimiento de calibración según la reivindicación 1, caracterizado por que la distancia $D(C_j, k_j)$ es la suma en frecuencias ω de las diferencias al cuadrado entre los logaritmos en cualquier base de la relación de amplitudes deformación/fuerza teórica AR_T y de la relación de amplitudes deformación/fuerza experimental AR_E para diferentes valores de C y k .
- 10 4. Procedimiento de calibración según la reivindicación 1, caracterizado por que la distancia $D(C_j, k_j)$ es la suma en frecuencias ω de los valores absolutos de las diferencias entre la relación de amplitudes deformación/fuerza teórica AR_T y la relación de amplitudes deformación/fuerza experimental AR_E para diferentes valores de C y k .
- 15 5. Procedimiento de calibración según la reivindicación 1, caracterizado por que la distancia $D(C_j, k_j)$ es la suma en frecuencias ω de los valores absolutos de las diferencias entre los logaritmos en cualquier base de la relación de amplitudes deformación/fuerza teórica AR_T y de la relación de amplitudes deformación/fuerza experimental AR_E para diferentes valores de C y k .
- 20 6. Procedimiento de calibración según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las sondas magnéticas (14) sobre las que se aplica el procedimiento de calibración (200) son microhilos magnéticos con diámetros entre 10 y 25 micras.

25

30

35

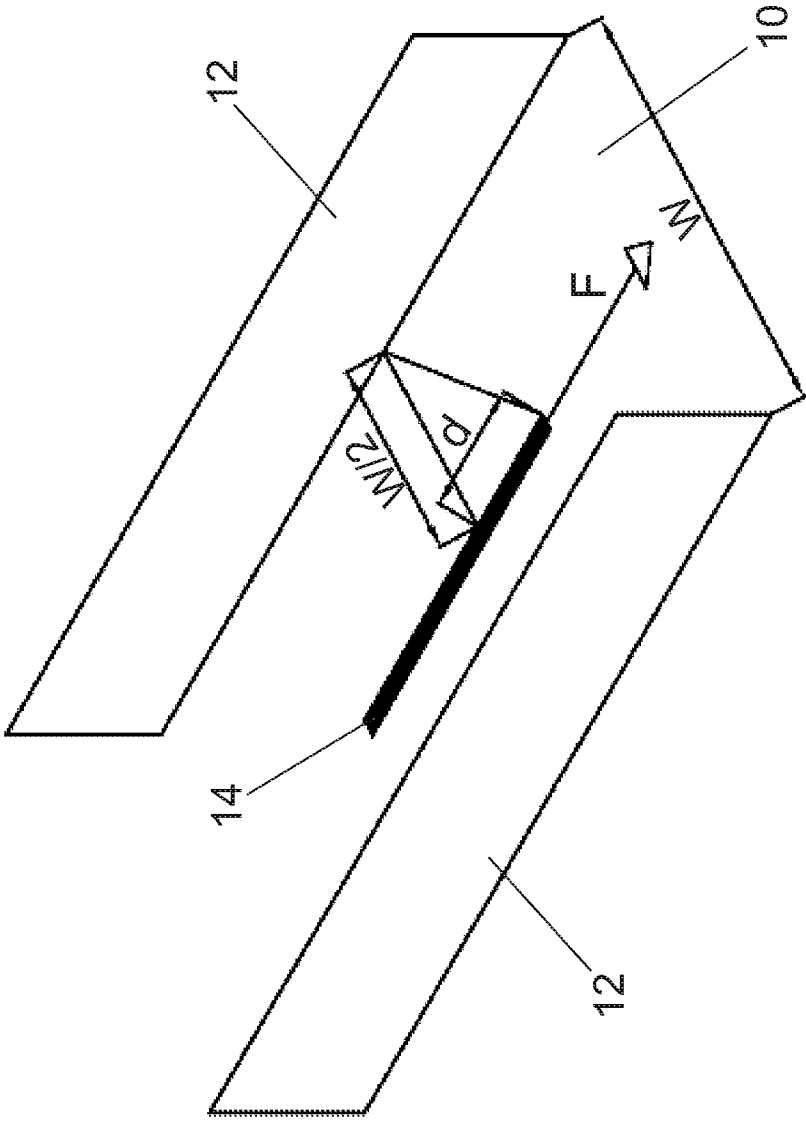


Fig. 1A

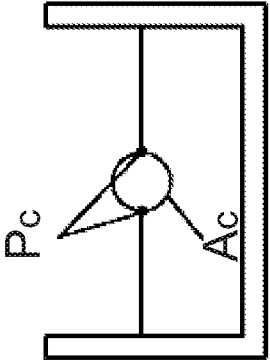
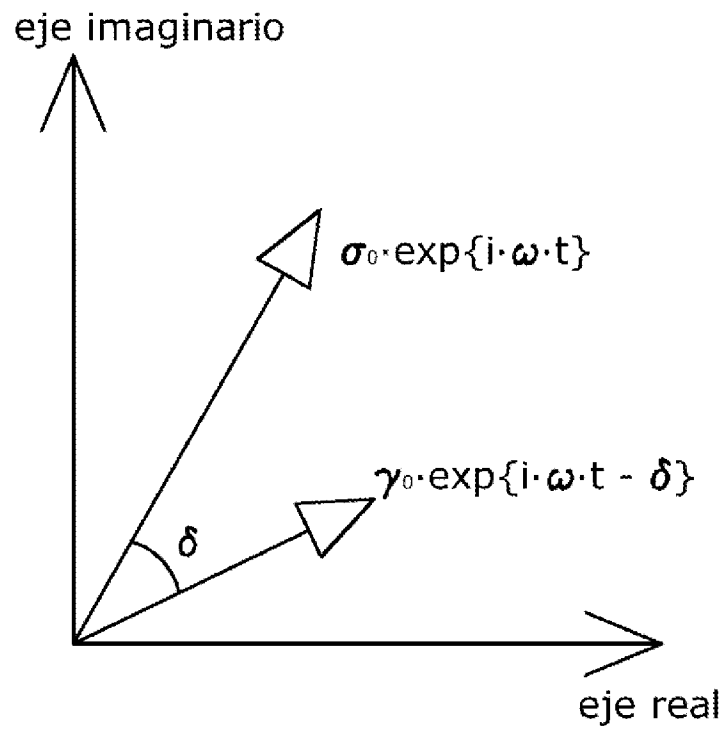
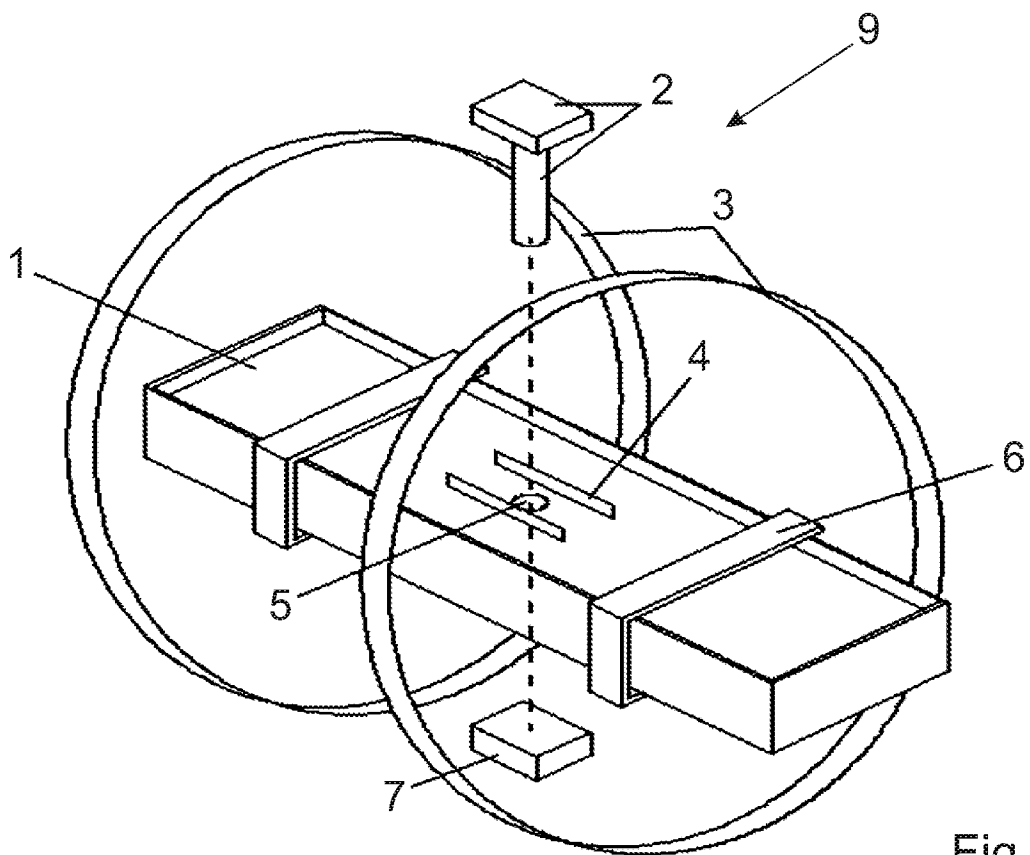


Fig. 1B

Fig. 2Fig. 3

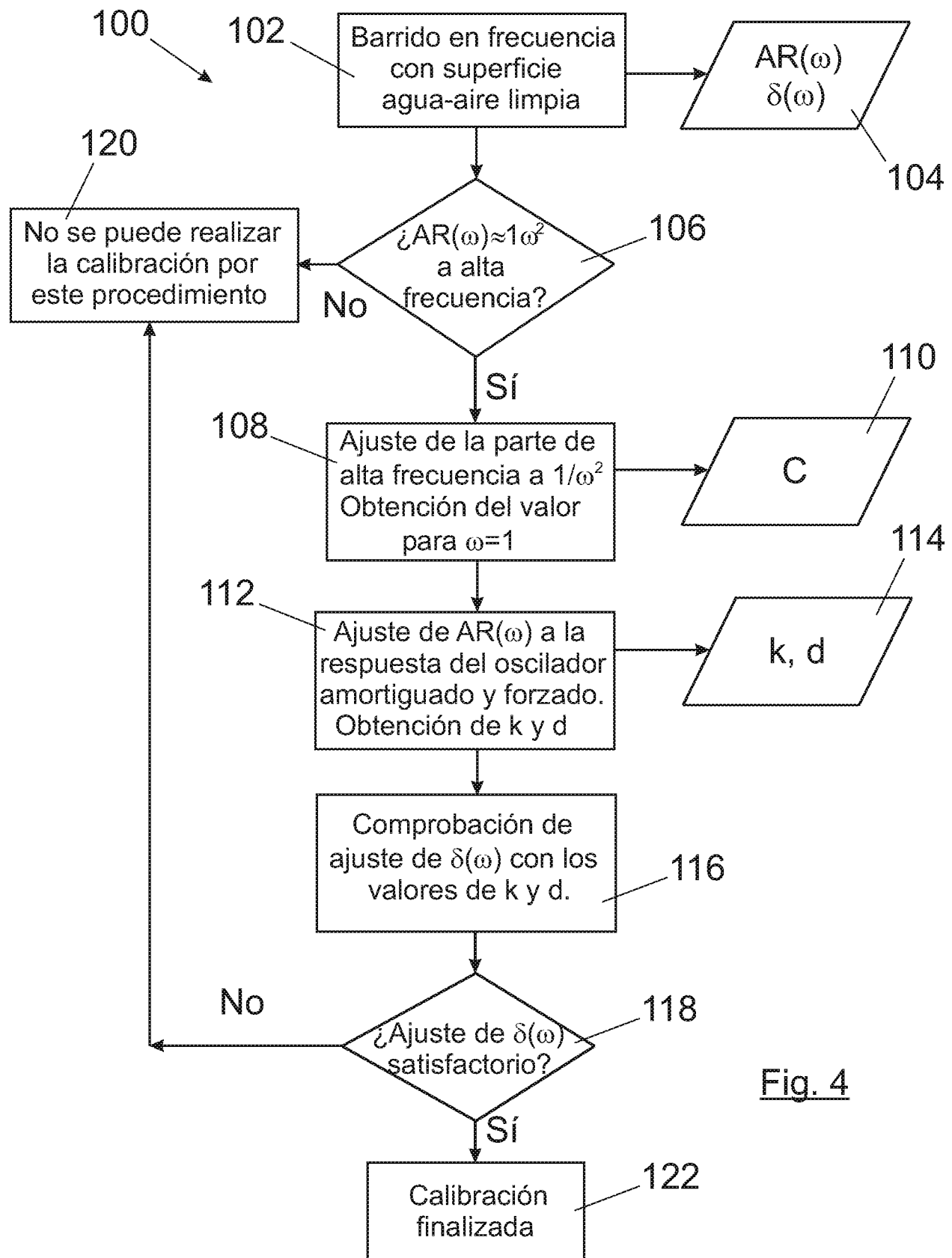
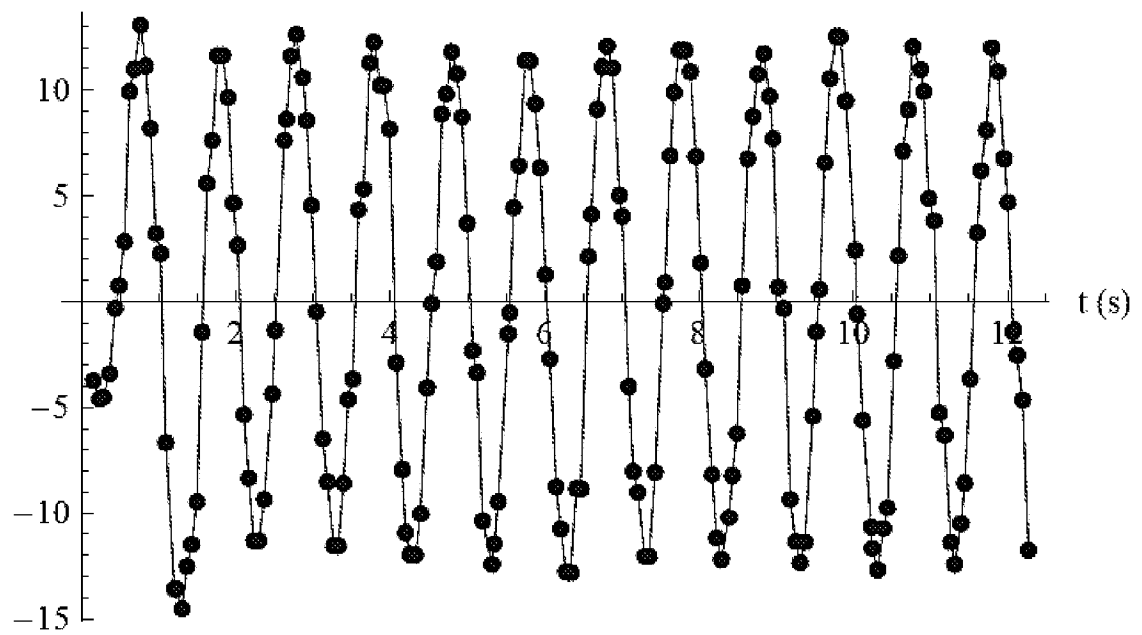
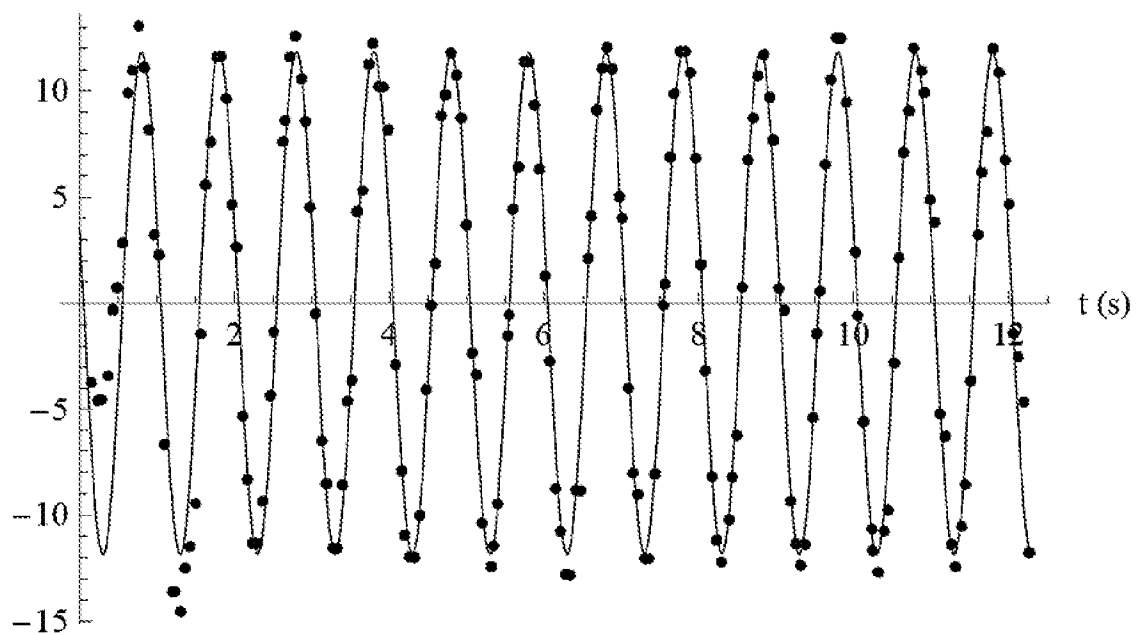


Fig. 4

posición de la aguja (píxel)

Fig. 5A

posición de la aguja (píxel)

Fig. 5B

Amplitud de deformación (píxel)

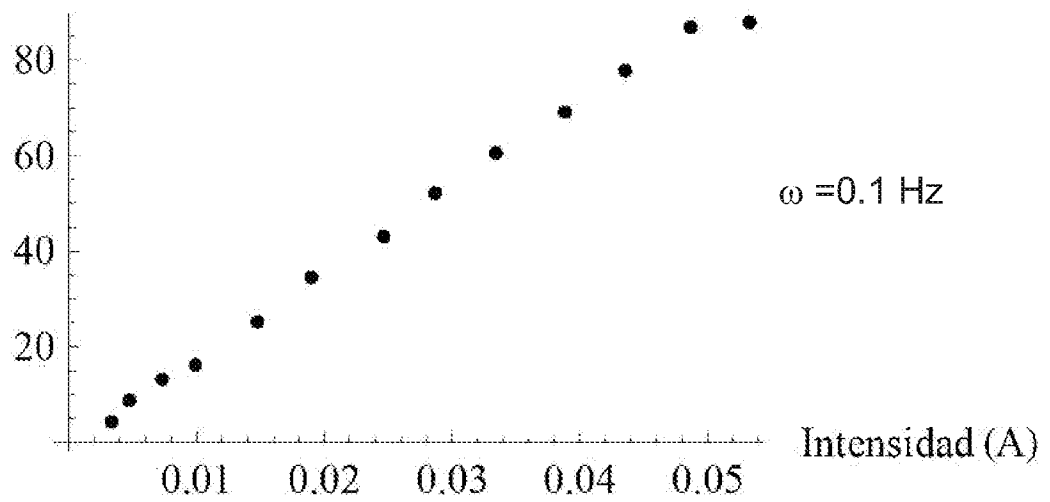


Fig. 6A

Amplitud de deformación (píxel)

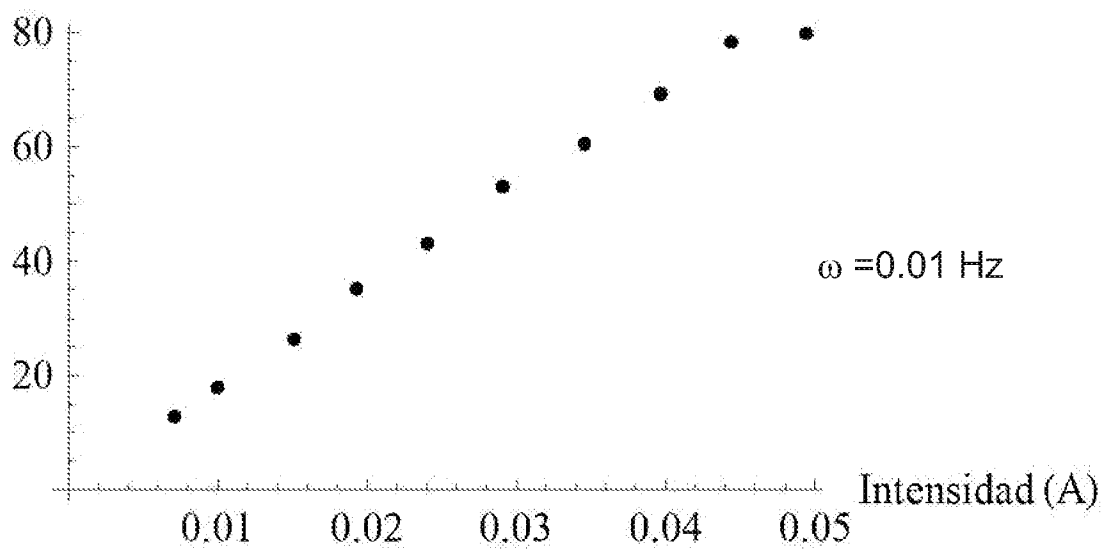
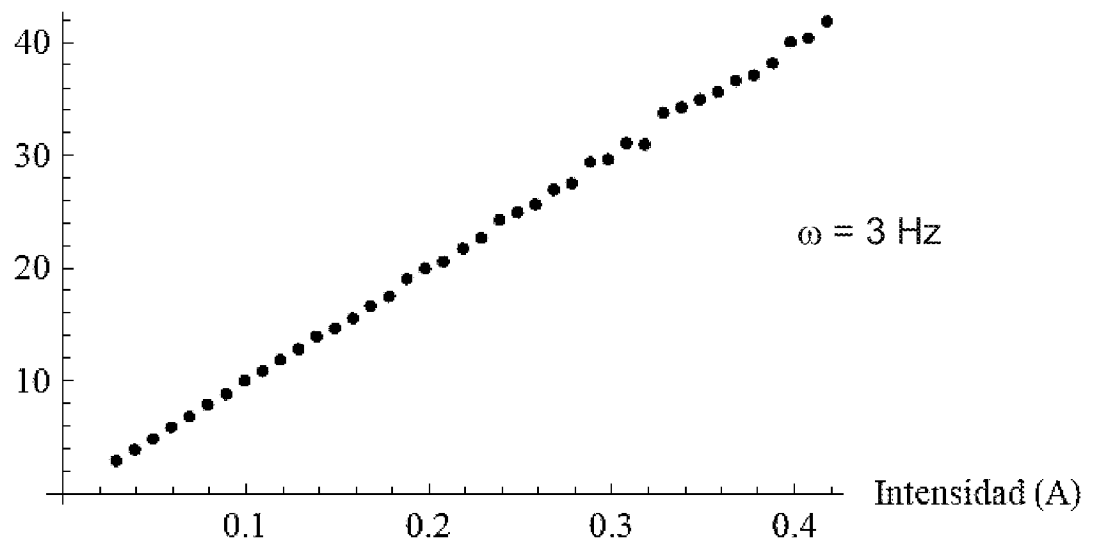
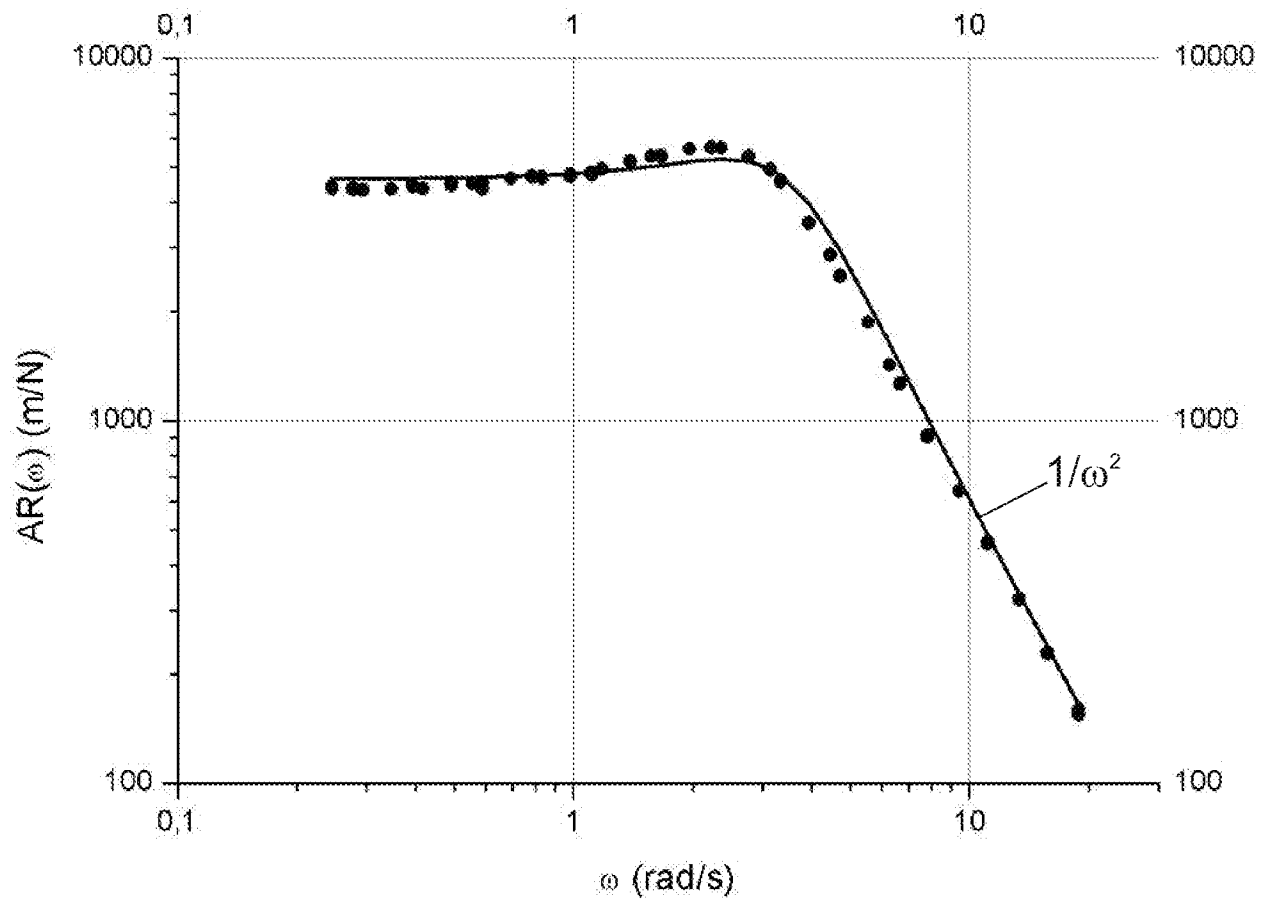
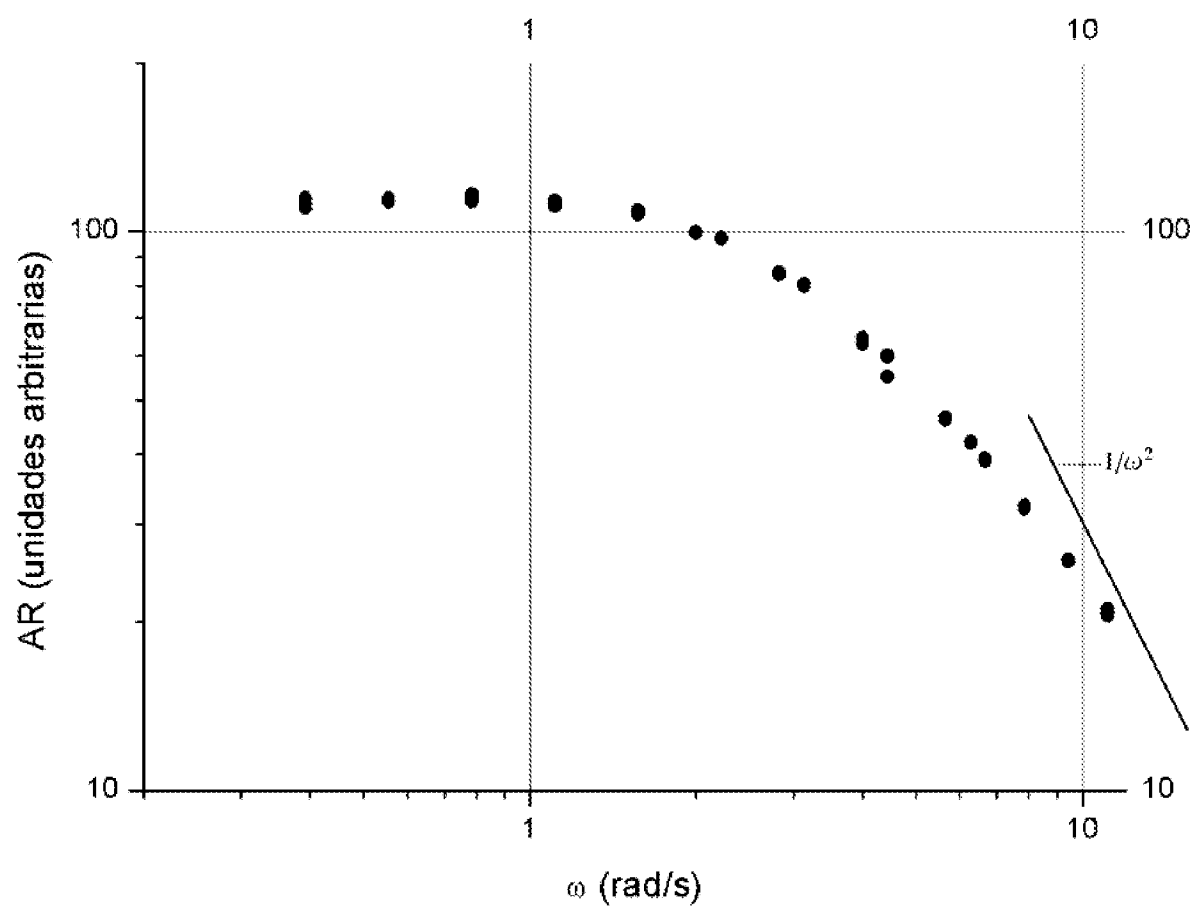
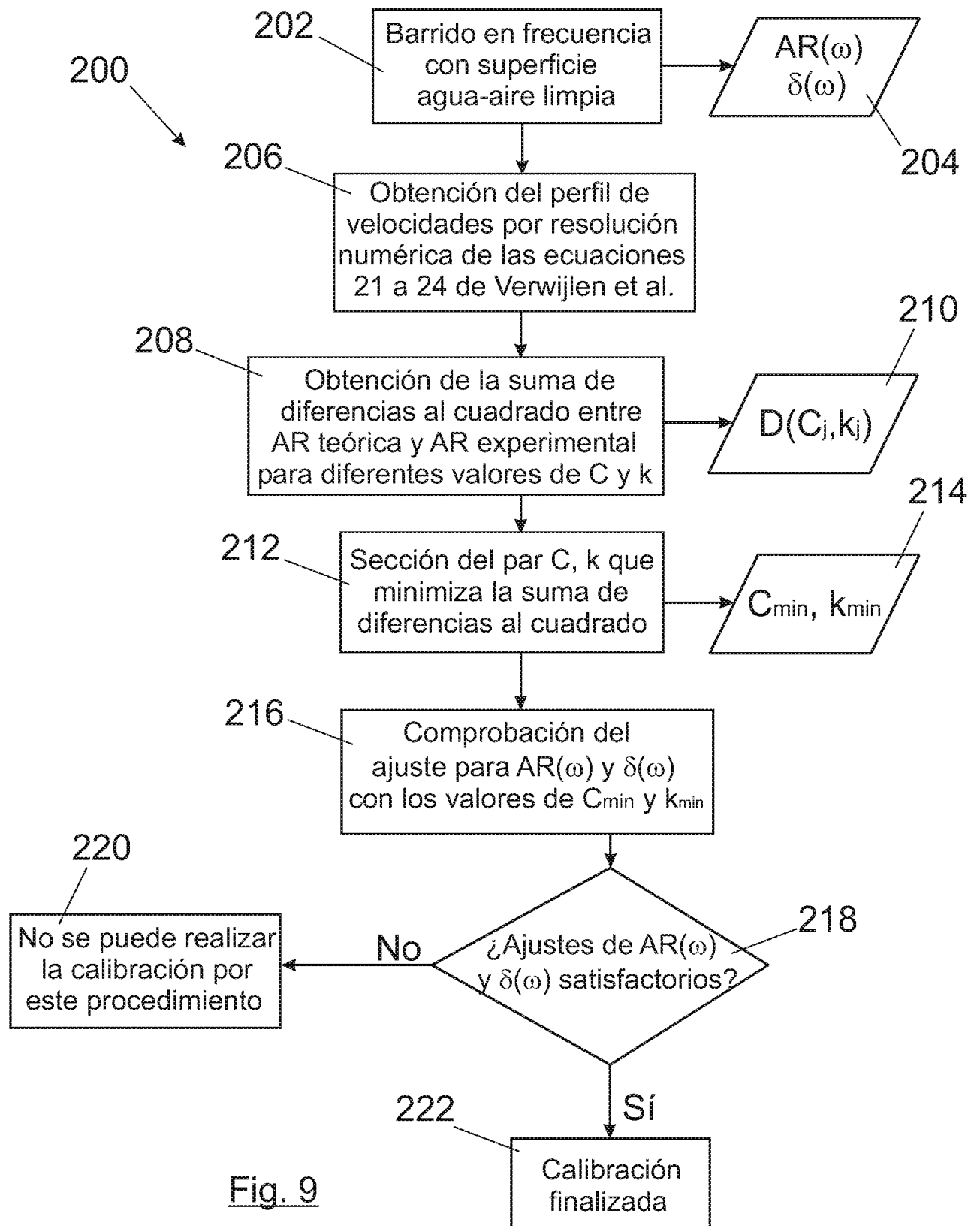


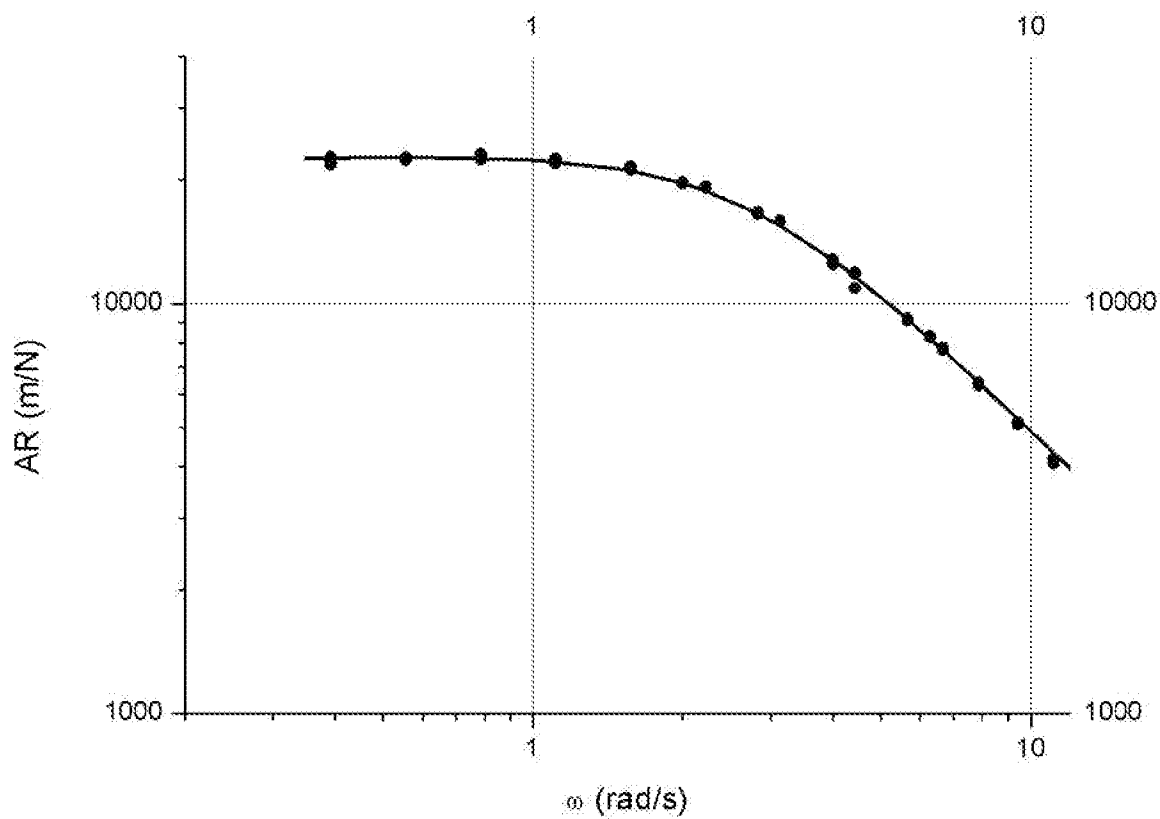
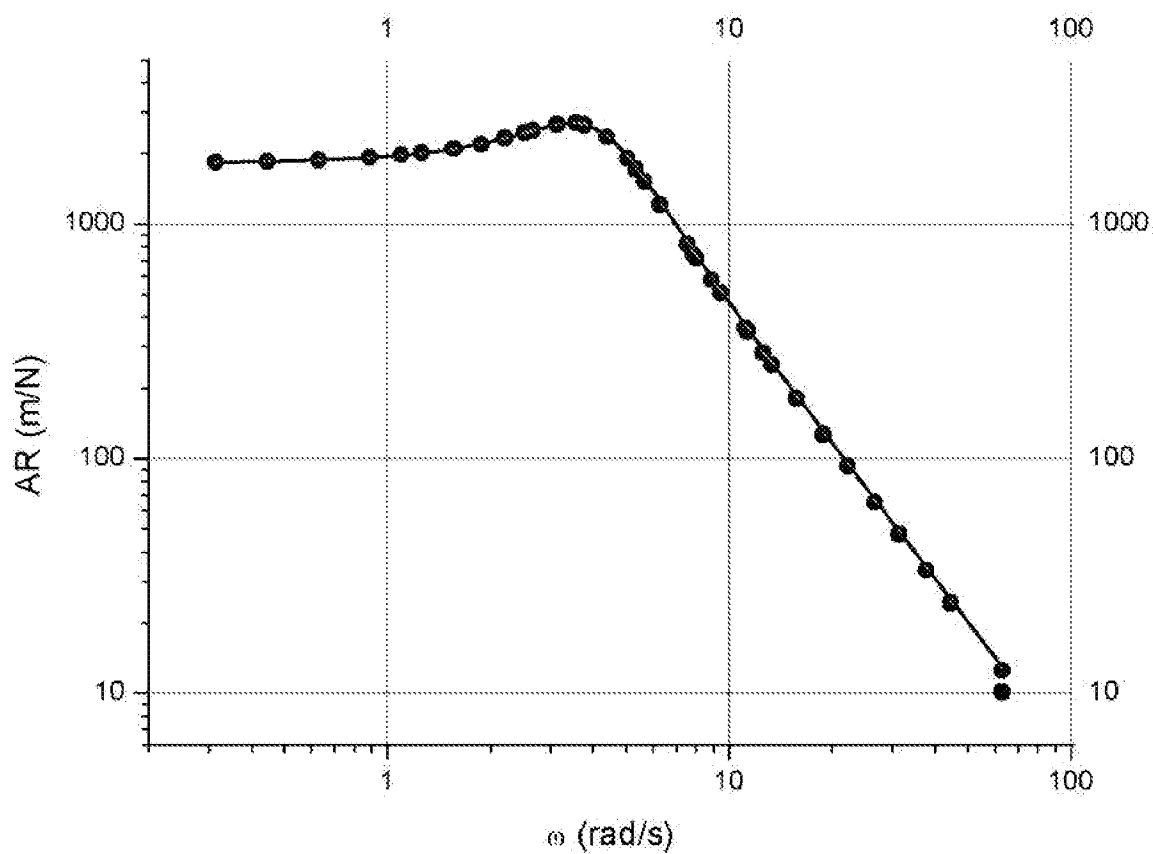
Fig. 6B

Amplitud de deformación (píxel)

Fig. 6CFig. 7

Fig. 8



Fig. 10Fig. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/070527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N11/16 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPAIP, XPESP, XPI3E, XPIEE, INSPEC, NPL, MEDLINE, COMPDIX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VERWIJLEN et al. Study of the flow field in the magnetic rod interfacial stress rheometer. Langmuir, 2011, Vol. 27(15) pp. 9345-58, 22.06.2011. DOI: 10.1021/1201109u; ISSN 1520-5827 (electronic)	1-6
A	LEE et al. Interfacial Hydrodynamic Drag on Nanowires Embedded in Thin Oil Films and Protein Layers. Langmuir, 2009, Vol. 25 (14), pp.7976-7982, 15.06.2009. DOI:10.1021/la900408y;ISSN 0743-7463 (print)	1-6
A	FITZGIBBON et al. Scaling analysis and mathematical theory of the interfacial stress rheometer. Journal of Rheology, 58, 999-1038 (2014), 11.06.2014. DOI:http://dx.doi.org/10.1122/1.4876955; ISSN 1520-8516 (electronic)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21/09/2015

Date of mailing of the international search report
(22/09/2015)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
E. Pina Martínez

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3498552

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2015/070527

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

G01N11/16 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, XPAIP, XPESP, XPI3E, XPIEE, INSPEC, NPL, MEDLINE, COMPDX

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	VERWIJLEN et al. Study of the flow field in the magnetic rod interfacial stress rheometer. Langmuir, 2011, Vol. 27(15) pág. 9345-58, 22.06.2011. DOI: 10.1021/1201109u; ISSN 1520-5827 (electronic)	1-6
A	LEE et al. Interfacial Hydrodynamic Drag on Nanowires Embedded in Thin Oil Films and Protein Layers. Langmuir, 2009, Vol. 25 (14), pág.7976-7982, 15.06.2009. DOI:10.1021/la900408y;ISSN 0743-7463 (print)	1-6
A	FITZGIBBON et al. Scaling analysis and mathematical theory of the interfacial stress rheometer.Journal of Rheology, 58, 999-1038 (2014), 11.06.2014. DOI:http://dx.doi.org/10.1122/1.4876955; ISSN 1520-8516 (electronic)	1-6

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
21/09/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
22 de septiembre de 2015 (22/09/2015)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

E. Pina Martínez

Nº de teléfono 91 3498552