

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 498**

51 Int. Cl.:

B01F 3/08 (2006.01)

B01F 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2010** **E 10749618 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014** **EP 2544806**

54 Título: **Método y dispositivo electro-flúidico para producir emulsiones y suspensión de partículas**

30 Prioridad:

28.08.2009 US 237764 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2015

73 Titular/es:

**GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION
(33.3%)
Office of Technology Licensing 505 10th Street NW
Atlanta, GA 30332-0415, US;
UNIVERSIDAD DE SEVILLA (33.3%) y
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA (33.3%)**

72 Inventor/es:

**BARRERO RIPOLL, ANTONIO;
GONZÁLEZ-LOSCERTALES, IGNACIO;
GUNDABALA, VENKATA RAMANA y
FERNÁNDEZ-NIEVES, ALBERTO**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 533 498 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y dispositivo electro-fluídico para producir emulsiones y suspensión de partículas.

La invención hace referencia a un método y aparato para producir emulsiones y suspensión de partículas empleando fuerzas electro-hidrodinámicas y microfluídica. Este uso combinado permite la producción de gotas con diámetros medios que, por una parte, pueden ser menores que aquellos que se obtienen en aparatos convencionales de microfluídica y, por otra, mayores que los obtenidos mediante electrospray, cubriendo el rango de tamaños que estos métodos obtienen de manera independiente.

Estado de la técnica

Métodos top-down de producción de micro y nanopartículas requieren de la división de un pedazo macroscópico (por ejemplo milimétrico) de materia, generalmente un líquido, en pequeños pedacitos de tamaño micro o nanométrico. La tensión superficial se opone fuertemente al enorme incremento de superficie (interfaz) inherente a este proceso divisorio. Así, para producir esas pequeñas partículas es necesario aportar energía a la interfaz. Dicha energía es el resultado de un trabajo mecánico realizado sobre la interfaz por alguna fuerza externa, como por ejemplo las fuerzas hidrodinámicas, las fuerzas eléctricas, etc. Dependiendo de cómo se aplica la energía pueden distinguirse dos clases de métodos.

En uno de ellos, como es el caso de las técnicas de emulsión mecánicas, el campo de fuerzas empleado (flujo extensional y cortante) para romper la interfaz entre dos líquidos inmiscibles es tan poco homogéneo que, en general, las gotas generadas presentan una distribución de tamaños muy ancha. Aunque es posible alcanzar un grado de monodispersidad elevado para combinaciones muy particulares de los parámetros del proceso de emulsión (intensidad de cortante, velocidades de rotación, temperatura, etc.) y de las sustancias a emulsionar. Sin embargo, estas condiciones podrían dejar de existir si alguna de las sustancias se sustituye por otra, si se añade alguna sustancia nueva, o si se desea un tamaño medio diferente. Lo mismo aplica a la formación de cápsulas. Más aún, en muchos casos las estructuras que se forman dependen de interacciones químicas, lo que impide que el proceso sea aplicable a una variedad amplia de sustancias.

En el otro grupo de métodos, que tiene la ventaja de basarse en mecanismos puramente físicos, las fuerzas estiran la interfaz de una forma estacionaria y suave sin romperla hasta que al menos uno de sus radios de curvatura alcanza una dimensión d de tamaño micro o nanométrico bien definido. En este punto, la rotura espontánea de la interfaz deformada a causa de las inestabilidades capilares produce partículas monodispersas con un tamaño de orden d . Este tipo de flujos se conoce como flujo capilar debido al importantísimo papel que juega la tensión superficial. Por ejemplo, la formación y control de chorros simples y coaxiales con diámetros en el rango micro/nanométrico, y su posterior rotura varicosa, da lugar a partículas sin estructura (chorros simples) o a gotas compuestas (chorros coaxiales), con el líquido exterior encapsulando al interior. Por otra parte, si el líquido solidifica antes de que el chorro rompa, se obtienen fibras (chorro simple), o nanofibras huecas/coaxiales (chorro coaxial). El tamaño medio de partícula que se obtienen con este método va desde los cientos de micras hasta varios nanómetros, aunque el rango nanométrico generalmente se alcanza cuando se emplean fuerzas eléctricas. Las partículas que se obtienen por estos métodos son, en general, prácticamente monodispersas y su uso permite, en el caso de cápsulas, un diseño preciso tanto del tamaño de la cápsula como del espesor de la corteza. Todas estas características hacen estos métodos particularmente atractivos para muchas aplicaciones tecnológicas.

Flujos capilares capaces de estirar una o más interfaces hasta dimensiones micro o submicrónicas han sido objeto de considerables investigaciones, tanto experimentales como teóricas, en estos últimos años. Aunque el número de Reynolds de esos flujos capilares es de orden unidad o menor, la simulación numérica de algunos de ellos es compleja debido a (a) la disparidad de escalas de longitud, las cuales pueden variar en más de tres órdenes de magnitud, (b) la existencia de una superficie libre que debe ser determinada consistentemente con la solución del problema, y (3) el hecho de que la región donde la interfaz rompe es dependiente del tiempo a pesar del carácter estacionario del flujo aguas arriba de la zona de rotura.

1.- Diferentes métodos para estirar superficies de fluidos

En general, hay dos formas de estirar interfaces fluidas hasta dimensiones micro o submicrónicas (A. Barrero y I.G. Loscertales, *Micro and nanoparticles via capillary flows, Annual review. Fluid Mechanics* 39, 89-106, 2007). La primera fuerza el líquido a través de una apertura en una pared sólida cuya dimensión característica es d y que hace que la curvatura de la interfaz alcance dicho tamaño; por ejemplo, forzar un fluido a través de un tubo o a través de una membrana con poros de tamaño característico d . Sin embargo, por motivos prácticos, estas pequeñas aperturas tienden a taponarse cuando su tamaño es menor de unas pocas micras. La segunda forma campos de fuerzas apropiados en lugar de paredes para llevar la curvatura de la interfaz hasta la escala d , que es mucho menor que la dimensión de cualquier otro contorno. Esas fuerzas son, generalmente, la tensión superficial fuerzas fluido-dinámicas (presión, inercia y viscosidad), aunque también pueden emplearse fuerzas eléctricas y magnéticas cuando el fluido reacciona ante estos campos.

(A) Flujos a través de aperturas de tamaño micrométrico.

Un ejemplo simple de estos flujos es la inyección de un fluido de densidad ρ y viscosidad μ a través de una aguja de diámetro micrométrico d sumergida en un fluido receptor inmiscible de densidad ρ_o y viscosidad μ_o . El fluido receptor, que también puede ser el vacío, puede estar quieto o en movimiento con respecto a la aguja. La interfaz entre los dos medios evoluciona al final de la aguja, gobernada por los siguientes parámetros adimensionales: los números de Weber y Capilar basados en V la velocidad característica del fluido inyectado y de la tensión interfacial γ entre los dos fluidos, $We = \rho V^2 d / \gamma$ and $Ca = \mu V / \gamma$ respectivamente, el número de Reynolds del fluido receptor basado en su velocidad características, $Re_o = \rho_o V_o d / \mu$, los ratios de viscosidad y densidad entre el fluido inyectado y el receptor, $\bar{\mu}$ y $\bar{\rho}$, y finalmente el ángulo α entre la dirección de V_o y del eje de la aguja. Para una pareja de fluidos y una configuración geométrica dada (valores de $\bar{\mu}$, $\bar{\rho}$ y α dados), el flujo está gobernado por We , Ca y Re_o , los cuales pueden variar en un amplio rango de valores, produciendo así una rica variedad de flujos clasificados generalmente en modos goteo o chorro, los cuales se muestran en las figuras 1A y 1B.

La formación de chorros y gotas (o burbujas) al final de tubos, y la transición de goteo a chorro, ha sido objeto de numerosas investigaciones (O.A. Basaran, Small-scale free surface flows with breakup: Drop formation and emerging applications, AIChE J.48, 1842—48, 2002; C. Clanet C & J.C. Lasheras. Transition from dripping to jetting. J. Fluid Mech. 383, 307—326, 1999). Las gotas formadas en modo goteo son por lo general más monodispersas que las formadas en modo chorro. En particular, Umbanhowar et al. (2000) reportan un método para producir emulsiones prácticamente monodispersas (desviación estándar menor del 3%) que consiste en arrancar gotas de la punta de un capilar ($\alpha = 0$) en presencia de un corriente que confluye (P.B. Umbanhowar, V. Prasad, D.A. Weitz, Monodisperse emulsion generation via drop break off in a coflowing stream. Langmuir 16, 347—351, 2000). El fluido receptor arrastra el menisco anclado en la punta y lo arranca para generar una gota con un diámetro del orden de d . El método de coflujo también ha sido explotado para producir gotas altamente monodispersas de tamaño micrométrico de cristales líquidos nemáticos para formar estructuras bi y tridimensionales para aplicaciones electro-ópticas (D. Rudhardt, A. Fernandez-Nieves, D. R. Link, D. A. Weitz, Phase-switching of ordered arrays of liquid crystal emulsions, Appl. Phys. Lett. 82, 2610, 2003; A. Fernandez-Nieves, D.R. Link, D. Rudhardt, D.A. Weitz, Electro-optics of bipolar nematic liquid crystal droplets. Phys. Rev. Lett. 92, 05503, 2004; A. Fernandez-Nieves, D. R. Link, D. A. Weitz, Polarization dependent Bragg diffraction and electro-optic switching of three-dimensional assemblies Of nematic liquid crystal droplets, Appl. Phys. Lett. 88, 121911, 2006).

El hecho de que la rotura y separación de la gota ocurre a distancias del orden de d (goteo) de donde termina la aguja estrecha severamente el rango de longitudes de onda de rotura. El diámetro d de la aguja actúa como filtro de ondas, eliminando de manera eficiente aquellas longitudes de onda que varían ligeramente de la dominante, que es del orden de d . Este efecto de filtrado es el responsable del espectro de tamaño tan extremadamente estrecho de las gotas. En el modo chorro, sin embargo, la rotura ocurre a una distancia mucho más larga que d desde el extremo de la aguja, permitiendo que se ensanche el rango de longitudes de onda de rotura. A pesar de ello, se obtienen gotas relativamente monodispersas de la rotura de estos chorros porque la velocidad de crecimiento de las perturbaciones versus la longitud de onda de la perturbación generalmente exhibe un máximo muy acusado.

Otros flujos extensionales en micro-canales han sido también usado para romper una gota en dos gotas hijas cuyo tamaño puede controlarse de manera precisa (D.R. Link, S.L. Anna. D.A. Weitz, H.A. Stone, Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices. Phys. Rev. Lett. 92, 054503, 2004). En esta implementación, una emulsión de micro gotas fluye de manera continua a través de una unión en T; el flujo extensional ocasionado por la presión rompe a la gota en dos, y cada una de las hijas fluye a lo largo de una de las ramas de la T.

(B) Micro flujos generados por enfoque hidrodinámico

EN micro flujos generados por enfoque hidrodinámico, la interfaz entre los dos fluidos se estira por el movimiento convergente y acelerado de uno de ellos que succiona al otro hacia el punto de la convergencia. Una de las más tempranas implementaciones de este tipo de flujos es el llamado proceso de succión selectiva. Los primeros estudios se remontan al final de los 1940s (A. Craya, Recherches theoretiques sur l'ecoulement de couches superposees de fluids de densités différentes. L'Huille Blanche 4, 44—55, 1949; W.R. Deblor, Stratified flow into a line sink, J. Eng. Mech. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng. 85, 51—65, 1959). La técnica fue bastante empleada en el campo de flujos geofísicos hasta que Cohen et al. (2001) la aplicaron para encapsular micropartículas (I. Cohen I, H. Li, J.L. Hougland, M. Mrksich, S.R. Nagel. Using selective withdrawal to coat microparticles. Science 292, 265—267, 2001). En su versión más sencilla, mostrada en FIG 2, se coloca la punta de un tubo de diámetro D a una distancia H sobre la interfaz que separa dos fluidos inmiscibles. Mediante una succión estacionario a través del tubo, el movimiento convergente resultante del fluido más ligero (el fluido enfocante en este caso) pone en movimiento al otro fluidos. Para valores de succión suficientemente pequeños, sólo el líquido más ligero asciende a través del tubo: las fuerzas hidrodinámicas no pueden superar las fuerzas capilares, y la interfaz se deforma hasta que se detiene. Un incremento en la succión lleva a una transición en la que el líquido más pesado también asciende en forma de un chorro delgado estacionario de diámetro d que confluye con el líquido enfocante (el más ligero), siendo d mucho menor que D .

La rotura capilar de este chorro da lugar a una corriente de gotas con un diámetro medio del orden del diámetro del chorro. Dados una pareja de líquidos y un diámetro de tubo, hay dos parámetros que controlan el proceso la caída de presión a lo largo del tubo, Δp , que controla el caudal Q a través del tubo, y la distancia entre el final del tubo y la interfaz, H . Dado un valor de H , un incremento en Δp resulta en chorros mas gruesos, mientras que dado un Δp , un aumento de H da lugar a un chorro más delgado. EN términos de parámetros adimensionales, el diámetro adimensional del chorro d/D depende del número de Reynolds $Re_o = \rho_o Q / (\mu_o D)$ y de H/D . Nótese que para un valor de H/D dado, el chorro estacionario no se forma a menos que el número de Reynolds sea mayor que un valor crítico, lo que implica que hay un caudal crítico inherente a esta técnica.

Otra implementación de esta técnica es el denominado flow-focusing (A. Gañán-Calvo, Generation of steady liquid microthreads and micron-sized sprays in gas streams, Phys. Rev. Lett. 80, 285, 1998; A. Barrero, A novel pneumatic technique to generate steady capillary microjets, J. Aerosol Sci. 30, 117-125, 1999), donde una caída de presión Δp a través de un orificio de diámetro D perforado en una placa delgada genera el movimiento convergente del fluido enfocante. Un segundo fluido se inyecta a un caudal q a través de un tubo de diámetro D_t , cuyo extremo se posiciona a una distancia H enfrente del orificio, $D \sim H \sim D_t$. Para un valor de H , y un rango apropiado de valores de q y Δp , la interfaz en el extremo del tubo desarrolla una punta desde cuyo vértice emana un chorro estacionario de diámetro d (ver FIG. 3).

El chorro junto con el fluido enfocante confluyen a través del orificio. Finalmente el chorro rompe en un rosario de gotas con un diámetro medio del orden de d . En los casos relevantes, el diámetro característico del chorro es mucho menor que el del orificio $d \ll D$. Flow-focusing también puede implementarse en dos dimensiones (J.B. Knight, A. Vishwanath, J.P. Brody, R.H. Austin, Hydrodynamic focusing on a silicon chip: mixing nanoliters in microseconds, Phys. Rev. Lett. 80, 3863-3866, 1998.).

Nótese que, al igual que en la succión selectiva, para una pareja de líquidos y un valor de H dado, hay dos parámetros controlantes: la caída de presión a través del orificio, Δp , que controla el caudal Q del fluido enfocante, y el caudal q inyectado del líquido enfocado. Para un valor dado de q , un aumento de Δp produce chorros más delgados, mientras que para un Δp dado, un aumento de q produce chorros más gruesos. EL diámetro adimensional del chorro, d/D , es función de los números de Weber de los flujos de enfocante y enfocado, $\rho q^2 / (D^3 \gamma)$ y $D \Delta p / \gamma$ respectivamente, del cociente entre los números Capilar y Reynolds de los dos flujos, $\mu_1 = \mu^2 / (\rho D \gamma)$ y $\mu_2 = \mu_o^2 / (\rho D \gamma)$, de la relación de densidades de ambos fluidos, $\bar{\rho}$ y de los parámetros geométricos adimensionales D/D_t y H/D . Claramente, para un apareja de fluidos dados y una geometría dada, el diámetro del chorro depende sólo de los números de Weber de ambos flujos. Más aún, en muchas situaciones experimentales donde un líquido es extruido por un fluido enfocante, la viscosidad de ambos no juega ningún papel, y el fenómeno puede predecirse simplemente a través de la ley de Bernouilli, $d = 8 \rho q^2 / (\pi^2 \Delta p)$.

Igual que en la succión selectiva, para un Δp dado existe un caudal mínimo q_{min} , por debajo del cual no se forma un chorro estacionario. Para este q_{min} , el diámetro del chorro alcanza su valor mínimo d_{min} , dado aproximadamente por la condición en la que la caída de presión Δp iguala a la tensión superficial γ / d_{min} ; esto proporciona $d_{min} = \gamma / \Delta p$. Para el caso en el que el fluido enfocante es un gas de densidad ρ_g , el valor máximo de Δp es del orden de $\rho_g a^2$, donde a es la velocidad del sonido característica del gas; así, para valores típicos de tensión superficial γ , se obtiene $d_{min} \sim 1$ micra.

Nótese que para los flujos considerados en esta sección, los diámetros de tubos y orificios son típicamente mucho mayores que el diámetro del chorro de fluido enfocado; por tanto, las paredes sólidas no filtran ninguna longitud de onda de rotura, y consecuentemente las gotas formadas presentan una distribución de tamaños más ancha que la que se obtiene mediante los coflujos en modo goteo considerados en la sección A (Flujos a través de aperturas de tamaño micrométrico). Más aún, existen ligeras diferencias entre las dos implementaciones descritas en esta sección que pueden influenciar la distribución de tamaños de las gotas resultantes basadas en la estabilidad del flujo, porque en el procedimiento de flow-focusing la descarga del fluido enfocante en un fluido en reposo, justo detrás del orificio, forma una capa de cortadura inestable que da lugar a turbulencia. Esto puede afectar la rotura del chorro cuando ésta ocurre aguas abajo del orificio a distancias mayores que D .

Se han hecho experimentos exitosos relevantes a la producción de emulsiones (S.L. Anna, N. Bontoux, H.A. Stone. Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels. Appl Phys. Lett 82, 364—367, 2003) y microespumas (J.M. Gordillo, Z. Cheng Z, A.M. Gañán-Calvo, M. Márquez, D.A. Weitz DA A new device for the generation of microbubbles. Phys. Fluids 16, 2828—2834, 2004) empleando una geometría flow-focusing integrada en dispositivos de micro canales planos. Resultados obtenidos por Anna et al. (2003) muestran que el tamaño de gota en función de caudales y relaciones de caudales de los dos líquidos (el enfocante y el enfocado) incluyen un régimen donde el tamaño de gota es comparable al del orificio (goteo) y otro (chorro) en el que el diámetro de gota escala con el diámetro de un ligamento delgado de fluido enfocado de manera que se forman gotas mucho mas pequeñas que el diámetro del orificio.

(C) Micro y nanoflujos generados por fuerzas eléctricas

(i) Electrospray. La interacción de un campo eléctrico intenso con la interfaz entre un líquido conductor y un medio dieléctrico se conoce desde William Gilbert (1600), quien reportó la formación de meniscos líquidos cuando una pieza de ámbar electrificado se acercaba lo suficiente a una gota de agua (W. Gilbert, *De Magnete*, 1600. Transl. P.F. Mottelay. Dover, UK. 1958). La deformación de la interfaz está causada por la fuerza que el campo eléctrico ejerce sobre la carga neta superficial inducida por el propio campo. Los experimentos muestran que la interfaz alcanza una forma estática si la intensidad del campo es menor que un valor crítico, mientras que para campos más fuertes la interfaz se hace cónica, emitiendo desde la punta del cono masa y carga en forma de un chorro delgado de diámetro d . En este último caso, el chorro se hace estacionario si al menisco se le suministra masa y carga al mismo ritmo. Taylor (1964) explicó la forma cónica del menisco mediante un balance entre las fuerzas electrostáticas y de tensión superficial; desde entonces al menisco cónico se le denomina cono de Taylor (G. I Taylor. Disintegration of water drops in an electric field. *Proc. R. Soc. Lon. A* 280, 383-397, 1964). El chorro delgado finalmente rompe en gotas altamente cargadas con diámetros del orden de d . Este proceso electro-hidrodinámico estacionario se denomina electrospray en cono-chorro estacionario (M. Cloupeau, B. Prunet-Foch. Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode. *J. Electrostat.* 22, 135—159, 1989), o simplemente electrospray (C. Pantano, A.M. Gañán-Calvo, A. Barrero. Zeroth-order electrohydrostatic solution for electrospraying in cone-jet mode. *J. Aerosol Sci.* 25, 1065-1077, 1994).

El electrospray se ha aplicado para bioanálisis (J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.K. Wong, C. Whitehouse C. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science* 246, 64—71, 1989), recubrimientos finos (W. Siefert. Corona spray pyrolysis: a new coating technique with an extremely enhanced deposition efficiency. *Thin Solid Films* 120, 267—274, 1984), síntesis de polvos (A.J. Rulison, R.C. Flagan. Synthesis of Yttria powders by electrospray pyrolysis. *J. Am. Ceramic Soc.* 77, 3244—3250, 1994), y propulsión eléctrica (M. Martínez-Sánchez, J. Fernández de la Mora, V. Hruby, M. Gamero-Castaho M, V.Khayms. Research on colloidal thrusters. *Proc. 26th Int. Electr. Propuls. Conf., Kitakyushu, Jpn.*, pp. 93—100. *Electr. Rocket Propuls. Soc.* 1999), entre otras aplicaciones tecnológicas. Recientemente, se han producido electrosprays en modo cono-chorro estacionario dentro de baños dieléctricos para producir emulsiones finas (A. Barrero, J.M. Lépez-Herrera. A. Boucard A, I.G. Loscertales, M. Marquez. Steady cone-jet electrosprays in liquid insulator baths. *J. Colloid Interface Sci.* 272, 104-8, 2004).

En electrosprays, se inyecta un caudal q de líquido con una conductividad eléctrica K a través de un tubo capilar de diámetro D_t conectado a un potencial eléctrico V respecto a un electrodo de tierra. Dados un líquido y una configuración geométrica tubo-electrodo de tierra, un electrospray se forma en el extremo del tubo para un cierto rango de q y V . En este rango, el efecto del voltaje y de la geometría entre electrodos sobre la corriente I transportada por el chorro o sobre su diámetro d es casi despreciable para la mayoría de condiciones experimentales, dejando a q como el principal parámetro de control. Más aún, la viscosidad μ del líquido sólo afecta a la rotura del chorro y no a I o a d . Dado un líquido se tiene que $d = d_o f(\beta, q/q_o)$ e $I = I_o g(\beta, q/q_o)$, donde $d_o = [\gamma \epsilon_o^2 / (\rho K^2)]^{1/3}$, $q_o = \gamma \epsilon_o / (\rho K)$, ϵ_o y β son la permitividad del vacío y la constante dieléctrica del líquido respectivamente, y donde las funciones f y g deben determinarse experimentalmente.

Estudios experimentales y numéricos de las leyes de escala para I han proporcionado la ampliamente aceptada relación $I = g(\beta)(\gamma K q)^{1/2}$, donde $g(\beta) \sim \beta^{1/4}$ (J. Fernandez de la Mora & I.G. Loscertales. The current emitted by highly conducting Taylor cones. *J. Fluid Mech.* 260, 155—184, 1994; A.M. Gañán-Calvo, J. Dávila, A. Barrero. Current and droplet size in the electrospraying of liquids. Scaling laws. *J. Aerosol Sci.* 28, 249-275. 1997).

Sin embargo, la ley de escala para el diámetro d del chorro presenta aún controversia debido a que los errores experimentales en las medidas de los diámetros medios no permiten distinguir entre los diferentes escalados que se han propuesto. Las leyes de escala de tamaños que aparecen con más frecuencia en la literatura se pueden escribir en la forma $d \sim f(\beta) d_o (q/q_o)^n$, donde $f(\beta) \sim 1$ y n toma los valores 1/3, 1/2 y 2/3, dependiendo de los autores.

Para los electrosprays, los datos experimentales y las leyes de escala indican que el diámetro mínimo del chorro que puede obtenerse es del orden de una micra para líquidos con conductividades eléctricas de orden $10^{-2} S/m$, pero si K toma valores del orden de $1 S/m$, entonces d_{min} se hace del orden de 10 nanómetros.

(ii) Electrospinning (Electrohilado)

El flujo electro-hidrodinámico descrito arriba puede emplearse también para obtener fibras muy finas si el chorro solidifica ante de romperse en gotas cargadas. Este proceso, bautizado electrospinning (electrohilado), ocurre cuando el fluido de trabajo es un fluido complejo, como el caso de polímeros de elevado peso molecular disueltos en un disolvente volátil (J. Doshi & D.R. Reneker. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J. Electrostat.* 35, 151—160, 1995; S.V. Fridrikh, J.H. Yu, M.P. Brenner, G.C. Rutledge. Controlling the fiber diameter during electrospinning. *Phys. Rev. Lett.* 90, 144502, 2003). Las propiedades reológicas de estos fundidos, a veces favorecida por la evaporación del disolvente desde el chorro, ralentizan e incluso previenen el crecimiento de las inestabilidades varicosas. Es bien conocido que líquidos con valores grandes de la viscosidad retrasan la rotura de chorros al reducirse la velocidad de crecimiento de perturbaciones axilsimétricas, de modo que pueden obtenerse chorros más largos. Sin embargo, modos no simétricos de perturbaciones pueden también crecer debido a la carga neta que transporta el chorro. EN efecto, si una porción pequeña del chorro cargado se desplaza ligeramente del eje, la carga distribuida sobre

el resto del chorro empujará a esa pequeña porción mas aún fuera del eje, dando así lugar a una inestabilidad lateral conocida como inestabilidad de látigo (whipping) o de doblado (bending). Una foto que captura el desarrollo de la inestabilidad de látigo en un chorro de glicerina en un baño de hexano se muestra en la FIG.4.

EL movimiento caótico del chorro bajo esta inestabilidad da lugar a grandes tensiones de estirados, que provocan un afinamiento dramático del chorro. El proceso de solidificación, y así la producción de micro- o nanofibras, se favorece por el espectacular aumento de evaporación de disolvente debido al proceso de afinamiento. Para la producción de nanofibras este procedimiento resulta muy competitivo frente a otros existentes (separación de fases, auto-ensamblado, síntesis por moldes, entre otros), y es por esto el objeto de intensas investigaciones.

(D) Flujos capilares coaxiales y estacionarios para producir micro y nanopartículas corazón-cáscara (core-shell).

Micro y nanopartículas con estructura corazón-cáscara bien definida pueden también producirse mediante flujos que obedecen los mismos principios básicos descritos en las secciones precedentes. En este caso, sin embargo, para producir una estructura corazón-cáscara se requieren dos interfaces que separan tres medios fluidos. EL movimiento de los líquidos debe producir el estirado coaxial de las dos interfaces y la rotura de las interfaces en esta estructura coaxial puede dar lugar a partículas con estructura core-shell. Por ejemplo, un chorro coaxial puede producir cápsulas o fibras con estructura core-shell dependiendo de si el chorro rompe o se solidifica, respectivamente. Este tipo de flujos coaxiales está gobernado por el doble de parámetros que los flujos descritos anteriormente, por lo que pueden exhibir muchos más regímenes. Sin embargo, los posibles regímenes que admiten estado estacionario son limitados.

(i) Enfocado hidrodinámico en dispositivos fluidicos

Utada et al. (2005) presentaron un dispositivo fluidico basado en el enfoque hidrodinámico capaz de generar en un solo paso emulsiones dobles en el rango micrométrico (A.S. Utada, E. Lorenceau, D.R. Link, P.D. Kaplan, H.A. Stone, D.A. Weitz. Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device. Science 308, 537— 54, 2005). En su dispositivo, esquematizado en la FIG: 5, se fuerzan tres fluidos inmiscibles a través de un orificio convergente de salida. El flujo convergente del fluido más exterior estira las dos interfaces entre los diferentes fluidos cuya rotura por inestabilidades capilares forma gotas con estructura core-shell.

En condiciones estacionarias, se pueden establecer dos regímenes operativos, goteo y chorro. El régimen de goteo produce gotas cerca de la entrada del tubo de recolección a distancias del orden del diámetro del orificio, análogamente al goteo de un grifo. Por el contrario, el modo chorro produce un chorro coaxial que se extiende aguas abajo por el tubo de recolección distancias de más de tres o cuatro diámetros del orificio, donde rompe en gotas. Dada una condición de goteo, un aumento del caudal del fluido enfocante (el más exterior) por encima de un cierto límite hace que la interfaz abruptamente se estire, definiendo la transición al modo chorro. Las gotas que se producen en modo goteo son típicamente muy monodispersas, mientras que el modo chorro produce gotas polidispersas cuyos radios son mucho mayores que el radio del chorro. Sin embargo estos autores descubrieron una estrecha ventana operacional en la que el chorro producía gotas con una monodispersión similar a la del modo goteo. La distribución de tamaños de las emulsiones dobles está determinado por el mecanismo de rotura, mientras que el número de gotas interiores (core-shell o multivesículas) depende de la relación entre las velocidades de formación de gotas de los fluidos interior y medio. Cuando las velocidades son iguales, el anulo y el corazón del chorro coaxial rompen simultáneamente, generando una gota core-shell.

(ii) Chorros coaxiales electrificados

Partículas con estructura core-shell han sido generadas recientemente a partir de chorros coaxiales electrificados con diámetros en el rango nanométrico (I.G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Marquez, A. Ganan-Calvo. Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets. Science 295, 1695—1698, 2002). En esta técnica, dos líquidos inmiscibles se inyectan a caudales apropiados a través de dos agujas capilares concéntricas. Al menos una de ellas se conecta a un potencial eléctrico relativo a un electrodo de tierra. Las agujas están inmersas en un medio dieléctrico que puede ser gas, líquido o el vacío. Para cierto rango de valores del potencial eléctrico y de los caudales, a la salida de las agujas se forma un cono de Taylor compuesto, con un menisco del fluido exterior rodeando a un menisco del fluido interior (ver FIG. 6a). Desde el vértice de cada menisco se emite un filamento líquido que forma un chorro compuesto de los líquidos fluyendo simultáneamente (ver FIG. 6b). Para obtener este cono de Taylor compuesto, al menos uno de los dos líquidos debe ser suficientemente conductor. Similarmente a lo que ocurre en electrosprays simples, el campo eléctrico tira de la carga eléctrica neta inducida en la interfaz entre el líquido conductor y el medio dieléctrico poniendo en movimiento a esta interfaz; dado que esta interfaz arrastrará al resto de fluidos, se la puede llamar interfaz promotora. La interfaz promotora puede ser la exterior o la interior; lo último ocurre cuando el líquido exterior es dieléctrico. Cuando la interfaz promotora es la exterior, ésta induce un movimiento en el fluido exterior que arrastra la interfaz líquido-líquido. Cuando el arrastre supera la tensión interfacial líquido-líquido se puede formar un chorro coaxial estacionario. Por otra parte, cuando la interfaz promotora es la interior, la viscosidad difunde simultáneamente su movimiento a ambos líquidos, haciendo que ambos se muevan para formar el chorro coaxial.

Las leyes de escala que muestra el efecto de los caudales de líquido sobre la corriente que transportan estos chorros coaxiales y sobre el tamaño de las gotas compuestas han sido investigadas recientemente (J.M. López-Herrera, A. Barrero, I.G. Loscertales, M. Márquez. Coaxial jets generated from electrified Taylor cones. Scaling laws. J. Aerosol Sci. 34, 535—552, 2003). Esta técnica se ha empleado para generar, a partir de la rotura del chorro coaxial, micro y nanocápsulas con estructura core-shell y microemulsiones (G. Larsen G, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I.G. Loscertales. A method for making inorganic and hybrid (organic, inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets. J. Am. Chem. Soc. 125:1154—55, 2003; I.G. Loscertales, A. Barrero, M. Márquez, R. Spretz, R. Velarde-Ortiz, G. Larsen. Electrically forced coaxial nanojets for one-step hollow nanofiber design. J. Am. Chem. Soc. 126, 5376—5377, 2004; A. Barrero, J.M. López-Herrera, A. Boucard, I.G. Loscertales, M. Márquez. Steady cone-jet electrosprays in liquid insulator baths. J. Colloid Interface sci. 272, 104-108, 2005).

Es importante destacar que el tamaño medio de las cápsulas puede ser sub-micrónico en contraste con las técnicas descritas en las secciones previas. Por otra parte, las distribuciones de tamaño son más anchas que las que se obtienen por otras técnicas; en cualquier caso, se pueden obtener polidispersiones del 10%. Similarmente al electrospinning (electrohilado), la solidificación del líquido da lugar a nanofibras huecas (Loscertales et al. 2004; D. Li D, Y. Xia. Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning, Nano Lett. 4, 933-938, 2004; M. Lallave, J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.C. Otero, M. Marquez, A. Barrero, I.G. Loscertales, Filled and hollow nanofibers by coaxial electrospinning of Alcell lignin without binding polymers, Adv. Mat. 19, 4292, 2007), mientras que la solidificación de ambos líquidos da lugar a nanofibras coaxiales (Z. Sun, E. Zussman, A.L. Yarin, J.H. Werdoff, A. Greiner, Compound core-shell polymer nanofibers by co-electrospinning, Adv. Mat. 15, 1929-1932, 2003; J.H. Yu, S.V. Fridrikh, G.C. Rutledge. Production of submicrometer diameter fibers by two-fluid electrospinning. Advance Functional Materials, 16, 2110-2116, 2006). Este proceso se ha definido como co-electrospinning.

El documento WO-A2-2006/096571 detalla un dispositivo fluido para la producción de emulsiones y partículas, comprendiendo:

- Un micro canal (110) que contiene un fluido (150) fluyendo a lo largo de dicho canal;
- Un primer capilar (170) sumergido en dicho fluido (150) que fluye a lo largo del micro-canal (110);
- Un primer fluido (140) que fluye a través del primer capilar (170) en la misma dirección que el otro fluido;
- Un segundo fluido (160) que fluye a través de un segundo capilar (hueco entre el canal 110 y el conducto 130) sumergido en el fluido (150).

Descripción de la invención

La presente invención está relacionada con el dispositivo según la reivindicación 1 y el método según la reivindicación 9 para producir micro y nanogotas en un dispositivo microfluídico que forman de manera natural una emulsión y que podrían también formar otro tipo de suspensiones. La invención explota la acción combinada de fuerzas eléctricas e hidrodinámicas para producir emulsiones de gotas con diámetros medios que son mucho menores que los diámetros medios de gotas obtenidos en dispositivos microfluídicos convencionales, como los descritos en el estado del arte. Una novedad crucial de la invención reside en el uso de un colector líquido en flujo, lo que posibilita el uso de fuerzas eléctricas y permite la extracción y descarga de las gotas resultantes. La flexibilidad del método proporciona un método para producir emulsiones simples y múltiples a partir de líquidos inmiscibles con un amplio abanico de propiedades, y suspensiones de partículas a partir de la solidificación de las gotas.

La tecnología microfluídica existente emplea solamente fuerzas puramente hidrodinámicas para generar gotas; aunque algunas implementaciones emplean campos eléctricos, las fuerzas eléctricas se usan sólo para manipular las gotas que previamente se han formado en el dispositivo (ver D. Link et al. Electronic control of fluidic species, US 20070003442A1), pero nunca para generarlas. Por otra parte, el proceso de atomización electrostática para producir gotas finas en el seno de un baño de líquido dieléctrico nunca se ha realizado en combinación con fuerzas hidrodinámicas (coflujos), o en dispositivos microfluídicos (ver A. Barrero et al. Electrohydrodynamic device and method for the generation of nanoemulsions, PCT/ES2006/000220; A.G. Marín, I.G. Loscertales, M. Marquez, A. Barrero, Simple and double emulsions via coaxial jet electrosprays. Phys. Rev. Lett. 98, 014502, 2007). La combinación simultánea de las dos fuerzas mencionadas en un dispositivo microfluídico para formar gotas abrirá un dominio en el que realizar atomizaciones de gotas con rangos de diámetros que no cubre el sólo uso de coflujo ni de electrospray (D.R. Link et al. (2004) Geometrically mediated break up of drops in microfluidic devices, Phys. Rev. Lett. 92, 054503 J.B. Knight et al. (1998) Hydrodynamic focusing on a silicon chip: mixing nanoliters in nanoseconds, Phys. Rev. Lett. 80, 3863; S.L. Anna et al. (2003), Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels, Appl. Phys. Lett. 82, 364; A.S. Utada et al. (2005) Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device, Science 308, 537; A. Barrero, I.G. Loscertales (2007) Micro and nanoparticles via capillary flows, Ann. Rev. Fluid Mech. 39, 89). Para el caso de electrosprays en baños dieléctricos el tamaño de gota puede alcanzar el rango submicrónico si se emplean líquidos suficientemente conductores (A. Barrero et al. (2004) Steady cone -jet electrospray in insulator liquid baths, J. Coll. Interf Sci 272, 104; A.G. Marín et al. (2007) Simple and double emulsions via electrospray, Phys. Rev. Lett. 98, 014502-1). Sin embargo, si la conductividad eléctrica del líquido es del orden de $10^{-1} S/m$ o mayor, resulta imposible producir gotas de diámetro mayor de unos pocos de cientos de nanómetros mediante la acción exclusiva de fuerzas eléctricas.

Una reciente invención (A. M. Gañán-Calvo & J.M. López-Herrera Sánchez (2008) Device for the production of capillary jets and micro and nanometric particles, US 7,341,211B2) propone la combinación concatenada de fuerzas hidrodinámicas y eléctricas ya que, como se explica en el Sumario de la Invención de dicha patente, “el micro-chorro y el aerosol son producidos por un proceso eléctrico y entonces succionados eficientemente por un efecto de enfocado por flujo”, y también “se revela una solución que permite la combinación de fuerzas electrostáticas actuando sobre el líquido extrayendo el aerosol a través del electrodo con fuerzas mecánicas”; según los inventores, esto se hace para incrementar la tasa de producción de electrosprays usando una geometría específica de los electrodos.

Cuando las fuerzas eléctricas son unas de las que lideran el proceso de formación de gotas, las gotas generadas están altamente cargadas, y el correspondiente aerosol produce una densa carga espacial. La intensa auto-repulsión ocasionada por la carga espacial produce una intensa fuerza de separación entre gotas, llevándolas hacia la pared del dispositivo donde se acumulan y coalescen, imposibilitando el proceso de extracción de las mismas salvo que se neutralice la carga sobre las gotas. Este problema limita severamente algunas aplicaciones de dispositivos de atomización basados en fuerzas electro-hidrodinámicas.

En la presente invención, un dispositivo microfluídico estándar combina fuerzas eléctricas e hidrodinámicas para formar y controlar el diámetro del chorro que cuando rompa producirá las gotas; el procedimiento incorpora un electrodo líquido para neutralizar las gotas que permitirá su extracción. Los tres aspectos claves de la invención son:

(i) El uso de una interfaz líquido-líquido estacionaria formada por dos fluidos inmiscibles que fluyen (el fluido dieléctrico y el colector líquido), en marcado contraste con las descripciones dadas en A. Barrero et al. (2004) y A.G. Marín et al. (2007). La presencia de esta interfaz resuelve el bien conocido y a veces obviado problema de la intensa carga espacial resultante de extremadamente reducida movilidad de gotas cargadas en el seno de un fluido. A menos que se reduzca la carga espacial, la continua acumulación de gotas entorno al menisco electrificado impedirá cualquier operación en régimen estacionario del dispositivo. Además, el permitir que las micro o nano-gotas transfieran su carga eléctrica al colector líquido no sólo reduce la carga espacial sino que también estabiliza la consiguiente micro o nano-emulsión permitiendo un proceso de emulsificación estacionario. Este es el motivo de que este aspecto es esencial en la presente invención.

Como se mencionó anteriormente, cuando la concentración de gotas de baja movilidad altamente cargadas moviéndose en un medio líquido es grande, la auto-repulsión eléctrica las empujará rápidamente hacia las paredes del dispositivo microfluídico, donde se acumularán y coalescerán. EN el caso de un colector sólido, las micro o nano-gotas (que son mucho más pequeñas que la sección transversal del dispositivo) se adherirán al colector después de ceder su carga. Dado que la velocidad del fluido se anula sobre paredes sólidas, incluyendo las paredes del colector, el arrastre hidrodinámico en las proximidades del colector es incapaz de barrer de él las micro o nano-gotas. En consecuencia, las gotas se acumularán y finalmente coalescerán si la concentración de gotas sobrepasa un cierto valor crítico. Lo mismo ocurriría si las gotas se acumulan sobre las paredes del dispositivo, incluso si éstas fuesen conductoras de la electricidad.

En la presente invención las gotas ceden su carga cuando alcanzan la interfaz líquida dieléctrico-conductor, formando así una emulsión neutra en el líquido dieléctrico o en el colector líquido, dependiendo de si las gotas cruzan o no la interfaz, pero en cualquier caso lejos de paredes sólidas. Dado que el líquido dieléctrico y el conductor fluyen a lo largo de la interfaz hacia la salida del dispositivo a través del espacio entre los capilares, las gotas de la emulsión se escapan con ellos, permitiendo al dispositivo operar en estado estacionario.

(ii) La combinación simultánea de fuerzas eléctricas e hidrodinámicas para formar y controlar un chorro estacionario y las gotas resultantes de su rotura. Este aspecto permite:

- (a) Reducir el tamaño de las gotas o partículas generadas en comparación con las obtenidas en presencia de fuerzas exclusivamente hidrodinámicas.
- (b) Incrementar el tamaño de las gotas o partículas generadas en comparación con las obtenidas por fuerzas exclusivamente eléctricas (electrosprays) de líquidos altamente conductores.

(iii) Emplear dispositivos microfluídicos estándar para combinar simultáneamente fuerzas eléctricas e hidrodinámicas para producir chorros capilares electrificados en un fluido dieléctrico de manera estacionaria.

Nótese que en la presente invención el fluido en el que se forma la emulsión puede ser el líquido dieléctrico o el líquido colector, ya que en cualquier caso las gotas se descargan y son extraídas de modo estacionario. Además, mediante la generación de chorros coaxiales de dos líquidos, se pueden producir micro o nano-emulsiones agua-en-aceite o aceite-en-agua en un proceso estacionario.

Empleando estos dispositivos, las emulsiones generadas pueden transformarse fácilmente en suspensiones de partículas. La estrategia se basa en usar los líquidos interior y el que recubre como transportes de los precursores elegidos. El líquido interior puede transportar todos los precursores, mientras que el líquido que recubre puede transportar el iniciador de la reacción de solidificación, y viceversa. Adicionalmente, se pueden incorporar diferentes precursores en cada corriente e inducir el proceso de solidificación usando luz como iniciador. Dado que estas corrientes están separadas, la reacción sólo puede comenzar después de que se forma la gota de emulsión doble; en

- este punto, los componentes se mezclan, lo que típicamente llave unos 100 ms (J-W. Kim, A. S. Utada, A. Fernandez-Nieves, Z. Hu, D. A. Weitz, Fabrication of monodisperse gel shells and functional microgels in microfluidic devices, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 1819, 2007), y subsecuentemente la gota se hace una partícula sólida, lo que puede llevar tiempos tan bajos como 10 segundos. Esta escala de tiempo permite solidificar las gotas antes de recolectarlas, lo que garantiza la ausencia de coalescencia gota-gota, algo que limita de manera severa la monodispersión de la suspensión resultante. Nuestro método proporciona una vía única de generar suspensiones en un amplio rango de tamaños, desacoplando las propiedades de las partículas, que pueden ajustarse mediante el uso de precursores deseados, y la monodispersión de la suspensión, que se controla a través de los mecanismos de la fluidomecánica del proceso de generación.
- Finalmente, permite una fácil multiplexación que incrementa la tasa de producción. En efecto, se podría incorporar un multi-inyector con muchas agujas de inyección dispuestos como un panal de abeja, por ejemplo, en cualquiera de los dispositivos que se sugieren; cada punta en el inyector puede basarse simplemente en un capilar simple o en un capilar compuesto y concéntrico. La multiplexación de electrosprays se ha realizado en ausencia de líquidos que confluyan empleando agujas de inyección (W. Deng, J.F. Klemic, X. Li, M.A. Reed, A. Gomez, Increase of electrospray throughput using multiplexed microfabricated sources for the scalable generation of monodisperse droplets, J. Aerosol Sci. 37, 696-714, 2006; A. Gomez, J.F. Klemic, W. Deng, X. Li, M.A. Reed (2006), Increase of electrospray throughput using multiplexed microfabricated sources for the scalable generation of monodisperse droplets, WO/2006/009854) y orificios de inyección (R. Bocanegra, D. Galán, M. Márquez, I.G. Loscertales, A. Barrero, Multiple electrosprays emitted from an array of holes, J. Aerosol Sci. 36, 1387-1399, 2005), y sólo en presencia de coflujos, sin aplicación de fuerzas eléctricas (A. G. Marin, F. Campo-Cortes, J. M. Gordillo, Generation of micron-sized drops and bubbles through viscous conows, Colloids and Surfaces A, accepted). También en este caso, la superposición de ambos campos de fuerzas extiende la flexibilidad y las capacidades del procedimiento de generación de gotas, permitiendo la fabricación de emulsiones y de suspensiones de partículas con una estrecha distribución de tamaños sobre un amplio rango de tamaños.
- En la descripción y en las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variaciones, no pretende excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Objetos adicionales, ventajas y características de la invención resultarán evidentes a aquellos expertos en el arte después de examinar la invención o podrán aprenderse mediante la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se suministran como medio de ilustrativo, y no suponen un límite de la presente invención. Más aún, la presente invención todas las posibles combinaciones de las formas de realización particulares o preferidas descritas aquí.

Breve descripción de los dibujos.

- FIG 1. Muestra una serie de imágenes que representan (A) modo dripping; y (B) modo jetting, tal y como se describe en el apartado anterior
- FIG 2. Muestra una imagen que representa la recogida selectiva, tal y como se describe en el apartado anterior
- FIG 3. Muestra una imagen que representa el flow focusing, tal y como se describe en el apartado anterior.
- FIG 4. Muestra una imagen que representa la inestabilidad por whipping de un flujo electrificado de glicerina en un baño de hexano, tal y como se describe en el apartado anterior.
- FIG 5. Muestra un esquema de un dispositivo para generar emulsiones dobles a partir de flujos coaxiales, tal y como se describe en el apartado anterior.
- FIG 6. Muestra una serie de imágenes que representan (A) un cono compuesto de Taylor; y (B) el detalle de un flujo coaxial, tal y como se describe en el apartado anterior.
- FIG 7. Muestra un esquema de un dispositivo de micro-fluídica para la generación de emulsiones y partículas en suspensión, objeto de la presente invención en su primera configuración.
- FIG 8. Muestra un esquema de un dispositivo de micro-fluídica para la generación de emulsiones estables bajo la acción simultánea de fuerzas eléctricas e hidrodinámicas, objeto de la presente invención en su segunda configuración.
- FIG 9. Muestra un esquema, como tercera configuración, de un dispositivo de micro-fluídica para la generación estable de emulsiones producidas bajo la acción combinada de fuerzas eléctricas e hidrodinámicas.
- FIG 10. Muestra un esquema, como cuarta configuración, de un dispositivo de micro-fluídica para la generación estable de emulsiones producidas bajo la acción combinada de fuerzas eléctricas e hidrodinámicas, objeto de la presente invención.

Descripción detallada de una realización preferida

- Como se muestra en las figuras adjuntas, la invención consiste en un dispositivo electro-fluídico para producir emulsiones y suspensiones de partículas que comprende un capilar (1,1',101,101') inmerso en un fluido dieléctrico (2, 102) que fluye a lo largo de un micro-canal (3,103); siendo dicho fluido dieléctrico (2,102) inmiscible o pobremente miscible con un primer fluido conductor (8,8',108,108') y un segundo fluido conductor (5, 105, 105'); donde dicho segundo fluido conductor fluye a través de un segundo capilar (4,104,104') inmerso en el fluido dieléctrico (2,102); dicho dispositivo se caracteriza porque dichos fluidos conductores se bombean a contracorriente con respecto del fluido dieléctrico (2,102) y se una interfaz estacionaria (6,6',116,116'); donde se forma un chorro capilar estacionario cuando se aplica una diferencia de potencial eléctrico apropiada (9,109) entre dichos fluidos conductores, produciéndose una caravana de gotas cargadas (11,11) que se mueven hacia la interfaz estacionaria (6,6',116,116') bajo la acción

combinada de fuerzas eléctricas e hidrodinámicas; y donde una vez que las gotas (11,111) alcanzan la interfaz estacionaria (6,6',116,116') se descargan y forman una emulsión que escapa a través del hueco (7,107).

En un segundo aspecto de la invención, el método para producir emulsiones y suspensiones de partículas, caracterizado porque comprende los pasos de: (i) inmersión de un capilar (1,1',101,101') en un fluido dieléctrico (2,102) que fluye a lo largo de un micro-canal (3,103), siendo dicho fluido dieléctrico (2,102) inmiscible o pobremente miscible con un primer líquido conductor (8,8',108,108') y un segundo fluido conductor (5,105,105'); y donde dicho segundo fluido conductor fluye a través de un segundo capilar (4,104,104') inmerso en el fluido dieléctrico (2,102); (ii) bombear dichos fluidos conductores a contracorriente con respecto al fluido dieléctrico (2,102) y formando una interfaz estacionaria (6,6',116,116'); y (iii) aplicación de una diferencia de potencial eléctrico apropiada (9,109) entre los fluidos conductores, produciendo una caravana de gotas cargadas (11,111) que se mueven hacia la interfaz estacionaria (6,6',116,116') bajo la acción combinada de fuerzas eléctricas e hidrodinámicas; y donde una vez que las gotas (11,111) alcanzan la interfaz estacionaria (6,6',116,116') se descargan y forman una emulsión que escapa a través del hueco (7,107).

Finalmente en otro aspecto de la invención, el sistema para producir emulsiones y suspensiones de partículas que comprende los dispositivos mencionados anteriormente o medios para llevar a cabo el método descrito anteriormente.

Si el líquido que forma las micro o nano-gotas transporta material o especies que puedan solidificar bajo estímulos apropiados (polimerización, cambio de fase, etc.), entonces puede formarse una suspensión.

Más concretamente, en una primera realización de la invención, como puede verse en FIG.7, el dispositivo electro-fluido para producir emulsiones y suspensiones de partículas, objeto de la presente invención comprende una primera punta de alimentación (primera punta capilar 1) de modo que a través de la primera punta de alimentación 1 fluye un líquido conductor interior 8 a un caudal Q_1 . Dicha primera punta de alimentación 1 está inmersa en un líquido dieléctrico 2 inmiscible o pobremente miscible con dicho líquido conductor interior 8 que fluye a un caudal Q_D . Por otra parte, el dispositivo también comprende una segunda punta capilar de alimentación 4 situada enfrente de la primera punta capilar de alimentación 1 inmersa en el líquido dieléctrico 2, de manera que el líquido conductor o colector líquido 5, inmiscible o pobremente miscible con el líquido dieléctrico 2 fluye a través de la segunda punta de alimentación 4 a contracorriente del líquido dieléctrico 2 con un caudal Q_C , de manera que se forma una interfaz estacionaria 6 que separa el líquido dieléctrico 2 y el líquido colector 8 en algún lugar entre la primera y segunda punta de alimentación (1,4).

El líquido conductor interior 8 forma un menisco capilar electrificado 10 del líquido conductor interior 8 a la salida de la primera punta capilar de alimentación 1 siempre que la primera y segunda punta de alimentación (1,4) se encuentren ambas conectadas respectivamente a potenciales V_1 y V_C con respecto a un electrodo de referencia.

Un chorro capilar estacionario del líquido conductor interior 8 emana de la punta de la primera punta de alimentación 1, tal que su diámetro, que puede ser menor, comparable o mayor que el diámetro característico de la primera punta de alimentación 1 tiene un valor comprendido entre 10 nanómetros y 100 micras. La rotura espontánea del chorro capilar produce gotas 11 del líquido conductor interior 8 que se mueven hacia la interfaz estacionaria 6 bajo la acción combinada de las fuerzas eléctricas y el arrastre que ejerce el movimiento del líquido dieléctrico 2. Las gotas 11 se deshacen de la mayoría de su carga eléctrica cuando alcanzan la interfaz estacionaria 6, siendo entonces arrastradas fuera del dispositivo por el movimiento del líquido dieléctrico 2 y el líquido conductor 5.

Los diámetros de la primera y segunda punta de alimentación (1,4) estarán preferentemente comprendidos entre 0.001 mm y 5 mm en la presente realización.

El caudal Q_1 del líquido conductor interior a través de la punta de alimentación 1 estará comprendido preferiblemente entre $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ y $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. El caudal Q_D del líquido dieléctrico 2 y el caudal Q_C del líquido conductor 5 tendrán respectivamente valores entre 0 y $10^{-1} \text{ m}^3/\text{s}$.

También, en esta realización de la invención, la conductividad eléctrica del líquido conductor interior 8 y del líquido conductor 5 varía entre 10^{-12} S/m y 10^6 S/m .

EN esta realización, para separaciones entre la primera punta de alimentación 2 y la interfaz estacionaria 6 comprendidas entre 0.001 mm y 10 cm, el valor absoluto de la diferencia de potencial eléctrico ($V_1 - V_C$) ha de estar comprendida entre 1 V y 100 kV.

En esta realización, el líquido dieléctrico 2 puede ser sustituido por un gas. Finalmente, el líquido conductor interior 8 será tal que las gotas 11 puedan ser pos-procesadas para que solidifiquen.

En una segunda realización de la invención, que se muestra en la FIG. 8, el dispositivo comprende un número N de puntas de alimentación (1,1') con ($N \geq 2$). En esta realización, la primera punta capilar 1 inyecta un caudal Q_1 de líquido conductor interior 8, mientras que un líquido conductor genérico L-i-ésimo fluye a un caudal genérico Q_i a través de la punta capilar T-i-ésima ($T \geq 2$); en la FIG.8, un caudal Q_1' del líquido conductor interior 8' fluye a través de la punta

apilar 1' para $N=2$; y donde las N puntas de alimentación (1,1') se disponen tal que el $L(i-1)$ -ésimo líquido conductor rodea la T -i-ésima punta y las puntas (1,1'), que están inmersas en el líquido dieléctrico 2 inmiscible o pobremente miscible con el dicho líquido conductor interior 8, que confluye con dicho líquido conductor 8 a un caudal Q_D .

Por otra parte, el dispositivo también comprende una segunda punta capilar de alimentación 4 situada enfrente de la primera punta de alimentación 1 e inmersa en el líquido dieléctrico 2, tal que un líquido conductor o colector líquido, inmiscible o pobremente miscible con el líquido dieléctrico 2 fluye a un caudal Q_C a través de la segunda punta capilar de alimentación 4 a contracorriente del líquido dieléctrico 2, tal que se forma una interfaz estacionaria 6' que separa el líquido dieléctrico 2 y el líquido conductor 5 en algún lugar entre la primera y la segunda punta apilar de alimentación (1,4).

Cada uno de los N líquidos conductores interiores L -i-ésimo forma un menisco (10,10') a la salida de su respectiva punta capilar de alimentación (1,1') siempre que la segunda punta capilar de alimentación 4 y cada T -i-ésima punta están respectivamente conectadas a potenciales eléctricos V_C y V -i-ésimo con respecto a un electrodo de referencia 9.

Se forma un chorro compuesto estacionario, tal que el líquido L -(i-1)-ésimo rodea al L -i-ésimo, a partir de los N chorros que se emiten de cada una de las N puntas de alimentación tal que el diámetro del chorro capilar compuesto tiene un valor entre 10 nanómetros y 100 micras. La rotura espontánea del chorro capilar compuesto produce gotas compuestas 11 con N capas tal que el líquido L -(i-1)-ésimo rodea al L -i-ésimo, las cuales se mueven bajo la acción combinada de las fuerzas eléctricas y del arrastre ejercido por el movimiento del líquido dieléctrico 2 hacia la interfaz estacionaria 6' donde las gotas compuestas eliminan la mayor parte de su carga, siendo entonces arrastradas fuera del dispositivo por el movimiento del líquido dieléctrico 2 y del líquido conductor 5.

En la segunda realización, los diámetros de la primera punta capilar de alimentación 1 y de las N puntas de alimentación 1' estén preferentemente comprendidos entre 0.001 mm y 5 mm.

El caudal Q_{ith} del líquido L -i-ésimo que fluye a través de la T -i-ésima punta de alimentación estará preferiblemente comprendido entre $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ y $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Por otra parte, el caudal Q_D del líquido dieléctrico 2 y el caudal Q_C del líquido conductor 5 tienen respectivamente valores entre 0 y $10^{-1} \text{ m}^3/\text{s}$.

También, en esta realización de la invención, la conductividad eléctrica del líquido conductor interior (8,8') y del líquido conductor 5 varían entre 10^{-12} S/m y 10^6 S/m .

En la segunda realización, para obtener una separación entre la primera punta de alimentación 1 y la interfaz estacionaria (6,6') de un valor comprendido entre 0.001 mm y 10 cm, el valor absoluto de la diferencia de potencial eléctrico 9 (V_1-V_C) ha de estar comprendida entre 1 V y 100 kV.

En la segunda realización, el líquido dieléctrico 2 puede ser sustituido por un gas. Similarmente, al menos uno de los L -i-ésimos líquidos ($2 \leq i \leq N$) podría ser sustituido por un gas. Finalmente, la naturaleza interna de los L -i-ésimos líquidos es tal que las gotas 11 pueden ser pos-procesadas para que solidifiquen.

En una tercera realización de la invención, mostrada en la FIG.9, el dispositivo objeto de la invención comprende un primer líquido conductor 108 fluyendo a un caudal Q_o y un líquido dieléctrico 102 que fluye a lo largo de un micro-canal 103, inmiscible o pobremente miscible con el primer líquido conductor 108, y que fluye en contra el líquido 108 a un caudal Q_D tal que se forma una interfaz estacionaria 106 que separa el líquido conductor 108 y el dieléctrico 102.

Un capilar 101 inmerso en el líquido dieléctrico 102 colocado cerca de la interfaz estacionaria 106, succiona un caudal Q_D de líquido dieléctrico 102. Por otra parte, un capilar de alimentación 104 se coloca dentro del capilar 101 y sumergido en el líquido dieléctrico 102, tal que un líquido conductor 105, inmiscible o pobremente miscible con el líquido dieléctrico 102, fluye a través del capilar de alimentación 104 en contra de líquido dieléctrico 102 a un caudal Q_C , tal que una interfaz estacionaria 116 que separa el líquido dieléctrico y el líquido conductor 105 se forma en algún lugar dentro del capilar 101.

El primer líquido conductor 108 forma un chorro capilar estacionario cuando los líquidos conductores 108 y 105 se conectan respectivamente a potenciales eléctricos V_o y V_C con respecto a un electrodo de referencia 109, tal que los caudales de los líquidos 108, 102 y 105 que fluyen a través del espacio 107 entre los capilares 101 y 104 son Q_o , Q_D y Q_C , respectivamente, tal que el diámetro del chorro tiene un valor entre 10 nanómetros y 100 micras.

La rotura espontánea del chorro capilar produce gotas 111 de líquido 108 que se mueven hacia la interfaz estacionaria 106 bajo la acción combinada de las fuerzas eléctricas y el arrastre que ejerce el movimiento del líquido dieléctrico 102. Las gotas 111 se deshacen de la mayor parte de su carga eléctrica al alcanzar la interfaz estacionaria 116, siendo entonces arrastradas fuera del dispositivo por el movimiento de los líquidos 102 y 105.

El diámetro de los capilares 101 y 104 están preferentemente comprendidos entre 0.001 mm y 5 mm en esta tercera realización.

El caudal del líquido 108 está preferentemente comprendido entre $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ y $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Por otra parte, el caudal Q_D del líquido dieléctrico 102 y el caudal Q_C del líquido 105 tiene respectivamente valores 0 y $10^{-1} \text{ m}^3/\text{s}$.

5 También, en esta tercera realización de la invención, la conductividad eléctrica de los líquidos 108 y 105 varía entre 10^{-12} S/m y 10^6 S/m .

En esta tercera realización, para obtener una separación entre las interfaces 106 y 106' de un valor entre 0.001 mm y 10 cm, el valor absoluto de la diferencia de potencial eléctrico 109 ($V_o - V_C$) debe estar comprendida entre 1 V y 100 kV.

10

En esta tercera realización, el líquido dieléctrico 102 puede ser sustituido por un gas. Finalmente, el líquido 108 es tal que las gotas pueden ser pos-procesadas para hacerlas sólidas.

15

La cuarta realización de la invención, que se describe en la FIG. 10, comprende un líquido conductor 108' fluyendo a un caudal Q_o y un líquido dieléctrico 102, inmiscible o pobremente miscible con el líquido 108', que fluye en contra del líquido 108' a un caudal Q_D tal que se forma una interfaz estacionaria 106' que separa los líquidos 108' y 102.

20

Un número N de puntas de alimentación ($N > 1$), tal que el líquido L-i-ésimo 108'' confluye con el líquido 108' a un caudal Q_i a través de la punta T-i-ésima ($1 < i < N$) y tal que las puntas de alimentación se montan de forma que el líquido L(i-1)-ésimo (108'', 108''') rodea a la punta T-i-ésima, tal que las puntas están inmersas en el líquido 108'.

25

Un capilar 101' inmerso en el líquido 102, colocado cerca de la interfaz 106', succiona un caudal Q_D del líquido dieléctrico 102. Por otra parte, un capilar de alimentación 104' se coloca dentro del capilar 101' y se sumerge en el líquido 102, tal que un líquido conductor 105', inmiscible o pobremente miscible con el líquido 102, fluye a través de 104' en contra del líquido 102 a un caudal Q_C , tal que se forma una interfaz estacionaria 116' que separa los fluidos 1032 y 105' en algún lugar dentro del capilar 101'.

30

Un chorro capilar compuesto de los líquidos conductores (108', 108'', 108'''), tal que el líquido L-(i-1)-ésimo rodea al líquido L-i-ésimo, se forma cuando los líquidos 108' y 105 se conectan respectivamente a potenciales eléctricos V_o y V_C con respecto a un electrodo de referencia 109, tal que el caudal del líquido L-i-ésimo ($0 \leq i \leq N$), 102 y 105' que fluyen a través del hueco entre los capilares 101' y 104' son Q_i , Q_D y Q_C , respectivamente, tal que el diámetro del chorro tiene un valor entre 10 nanómetros y 100 micras.

35

La rotura espontánea del chorro compuesto produce gotas compuestas 111' con N capas tal que el líquido L-(i-1)-ésimo rodea al líquido L-i-ésimo, las cuales se mueven hacia la interfaz líquida 116' bajo la acción combinada de las fuerzas eléctricas y el arrastre ejercido por el movimiento del líquido dieléctrico 102. Las gotas compuestas 111' ceden la mayoría de su carga al alcanzar la interfaz 116', siendo entonces arrastradas fuera de l dispositivo por el movimiento de los líquidos 102 y 105'.

40

EN la cuarta realización, el diámetro de 101', 104' y de las N puntas capilares de alimentación están preferiblemente comprendidos entre 0.001 mm y 5 mm.

45

El caudal Q_{i-th} de l líquido L-i-ésimo que fluye a través de la T-i-ésima punta de alimentación y del líquido 108' está preferiblemente comprendido entre $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ y $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Por otra parte, el caudal Q_D del líquido dieléctrico 102 y el caudal Q_C del fluido 105' tienen respectivamente valores entre 0 y $10^{-1} \text{ m}^3/\text{s}$.

También, en estas realizaciones de la invención, la conductividad eléctrica de los líquidos 108' y 105' varía entre 10^{-12} S/m y 10^6 S/m .

50

En estas realizaciones, para obtener separaciones entre las interfases 106' y 116' de un valor comprendido entre 0.001 mm y 10 cm, el valor absoluto de la diferencia de potencial eléctrico 109 ($V_o - V_C$) ha de estar comprendido entre 1 V y 100 kV.

55

En estas realizaciones, el líquido dieléctrico D puede ser sustituido por un gas. Similarmente, al menos uno de los L-i-es ($1 \leq i \leq N$) podría ser sustituido por un gas. Finalmente, la naturalezas de los L-i-es líquidos es tal que las gotas 111 pueden ser pos-procesadas para transformarse en sólido.

REIVINDICACIONES

- 1.- Dispositivo electro-fluídico para producir emulsiones y suspensiones de partículas que comprende: un micro-canal (3,103) que comprende un fluido dieléctrico (2,102) fluyendo a través de dicho micro-canal (3,103), una primera punta capilar (1,1',101,101') sumergida en dicho líquido dieléctrico (2,102) que fluye a través de dicho micro-canal (3,103);
un primer fluido conductor (8, 8', 108, 108') que fluye a través de la primera punta capilar (1,1',101,101') en la misma dirección que el fluido dieléctrico (2,102) y que es inmiscible o pobremente miscible con dicho fluido dieléctrico (2,102); y
un segundo fluido conductor (5, 105, 105') que fluye a través de una segunda punta capilar (4, 104, 104') sumergida en el fluido dieléctrico (2,102);
donde dichos primer (8, 8', 108, 108') y segundo (5, 105, 105') fluidos conductores son dirigidos uno en contra del otro en contra-corriente, formando de este modo una interfaz estacionaria (6,6',106,106',116,116');
donde el dispositivo también comprende medios para aplicar una diferencia de potencial eléctrico (9, 109) a dichos fluidos conductores, formando de este modo un chorro capilar estacionario que produce una caravana de gotas cargadas (11,111) que fluye hacia la interfaz estacionaria (6,6',106,106',116,116') y forma una emulsión; y
donde dicho dispositivo además comprende un hueco (7,107) configurado para descargar la emulsión que se ha formado.
- 2.- Dispositivo de acuerdo a la reivindicación 1 donde el primer fluido conductor (8, 8', 108, 108') forma un menisco (10,10') a la salida de la primera punta capilar (1,1',101,101').
- 3.- Dispositivo de acuerdo a la reivindicación 2 donde el dispositivo comprende un número N de puntas de alimentación (1,1') con ($N \geq 2$); donde la primera punta capilar (1) inyecta un primer fluido conductor (8) a un caudal Q_1 mientras que un primer líquido conductor genérico L-i (8') fluye a un caudal genérico Q_i a través de la punta T-i-ésima (1') ($2 < i < N$); y donde las N puntas de alimentación (1,1') están dispuestas tal que el L-(i-1)-ésimo fluido conductor rodea a la punta T-i-ésima y las puntas (1,1') están inmersas en un fluido dieléctrico (2) que confluye con dicho primer fluido conductor (8) a un caudal Q_D .
- 4.- Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 3 donde los diámetros de las puntas de alimentación (1,1',4,101,101',104,104') y las N puntas capilares de alimentación están comprendidas entre 0.001 mm y 5 mm.
- 5.- Dispositivo de acuerdo con las reivindicaciones 3 y 4 donde el caudal Q_i del líquido L-i-ésimo (8,8',108,108',108'',108''') está comprendido entre $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ y $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$; y donde el caudal Q_D del líquido dieléctrico (2,102) y el caudal Q_C del segundo líquido conductor (5,105,105') tienen respectivamente valores comprendidos entre 0 y $10^{-1} \text{ m}^3/\text{s}$.
- 6.- Dispositivo de acuerdo a reivindicaciones 3-5 donde la conductividad eléctrica de los fluidos conductores (5,8,8',105,105',108,108',108'',108''') está comprendida dentro del rango entre 10^{-12} S/m y 10^6 S/m .
- 7.- Dispositivo de acuerdo a cualquiera las reivindicaciones anteriores 3-6 donde, la separación entre las interfases (6,6',106,106',116,116') está entre 0.001 mm y 10 cm, y el valor absoluto de la diferencia de potencial eléctrico (9,109) está comprendida entre 1 V y 100 kV.
- 8.- Sistema electro-fluídico para producir emulsiones y suspensiones de partículas que comprende un dispositivo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
- 9.- Método electro-fluídico para producir emulsiones y suspensiones de partículas caracterizado por comprender los pasos de
 - (i) inmersión de una primera punta capilar (1,1',101,101') en un fluido dieléctrico (2,102) que fluye a lo largo de un micro-canal (3,103), siendo dicho fluido dieléctrico inmiscible o pobremente miscible con un primer líquido conductor (8, 8', 108, 108') que fluye en la misma dirección del fluido dieléctrico (2,102) y un segundo fluido conductor (5,105,105'), y donde dicho segundo fluido conductor fluye a través de una segunda punta capilar (4, 104, 104') sumergida en el fluido dieléctrico (2,102),
 - (ii) bombeando dichos fluidos conductores en contra-corriente formando de ese modo una interfaz estacionaria (6,6',106,106',116,116'), y
 - (iii) aplicando una diferencia de potencial eléctrico apropiada (9,109) a dichos fluidos conductores, produciendo una caravana de gotas cargadas (11,111) que se mueve hacia la interfaz estacionaria (6,6',116,116') formando así una emulsión que abandona el dispositivo a través de un hueco (7,107).

10.- Método de acuerdo a la reivindicación 9, donde la primera punta capilar (101,101') está inmersa en el fluido dieléctrico (102) y colocada cerca de la interfaz estacionaria (106,106'), succiona un caudal Q_o del fluido dieléctrico (102); y donde la segunda punta capilar de alimentación (104,104') se coloca dentro de la punta capilar (101,101') e inmersa en el líquido dieléctrico (102), tal que un segundo líquido conductor (105,105') fluye a través de la segunda punta capilar (104,104') en contra del fluido dieléctrico (102) a un caudal QC, tal una interfaz estacionaria (116,116') que separa el fluido dieléctrico (102) y el segundo líquido conductor (105,105') se forma dentro del primer capilar (101,101'); donde el primer fluido conductor (108,108',108'',108''') forma un chorro capilar estacionario cuando los fluido conductores se conectan a un electrodo de referencia (109); y donde la rotura espontánea del chorro capilar produce gotas (111) del primer líquido conductor (108,108',108'',108''') que se mueven hacia la interfaz líquida (116,116') bajo la acción combinada de las fuerzas eléctricas y el arrastre ejercido por el líquido dieléctrico en movimiento (102).

11.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-10 donde las gotas (11,111) son pos-procesadas para transformarse en sólido.

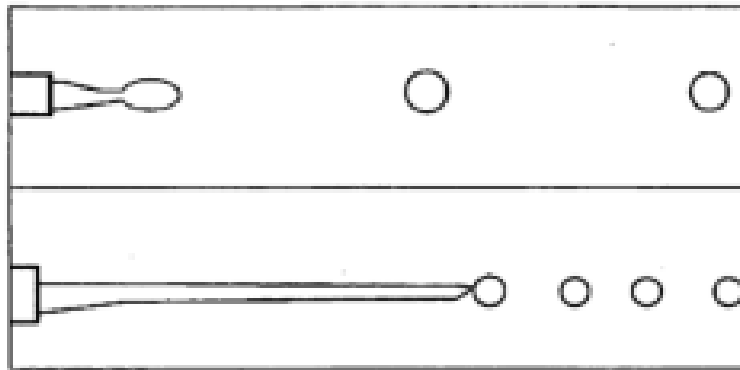


Figura 1

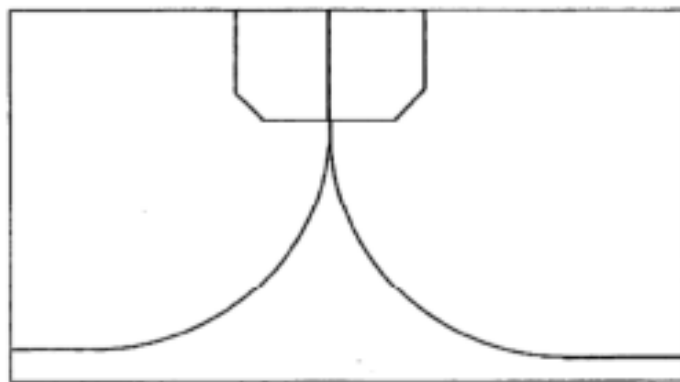


Figura 2

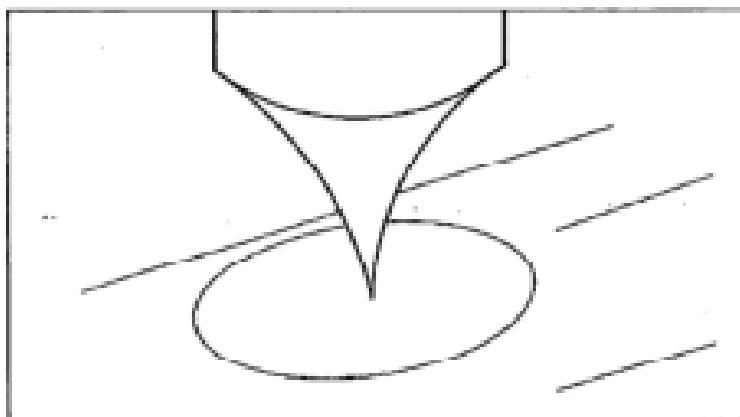


Figura 3

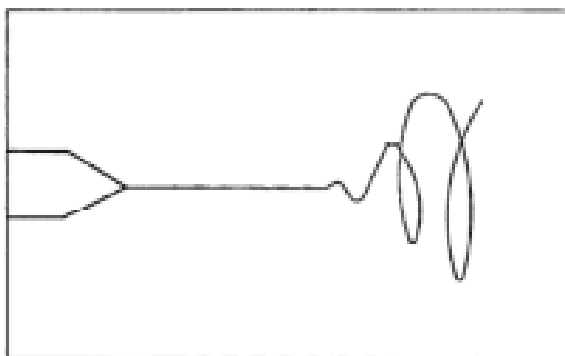


Figura 4

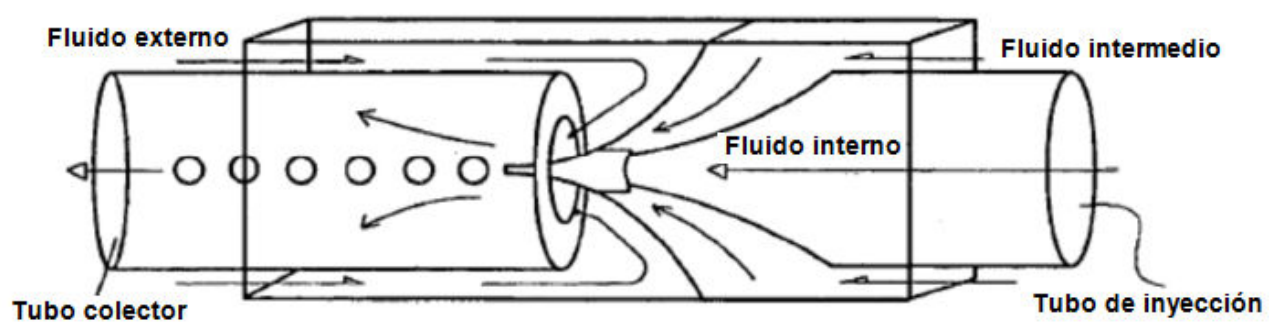


Figura 5

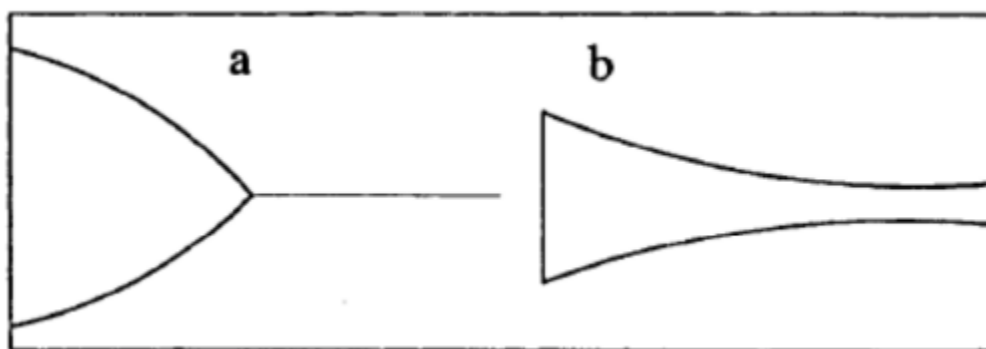


Figura 6

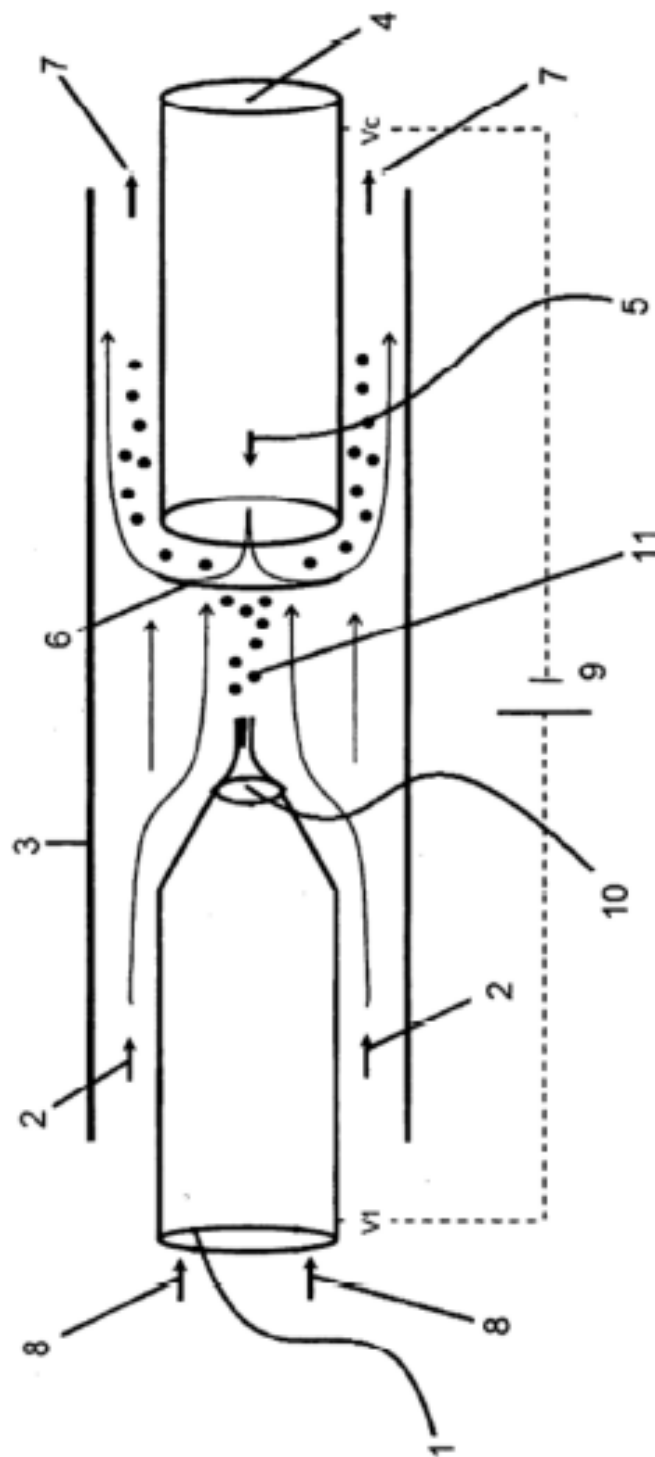


Figura 7

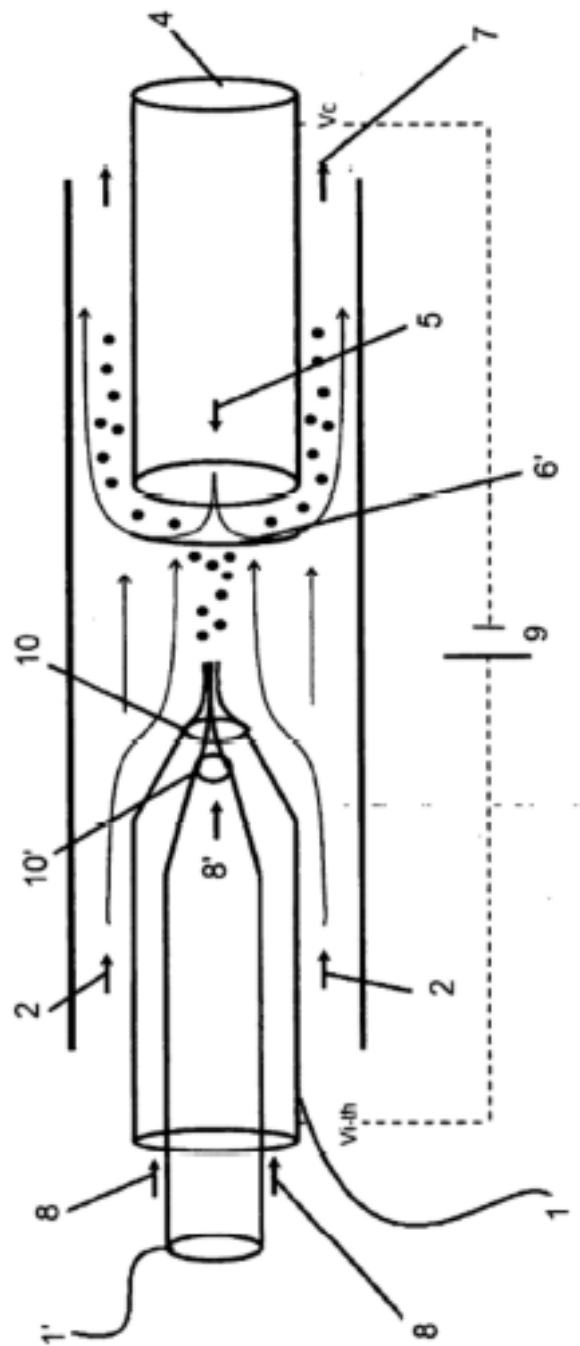


Figura 8

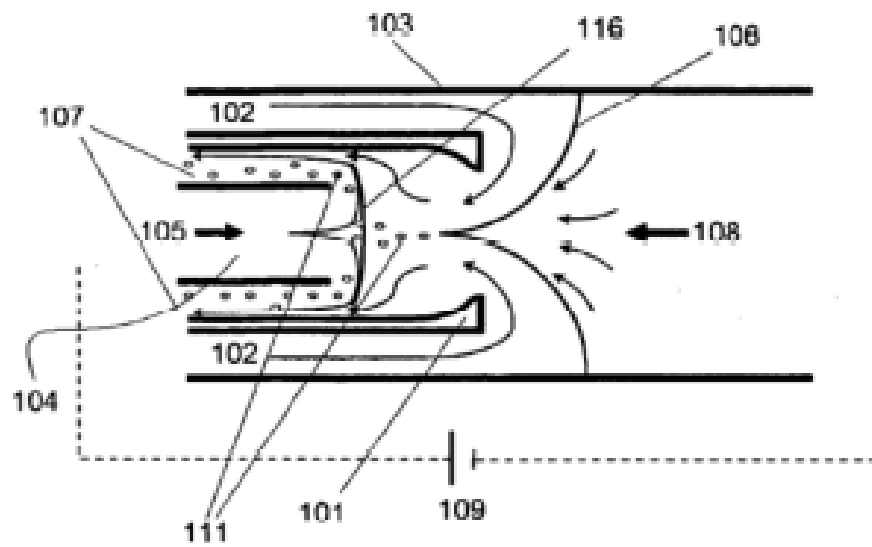


Figura 9

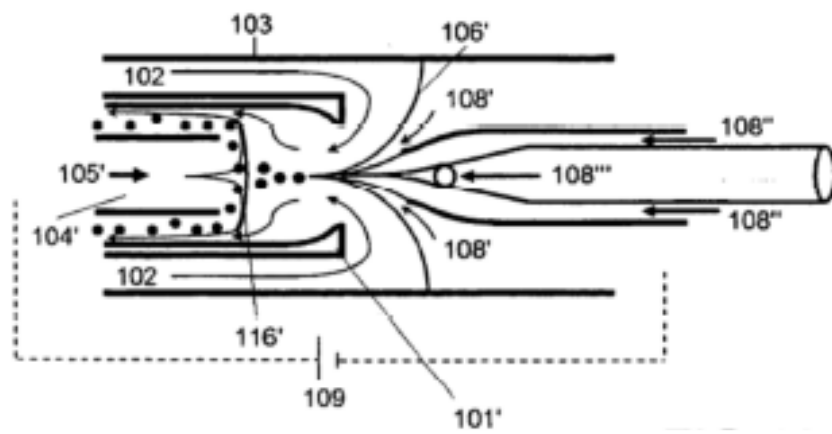


Figura 10