

Microchorros y nanochorros

Chorros de diámetro micro y nanométrico ofrecen nuevos métodos para la obtención de micro y nanocápsulas, nanofibras, nanotubos, nanoemulsiones y otras estructuras de interés técnico

Antonio Barrero, Ignacio González Loscertales, Manuel Márquez

Fue Richard P. Feynman, en su famosa conferencia *There's plenty of room at the bottom*, pronunciada a finales de la década de los cincuenta del siglo pasado, el primero en atraer el interés de físicos e ingenieros hacia el mundo de lo minúsculo: el de la dimensión submicrométrica. Como otras veces antes, Feynman, premio Nobel de física, pionero de la electrodinámica cuántica y excéntrico genial, vislumbró una frontera de la ciencia que debía ser explorada para extender nuestro conocimiento y aplicarlo en beneficio de la humanidad. Feynman fue el primero en sugerir la posibilidad de construir máquinas cada vez más pequeñas, hasta llegar al nivel molecular.

El término nanotécnica (así como el término relacionado nanociencia) se ha empleado profusamente des-

de que K. Eric Drexler, del Instituto Foresight (Palo Alto), lo acuñó; sin embargo, su significado resulta en ocasiones confuso debido a las distintas definiciones que de él se han dado en el transcurso de los últimos años. En términos exactos, cuando hablamos de nanotécnica deberíamos referirnos a los procedimientos que, basados en la adecuada disposición y manejo de átomos, moléculas o ambos, resulten en la obtención de productos más ligeros y precisos, de mayor resistencia, más ecológicos y más económicos que los actuales.

Distinta es, sin embargo, la técnica en la que el tamaño nanoscópico se alcanza, no por el ensamblaje controlado de átomos y moléculas, sino por partición y división de objetos micrométricos. Pero lo que separa la micro de la macrotécnica no es sólo el tamaño de los objetos sino las propiedades físicas que éstos

exhiben, que cambian en función de la relación superficie-volumen del propio objeto. Es este cambio de propiedades el que permite definir, sin ambigüedad, las fronteras de la nanotécnica. En general, alcanzan este límite los objetos de alrededor de un centenar de nanómetros. (Un nanómetro corresponde a la millonésima de milímetro. El diámetro típico de un cabello humano es del orden de 200.000 nanómetros.)

Aplicaciones biomédicas: aerosoles y cápsulas

Si el manejo controlado de átomos y moléculas para mejorar las propiedades de materiales y dispositivos está comenzando a dar sus primeros pasos, la obtención de estructuras nanométricas por división de objetos micrométricos constituye, por el contrario, una realidad tangible que ya ha fructificado en diversas

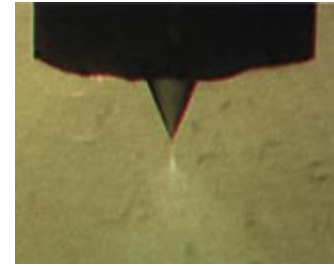


1. LAS INESTABILIDADES VARICOSAS terminan por romper en gotas este chorro capilar líquido de 400 micras de diámetro (superposición de imágenes obtenidas con luz estroboscópica).

aplicaciones técnicas. El encapsulado de fármacos o la fabricación de micro y nanoestructuras complejas constituyen ejemplos típicos. En la actualidad, varias compañías farmacéuticas están desarrollando dispositivos para administrar insulina por vía pulmonar mediante la inhalación de un aerosol de esta sustancia. Para que la insulina alcance los alvéolos bronquiales y se difunda desde allí por el torrente sanguíneo, el diámetro de las gotas inhaladas no debe exceder las 2 micras. Los ensayos clínicos para esta forma galénica de la insulina están en la fase 3; su comercialización, que se espera en breve, representará un profundo alivio para los más de diez millones de diabéticos que hoy día rehúsan el tratamiento estándar, debido a un comprensible rechazo hacia la inyección subcutánea.

La síntesis de un principio activo constituye sólo una parte del proceso de fabricación de un nuevo medicamento. Un tratamiento eficaz requiere también un transporte adecuado de la droga hasta los órganos y tejidos que la precisan y un control apropiado de su tiempo de administración. En el tracto gastrointestinal, por ejemplo, ésta debe superar ambientes extraordinariamente agresivos; de ahí la necesidad de un encapsulado que la proteja de desafíos severos. Si se requiere que las cápsulas atraviesen la pared intestinal, su tamaño no deberá exceder los 1000 nanómetros; sólo las de 400 nanómetros, o menores, lograrán escapar del sistema inmunológico. Las nuevas estrategias para el tratamiento del cáncer se basarán en identificar las células cancerosas y destruirlas sin dañar el tejido sano. Para ello será necesario transportar las cápsulas que encierren radionucleótidos, toxinas u otros agentes quimioterapéuticos, allí donde se encuentren las células cancerosas. El uso de materiales inteligentes resultará, por tanto, imprescindible para fabricar estas cápsulas —con tamaños de entre 50 y 100 nanómetros y una carga de fármaco apropiada para destruir una célula cancerosa—, puesto que cada una de ellas deberá identificar estas células, unirse a ellas o introducirse en su interior y liberar su contenido.

Otra alternativa para el tratamiento selectivo del cáncer consiste en



2. LA VISCOSIDAD aumenta la estabilidad de un chorro y, por tanto, la longitud que alcanza sin romperse. En la imagen, el chorro de agua (b) se atomiza mucho antes que el de glicerina (a), más viscoso y, por tanto, más estable y más largo.

quemar las células cancerosas mediante cápsulas de vidrio, de unos 100 nanómetros, recubiertas por una fina lámina de oro sobre la que se adhieren anticuerpos específicos. Inyectadas en el torrente sanguíneo, las cápsulas reconocen las células cancerosas y se unen a ellas mediante dichos anticuerpos. Se somete, entonces, al paciente a radiación infrarroja (inocua para él), que es absorbida por los átomos de oro, de forma que la temperatura superficial de las cápsulas aumenta hasta el nivel requerido para matar las células cancerosas.

Se colige, por tanto, que el desarrollo de técnicas para el encapsulado de medicamentos, proteínas, vitaminas, aditivos alimentarios, burbujas de gas, e incluso células vivas o material genético, es de vital importancia en aplicaciones que cubren desde el diseño funcional de alimentos hasta la administración de fármacos u otras sustancias de interés biomédico.

Nuevos materiales

En el ámbito de los nuevos materiales, las aplicaciones potenciales de las nanopartículas complejas —partículas compuestas de núcleo y cubierta protectora, esferas huecas, fibras, tubos, etcétera— han atraído la atención de un gran número de expertos. Un ejemplo corresponde a la fabricación de nanopartículas para las que se emplean materiales inorgánicos, cerámicos, metálicos, compuestos semiconductores y polímeros.

La primera aplicación conocida de lo que hoy denominamos nanotécnica, se remonta a la Roma antigua. A la sazón, los vidrieros, a pesar de desconocer los fenómenos asociados a la dispersión de la luz, cubrían vasos ornamentales con minúsculas partículas de oro; conseguían así

que el color de la luz reflejada por el vaso cambiara al variar el ángulo de la luz incidente. El vaso de Licurgo constituye sin duda la pieza más representativa de esta bellísima cerámica romana.

El uso de nanopartículas de carbono en el procesamiento del caucho, para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de los neumáticos de automóviles, constituye otro ejemplo característico. Siguiendo con la industria de la automoción, se ha publicado en fecha reciente que el uso de polímeros nanocompuestos en la fabricación de automóviles en EE.UU. ahorraría al año más de 1500 millones de litros de gasolina, con una consiguiente reducción de las emisiones de CO₂ cercana a los 5 millones de toneladas.

En general, el uso de otros materiales (cerámicos, metálicos, semiconductores, polímeros, etcétera), con dimensiones inferiores a los 50 nanómetros, resulta imprescindible para la fabricación de materiales nanocompuestos (que constan de fibras de unos pocos nanómetros). Estos representan una alternativa radical a los actuales materiales reforzados con partículas micrométricas, puesto que pueden hacerse igual de resistentes y rígidos, pero mucho más ligeros. Los materiales recubiertos de partículas cerámicas nanométricas están reemplazando paulatinamente los ordinarios (sin recubrimiento), por su mayor dureza y resistencia al desgaste. Como se indicó anteriormente, estos cambios en las propiedades mecánicas se deben a que cuando el tamaño del grano disminuye, aumenta la relación entre el número de átomos de la superficie del grano y el número de átomos que ocupan su volumen —o, en términos más físicos, cuanto menor es el

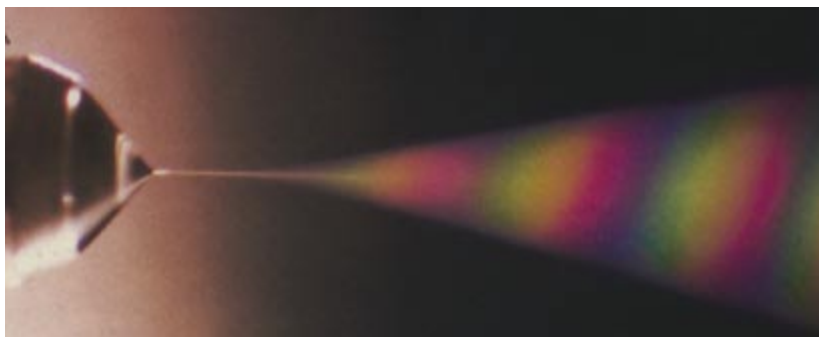
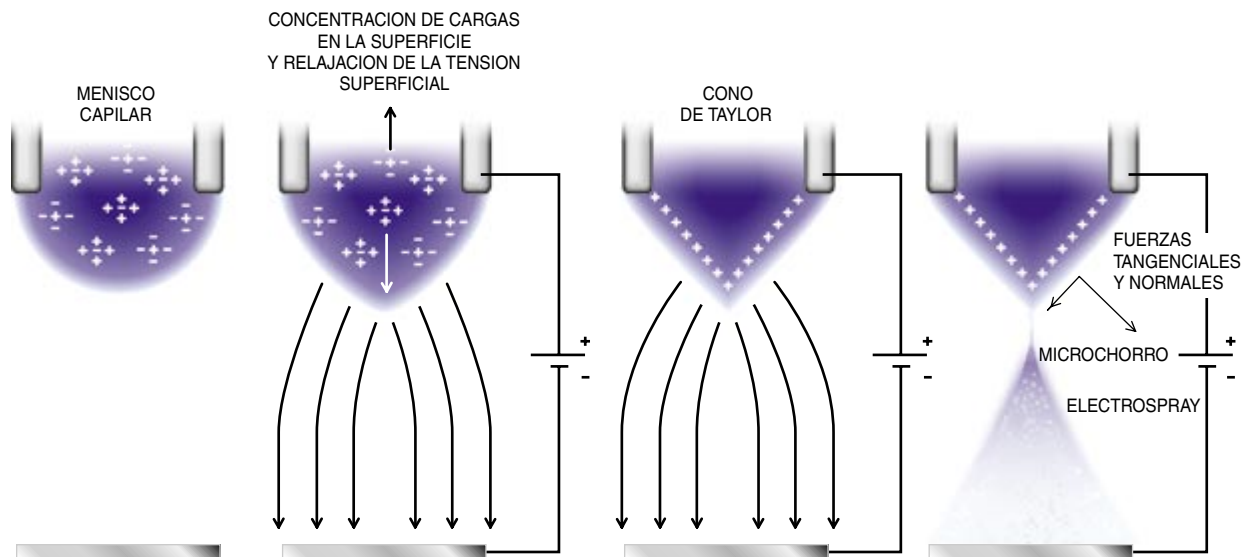
COMO SE OBTIENE UN ELECTROSPRAY

DE ENTRE TODOS LOS METODOS de atomización de líquidos, la electrohidrodinámica es el que produce de forma más controlable y fiable gotas del mismo tamaño y dotadas de carga eléctrica. Además, permite alcanzar tamaños de gota en el rango nanométrico.

El líquido se eyecta en forma de chorro capilar desde el vértice de un menisco electrificado, que adopta la forma de un cono de Taylor estacionario cuando se aplica un potencial de unos pocos kilovoltios entre la aguja y un conductor

conectado a tierra. Este microchorro, muy delgado y extraordinariamente estable, emerge entonces del vértice del cono para romper finalmente, debido a las inestabilidades capilares, en una nube, o electro spray, de gotas dotadas de carga.

El proceso de emisión involucra varios fenómenos electrohidrodinámicos, que deben analizarse mediante complejos modelos teóricos si se desea controlar las características del fluido atomizado (tamaño y carga de las gotas, etcétera).



ELECTROSPRAY DE METANOL en el que se observa el efecto Tyndall. Las gotas con diámetros de entre 380 y 720 nanómetros reflejan la luz azul e impiden su paso a través del spray por ser éstas mayores que la longitud de onda de dicha radiación (380 nm). En cambio, las otras componentes de la luz blanca (de longitud de onda mayor) pasan sin dificultad a través de la nube de gotas.

grano, mayor protagonismo ejercen las interacciones entre los átomos superficiales.

La adición de esferas huecas a los sustratos empleados en electrónica ha resultado ser un método eficaz para reducir la constante dieléctrica efectiva de estos materiales, lo que redundaría en una mayor eficiencia en algunos equipos electrónicos. Para terminar con las aplicaciones, permítasenos citar los nanotubos o nanocapilares de materiales inorgánicos e híbridos: estructuras complejas distintas de los populares nanotubos de carbono, de interés en

biocatálisis, bioseparación y administración de fármacos entre otros campos.

Atomización electrohidrodinámica

Un gran número de los métodos empleados para obtener estructuras submicrométricas a partir de sistemas físicos milimétricos, o mayores, se basan en la dispersión controlada de un líquido en el seno de otro fluido, de forma que se produce un incremento notable de la relación superficie-volumen. Puesto que la tensión superficial se opone espontáneamente a este fenómeno, debe introducirse

energía en el sistema para que la atomización resulte eficaz.

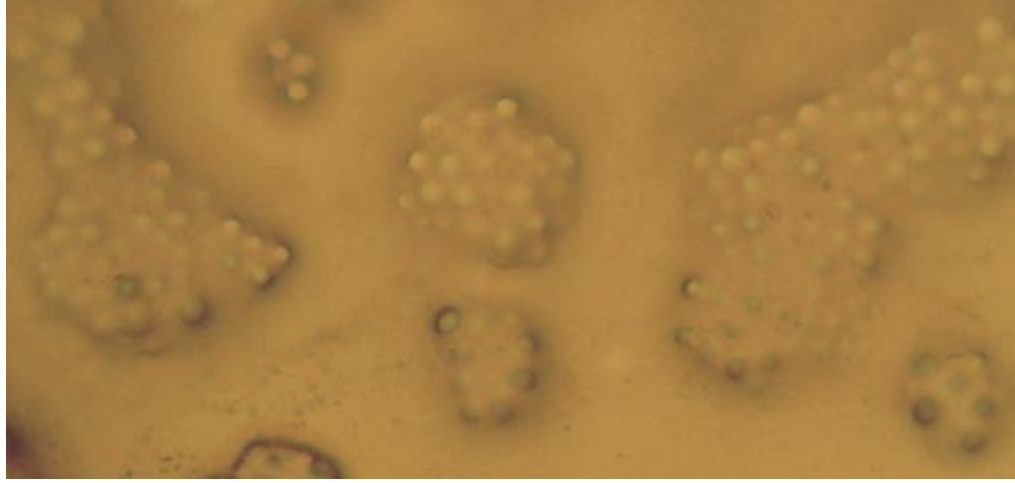
Atendiendo a la naturaleza física del proceso en que se basan, se distinguen dos grandes tipos de métodos. Uno de los más usados en la fabricación de cápsulas micrométricas, nanométricas, o ambas recurre a las emulsiones: dos fluidos inmiscibles, uno que contiene disuelta la sustancia a encapsular y otro que contiene el polímero que conformará la corteza de la cápsula, se agitan hasta formar una emulsión que se estabiliza mediante vertido en una tercera disolución. La extracción del disolvente

portador del polímero da lugar a la solidificación de éste y a la formación de las cápsulas.

El otro método al que nos referiremos aquí recurre a la rotura de un chorro capilar (de diámetro inferior a los 2 o 3 milímetros) mediante inestabilidades varicosas asociadas a la tensión superficial. Un chorro capilar es inestable y rompe en gotas a una cierta distancia aguas abajo; dicha inestabilidad se debe a las fuerzas de tensión superficial. En efecto, el valor de la sobrepresión en el interior de un chorro capilar es directamente proporcional a la tensión superficial de la pareja de fluidos que interaccionan a través de la interfase e inversamente proporcional al radio del chorro. Cualquier perturbación natural, o forzada, de la interfase resultará en sobrepresión en las zonas más delgadas del chorro y depresión en las más gruesas. Dado que el líquido fluye desde las zonas de alta presión hacia las de baja, con el tiempo, las primeras adelgazan mientras que las otras engruesan, la amplitud de la perturbación crece y la inestabilidad conduce, por fin, a la rotura del chorro.

De lo anterior se deduce que la rotura de un chorro líquido de diámetro micro o nanométrico ofrece un punto de partida para la obtención de partículas, cápsulas y otras estructuras complejas micro o nanoscópicas. Técnicas basadas en la acción de fuerzas hidrodinámicas permiten obtener chorros con diámetros micrométricos, o moderadamente submicrométricos; combinadas con el uso de campos eléctricos intensos, permiten alcanzar diámetros considerablemente menores.

La acción de un campo eléctrico sobre la interfase de un líquido conductor se conoce al menos desde 1600, cuando William Gilbert, en su obra *De Magneto*, relató la existencia de meniscos cónicos, que se formaban cuando un trozo de ámbar se aproximaba a una pequeña gota de agua. Hubo que esperar casi cuatro siglos para que Geoffrey I. Taylor, a partir de un balance entre las fuerzas eléctricas perpendiculares a la superficie del cono y la presión capilar, diera explicación a la forma cónica de los meniscos electrificados, que en su honor se denominan hoy conos de Taylor o de Gilbert-Taylor



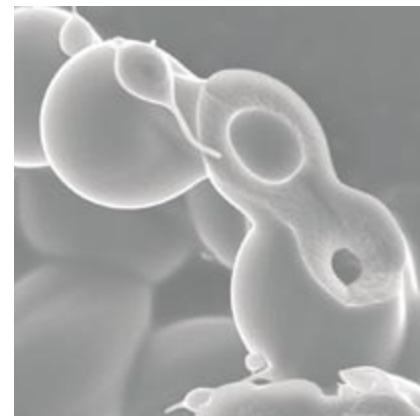
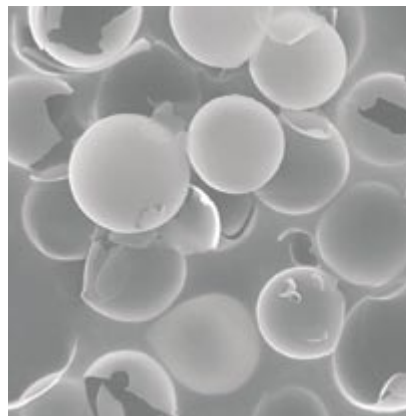
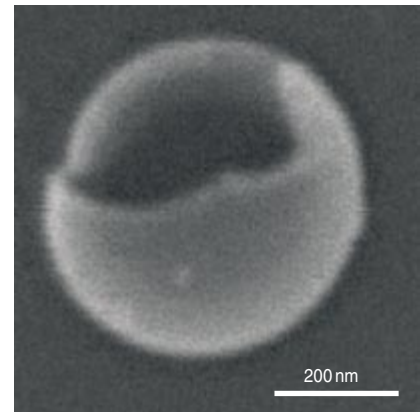
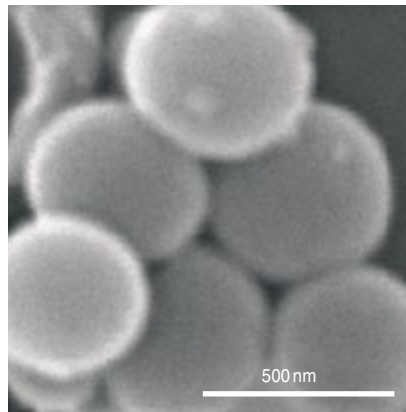
3. MICROCAPSULAS de unas 10 micras de diámetro generadas a partir de un chorro coaxial compuesto de una disolución acuosa en el interior y un fotopolímero (Somos 6120, de DuPont) en el exterior.

para honrar también a su primer descubridor.

Los altos valores que el campo eléctrico alcanza en las proximidades del vértice cónico son responsables de la emisión de carga y masa a través del chorro. El diámetro del chorro disminuye al aumentar la conductividad eléctrica del líquido.

La técnica de atomización electrohidrodinámica, o *electrospray*,

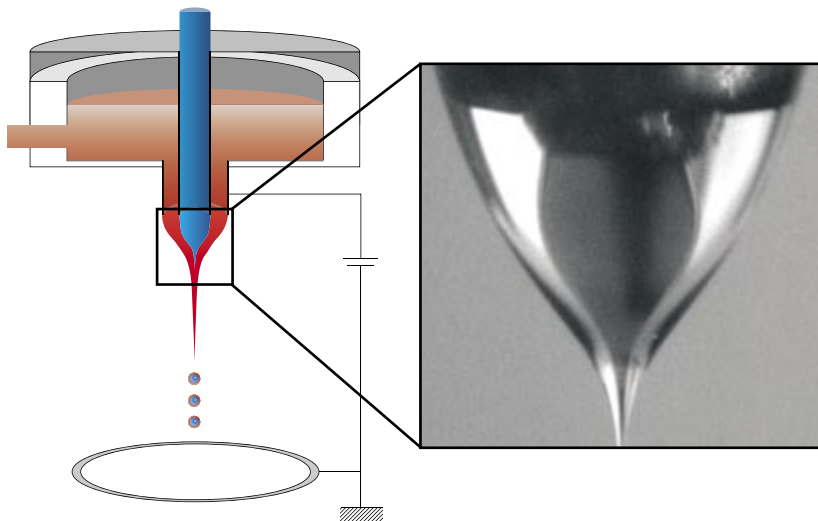
se basa en inyectar lentamente un líquido conductor a través de una aguja electrificada. Para un intervalo apropiado de valores del caudal inyectado y de la diferencia de potencial eléctrico aplicada entre la aguja y un conductor conectado a tierra, el menisco electrificado adopta la forma de un cono de Taylor estacionario; desde su vértice se emite un chorro que rompe aguas abajo por inestabi-



4. NANOESFERAS HUECAS para uso en microelectrónica de alta velocidad obtenidas a partir de chorros coaxiales electrificados y técnicas sol-gel. Imágenes de espectroscopía electrónica de barrido.

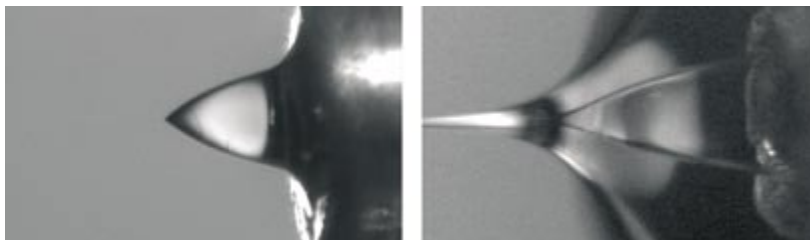
CHORROS COAXIALES: UN CHORRO DENTRO DE OTRO

LA ATOMIZACION DE FLUIDOS puede aplicarse a la producción de cápsulas y otras estructuras de interés. Ello se consigue mediante una técnica de nuevo cuño que se sirve de la acción de las fuerzas electrohidrodinámicas sobre entrefases fluidas para generar chorros coaxiales con diámetros nanométricos.



Dos líquidos inmiscibles (*rojo y azul*) se inyectan a través de dos agujas electrificadas concéntricas. Para valores apropiados del caudal y el voltaje aplicado, se forman dos meniscos —uno en el interior del otro (*detalle*)— desde cuyos vértices se emiten sendos chorros estacionarios que fluyen coaxialmente.

CONO DE TAYLOR. Para obtener un menisco cónico estructurado, el esfuerzo eléctrico tangencial debe actuar al menos sobre una de las entrefases. En estas fotografías se observa un cono de Taylor electrificado de agua en el interior de un menisco de líquido no conductor (aceite de oliva). Los esfuerzos eléctricos tangentes a la entrefase agua-aceite se transmiten por viscosidad al resto del aceite y lo ponen en movimiento dirigiéndolo hacia el vértice del cono de agua. Los dos flujos confluyentes resultan en un chorro coaxial de agua recubierto por aceite. Cabe mencionar que el control de los caudales de los líquidos permite no sólo un buen control del diámetro del chorro sino también del espesor de la película de aceite. Obsérvese cómo cambia la forma del cono interior al pasar de una capa fina de aceite (*a*) a otra gruesa (*b*).



lidades capilares, formando un spray de gotas dotadas de carga. Reviste mayor interés el hecho de que los diámetros del chorro y de las gotas resultantes son completamente independientes del de la aguja. El diámetro del chorro depende básicamente de la conductividad eléctrica del líquido, tanto menor éste cuanto mayor es aquélla. También el campo eléctrico en el cono-chorro está fuertemente influido por la conductividad eléctrica del líquido; sus valores típicos se hallan en un intervalo de 10^7 - 10^9 V/m.

Conviene precisar que si bien las ecuaciones diferenciales y condiciones de contorno que gobiernan la electrohidrodinámica del cono-chorro son bien conocidas (ecuaciones de Navier-Stokes y de Maxwell),

su resolución numérica entraña una extraordinaria complejidad. Ello se debe sobre todo a la disparidad de escalas de longitud —el diámetro del chorro es unas mil veces menor que el del cono—, al desconocimiento de la entrefase (que debe ser determinada como parte de la solución del problema) y a la dependencia temporal de las variables electro-fluido-mecánicas en la región de rotura del chorro. Sólo en fecha muy reciente se ha abordado la resolución numérica de la región de transición del cono al chorro recurriendo a hipótesis simplificadoras. La experimentación, por tanto, ha constituido el recurso básico para estudiar este fenómeno y determinar la dependencia funcional, o leyes de escala, que permiten predecir la

carga y el tamaño de las gotas en función del caudal de líquido electroatomizado y de sus propiedades físicas, principalmente la conductividad eléctrica.

Debido a las propiedades del electro-spray, entre las que cabe destacar la sencillez de su manejo, el amplio intervalo del tamaño de las gotas (que, en función de la conductividad del líquido empleado, varía desde centenares de micras para los líquidos menos conductores hasta pocas decenas de nanómetros para los muy conductores) y la uniformidad del tamaño de las gotas, sus aplicaciones han venido a ser, en los últimos años, moneda corriente en la ingeniería química, la ciencia y la técnica de materiales, la agricultura y la medicina entre otros

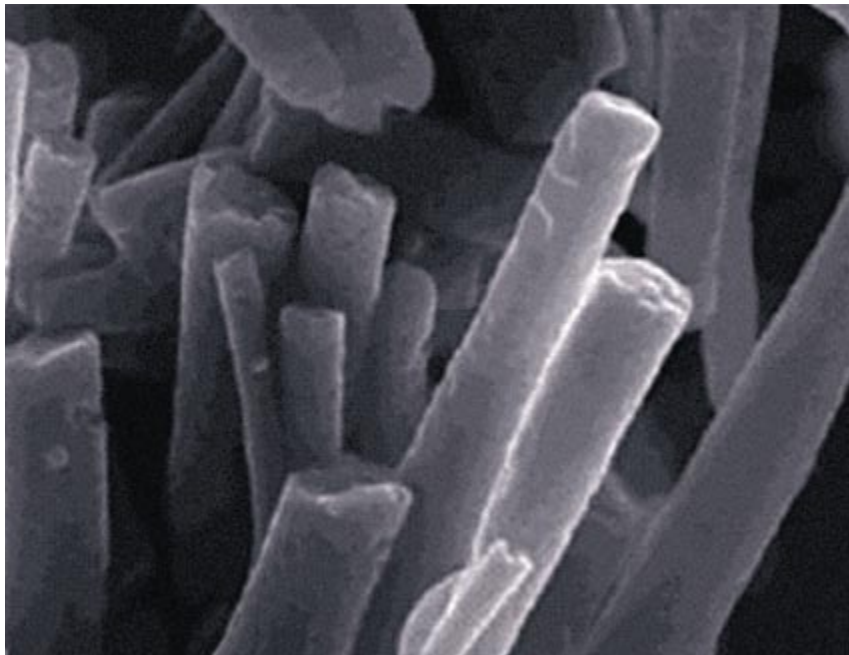
campos. A ello ha contribuido, sin duda, el hecho de que la atomización electrohidrodinámica ha pasado de ser un conjunto de observaciones empíricas pobremente entendidas a establecerse como una rama de la ciencia sólidamente fundamentada. Se citan a continuación algunos ejemplos de notables aplicaciones del electrospray.

John Fenn, de la Universidad Commonwealth de Virginia, revolucionó la química analítica y compartió el premio Nobel de química en 2002 por su contribución al análisis de biomoléculas. Fenn logró mantener en suspensión macroiones de sustancias biológicas en fase gaseosa, utilizando una fuente de electrospray. En este caso, la evaporación del solvente de las gotas del *spray* resulta en macroiones de analito con una relación carga eléctrica-masa suficientemente alta para ser detectados mediante un espectrómetro de masas estándar. Otras aplicaciones del electrospray, algunas en fase de desarrollo y otras ya consolidadas, son: la síntesis de nanopartículas, la deposición electrostática de películas nanométricas de materiales cerámicos o polímeros, la dispersión de plaguicidas, la inhalación terapéutica de drogas y proteínas, la combustión (sobre todo en micromotores) y la propulsión coloidal para satélites de masa pequeña.

En fecha reciente se han obtenido electrosprays en el seno de líquidos dieléctricos; ello amplía de forma notable sus aplicaciones en el campo de las emulsiones o del encapsulado de sustancias realizado en medios líquidos. La adición a una de las fases de sustancias tensoactivas anfipáticas —denominadas así por poseer una parte hidrófoba y otra hidrófila— inhibe la coalescencia de las gotas y abre nuevos campos de aplicación de estas técnicas; por ejemplo, al campo de los cristales líquidos. La atomización electrohidrodinámica, por tanto, puede desempeñar una función clave en la producción de nanoemulsiones y en el campo de los fluidos complejos.

Chorros coaxiales electrificados

La posibilidad de aplicar la electroatomización a la producción de cápsulas y otras estructuras de interés nanotécnico se ha visto reforzada



5. NANOFIBRAS de óxido de aluminio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) obtenidas mediante electrospray simple y técnicas sol-gel. Diámetros por debajo de 150 nanómetros y longitudes varias veces mayores.

a partir de un trabajo reciente, que utiliza la acción de las fuerzas electrohidrodinámicas sobre entrefases fluidas para generar chorros coaxiales con diámetros nanométricos. La técnica consiste en inyectar dos líquidos inmiscibles a través de dos agujas electrificadas, concéntricas; lo mismo que en el caso del electrospray simple, para valores apropiados del caudal y el voltaje aplicado se forman dos meniscos —uno en el interior del otro— desde cuyos vértices se emiten sendos chorros estacionarios que fluyen coaxialmente.

Para desarrollar esta estructura, se inyecta el líquido exterior y se incrementa el potencial eléctrico de la aguja exterior hasta que el menisco adopta la forma cónica característica. La acción de los esfuerzos eléctricos tangenciales, que actúan sobre la entrefase exterior y “tiran” del líquido hacia el vértice, se difunde hacia el interior merced a la viscosidad del líquido, que debe ser suficientemente alta para que la difusión resulte eficiente. El segundo líquido, que fluye a través de la aguja interior, forma un nuevo menisco que es deformado y succionado por el movimiento del líquido exterior, con el que forma un chorro coaxial de tipo bicapa.

Para obtener un menisco cónico estructurado, el esfuerzo eléctrico tan-

gencial debe actuar al menos sobre una de las entrefases. En un cono electrificado de agua en el interior de un menisco de líquido no conductor como el aceite de oliva, por ejemplo, los esfuerzos eléctricos tangenciales a la entrefase agua-aceite se transmiten por viscosidad al resto del aceite y lo arrastran hacia el vértice del cono de agua. Los dos flujos confluyentes resultan en un chorro coaxial de agua recubierta de aceite. Cabe mencionar que la regulación del caudal de los líquidos permite controlar no sólo el diámetro del chorro sino también el espesor de la película de aceite.

Cápsulas y esferas huecas

Esta técnica se ha utilizado con éxito en la obtención de micro y nanocápsulas con vistas a su aplicación al encapsulado de fármacos y aditivos alimentarios. El *spray* que se forma a partir de la rotura varicosa de un chorro coaxial electrificado compuesto de una solución acuosa (líquido interior) y un fotopolímero (líquido exterior), por ejemplo, se somete a luz ultravioleta; con ello se consigue solidificar el fotopolímero que contiene el líquido exterior y obtener así cápsulas micro y nanométricas.

Combinados con técnicas de autoensamblado (*self-assembly*) como la sol-gel, los chorros coaxiales han

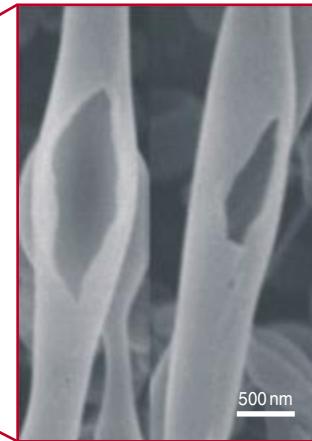
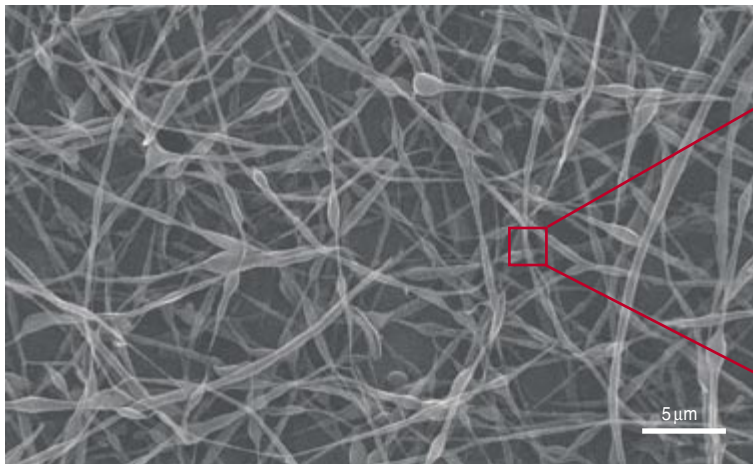
COMO OBTENER NANOTUBOS DE DIAMETRO REGULAR

LOS CHORROS COAXIALES ELECTRIFICADOS sirven también para obtener nanotubos. La formulación del líquido exterior debe ajustarse para que solidifique antes de que el chorro rompa por inestabilidades varicosas. Si el tiempo de solidificación y el de crecimiento de las perturbaciones capilares son comparables, pueden aparecer distorsiones del cilindro; para evitarlas, la relación entre ambos tiempos debe reducirse, disminuyendo el tiempo de solidificación de la solución exterior o bien aumentando el tiempo necesario para que crezcan las inestabilidades capilares. El ritmo de crecimiento de estas perturbaciones depende de las propiedades de los líquidos, sobre todo de la viscosidad y la tensión superficial. Así, en general, la estabilidad de un chorro, y por tanto la longitud que alcanza sin romperse, aumenta cuando la tensión superficial disminuye y la viscosidad crece.

TIEMPO
DE SOLIDIFICACION

TIEMPO DE CRECIMIENTO
DE LA PERTURBACION

DIAMETRO IRREGULAR



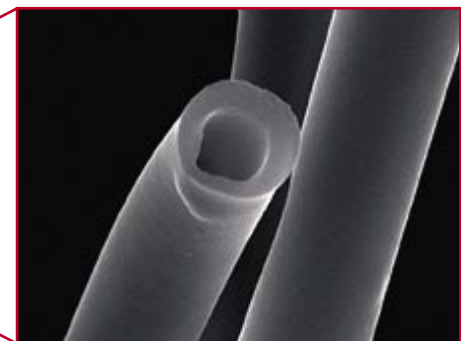
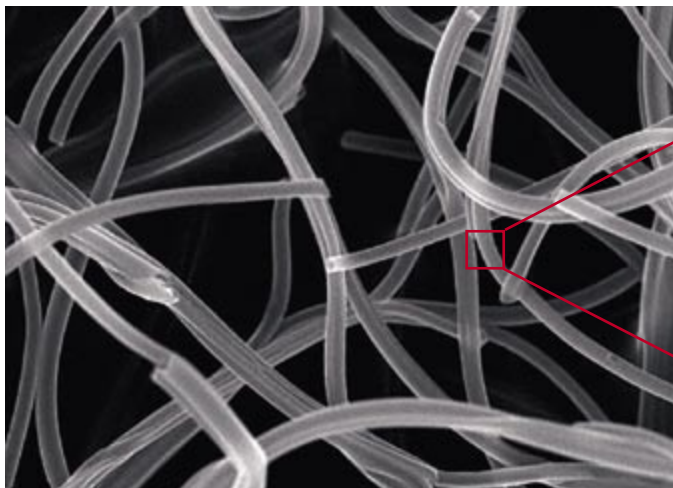
LIQUIDO INTERIOR: ACEITE
LIQUIDO EXTERIOR: SOLUCION SOL-GEL

Debido a la similitud entre el tiempo de solidificación y el de crecimiento de las perturbaciones capilares, el diámetro (de unos 500 nanómetros) de estos nanotubos presenta irregularidades. La pared es de alrededor de 60 nanómetros. El detalle de su estructura (*derecha*) muestra su rotura por medios mecánicos.

TIEMPO
DE SOLIDIFICACION

TIEMPO DE CRECIMIENTO
DE LA PERTURBACION

DIAMETRO IRREGULAR



LIQUIDO INTERIOR: ACEITE
LIQUIDO EXTERIOR: SOLUCION SOL-GEL

Al sustituir el aceite del interior por glicerina (sustancia de mayor viscosidad) la estabilidad del chorro aumenta de forma notable. Ello hace que el tiempo de crecimiento de las perturbaciones capilares sea superior al de solidificación y, por tanto, el diámetro de los nanotubos presente mayor regularidad. La longitud supera el milímetro e incluso puede llegar al centímetro.

probado recientemente su eficacia en la obtención de estructuras nanoscópicas de mayor complejidad. Este proceso sol-gel parte de una dispersión coloidal (sol) de nanopartículas sólidas en un líquido que se acoplan en una estructura sólida tridimensional (gel). El sólido resultante es altamente poroso, ligero y muy uniforme, debido a que las partículas y los poros que lo forman se hallan en el rango nanométrico. La formación del micro/nano chorro mediante fuerzas eléctricas permite flexibilizar y dirigir el proceso de autoensamblado de las nanopartículas.

Como ejemplo de lo anterior, se han obtenido esferas huecas a partir de la formación de micro/nano chorros coaxiales electrificados con una disolución de tetraetilo (TEOS) y oligosiloxano cíclico (D3) parcialmente envejecida (líquido exterior) y aceite de oliva o agua (líquido interior). La corteza de las cápsulas líquidas solidifica durante el vuelo de las mismas desde su formación hasta su recogida. De esta forma, se obtienen cápsulas sólidas de óxido de silicio que encierran aceite (o agua). Al ser el óxido de silicio un material poroso, el líquido interior se extrae fácilmente mediante un lavado con diclorometano u otro disolvente apropiado. Cabe remarcar que el diámetro de las esferas, así como su espesor pueden controlarse fácilmente mediante el caudal de inyección de los líquidos interior y exterior.

Nanofibras y nanotubos

Si el tiempo de solidificación de la solución se hace menor que el tiempo requerido para que el chorro rompa en gotas, la técnica de los chorros coaxiales electrificados sirve también para obtener estructuras cilíndricas: nanofibras y nanofibras huecas, o nanotubos. En efecto, se han obtenido nanotubos a partir de formulaciones sol-gel como líquido exterior (aunque puede usarse una amplia variedad de sustancias químicas) y aceite de oliva o glicerina como líquido interior. El envejecimiento previo de la formulación sol-gel se ajusta para que solidifique antes de que el chorro rompa por inestabilidades capilares.

Cuando el tiempo de solidificación y el de crecimiento de las perturbaciones capilares son com-

parables, pueden aparecer distorsiones del cilindro; para evitarlas, la relación entre ambos tiempos debe reducirse sustancialmente, disminuyendo el tiempo de solidificación de la solución exterior o bien aumentando el tiempo necesario para que crezcan las inestabilidades capilares. El ritmo de crecimiento de estas perturbaciones depende de las propiedades de los líquidos, sobre todo de la viscosidad y la tensión superficial. Así, en general, la estabilidad de un chorro y, por tanto, la longitud que alcanza sin romperse, aumentan cuando la tensión superficial disminuye y la viscosidad crece. Sustituir el aceite por glicerina (sustancia de mayor viscosidad), por ejemplo, incrementa de forma notable la estabilidad y longitud del chorro.

Cabe remarcar la ventaja de este método sobre otros existentes, que utilizan sólidos orgánicos, sintéticos o metálicos, como moldes para generar los nanotubos. Precisan éstos generar primero el molde sólido —que puede no ser tarea fácil—, formar luego el nanotubo por deposición o recrecimiento sobre la superficie del molde y por fin retirar éste o elimi-

narlo. La ventaja del método aquí descrito reside en que el molde es líquido y que la formación de fibras huecas se realiza en un solo paso —el líquido sale espontáneamente de los nanotubos cuando se encuentran a presión atmosférica o, en el peor de los casos, se extrae mediante un disolvente orgánico. Conviene añadir también que este proceso, por basarse en un método muy general, permite el uso de otros materiales para formar los nanotubos. Además, si como líquido interior se utilizase una formulación química susceptible de polimerizar, se obtendrían nanofibras compuestas.

Se ha expuesto aquí la existencia de técnicas, provenientes de la atomización electrohidrodinámica, que han probado su eficacia para la obtención de estructuras nanoscópicas. En particular, la técnica de chorros coaxiales electrificados, nacida en los laboratorios de Mecánica de Fluidos de las universidades de Sevilla y Málaga, ha demostrado su competencia en la producción de micro y nanocápsulas, nanofibras compuestas, nanotubos, emulsiones y otros fluidos complejos, y otras estructuras de interés nanotécnico.

Los autores

Antonio Barrero es ingeniero aeronáutico, catedrático del departamento de ingeniería energética y mecánica de fluidos de la Universidad de Sevilla y académico de número de la Real Academia de Ingeniería. **Ignacio González Loscertales** es ingeniero industrial por la Universidad de Sevilla, doctor por la Universidad de Yale y profesor de mecánica de fluidos en la Universidad de Málaga. **Manuel Márquez** es miembro de la división de química en el Laboratorio Nacional de Los Alamos, en Nuevo México, profesor en el departamento de bioingeniería en la Universidad del Estado de Arizona e investigador asociado en los grupos de química teórica en NIST y física aplicada en Harvard. Los autores dedican este artículo a la memoria del profesor Roberto Fernández de Caleyá que contribuyó de forma decisiva al despegue de la investigación española.

Bibliografía complementaria

- NANOSYSTEMS: MOLECULAR MACHINERY, MANUFACTURING, AND COMPUTATION. K. E. Drexler. Wiley & Sons, 1992.
- NANOCOMPOSITES: NEW LOW-COST, HIGH-STRENGTH MATERIALS FOR AUTOMOTIVE PARTS. ATP-Project 97-02-0047. National Institute of Technology, 1997.
- ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA ROTURA DE CHORROS CARGADOS EN AUSENCIA DE CAMPO ELÉCTRICO AXIAL IMPUESTO. J. M. López Herrera. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla; 1999.
- USING SELECTIVE WITHDRAWAL TO COAT MICROPARTICLES. Itai Cohen, Hui Li, James L. Hougland, Milan Mrksich, Sidney R. Nagel, en *Science*, vol. 292, págs. 265-67; 13 de abril, 2001.
- MICRO/NANO ENCAPSULATION VIA ELECTRIFIED COAXIAL LIQUID JETS. I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Márquez y A. M. Gañán Calvo, en *Science*, vol. 295, págs. 1695-1698; 1 de marzo, 2002.