(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 900 161**

(51) Int. CI.:

G01N 11/04 (2006.01)
G01N 13/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2018 E 18177715 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.09.2021 EP 3421967**

(54) Título: **Viscosímetro capilar y método para el análisis de fluidos, en particular, aceites**

(30) Prioridad:

26.06.2017 IT 201700071008

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.03.2022

(73) Titular/es:

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE (50.0%)
Piazzale Aldo Moro, 7
00185 Roma, IT y
POLITECNICO DI MILANO (50.0%)

(72) Inventor/es:

ARIMA, VALENTINA;
VIOLA, ILENIA;
BIANCO, MONICA;
GIGLI, GIUSEPPE;
ZIZZARI, ALESSANDRA;
METRANGOLO, PIERANGELO y
GAZZERA, LARA

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

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

Viscosímetro capilar y método para el análisis de fluidos, en particular, aceites

La presente invención se refiere a un viscosímetro capilar y a un método para el análisis de fluidos, en particular, aceites.

Más precisamente, la presente invención se refiere a un dispositivo rentable, portátil y desechable para monitorizar la calidad del aceite “en el campo” y representa una valiosa alternativa a los sistemas tradicionales caros y menos rápidos. Se considera que el viscosímetro descrito en el presente documento puede ser útil para monitorizar la calidad de los aceites de cocina usados en restaurantes y lugares públicos en los que se usan aceites para freír repetidamente, o cuando es necesario comprobar y validar la excelencia del aceite después de la supuesta adición de aceites de menor calidad. Además del sector alimentario, la invención puede aplicarse a plantas industriales para monitorizar las variaciones de viscosidad después de tratamientos físico-químicos (como, por ejemplo, para evaluar la eficacia de los procedimientos de regeneración).

Estado de la técnica

La viscosidad es un parámetro particularmente relevante para los aceites, que difiere significativamente en los aceites vegetales comestibles según el tipo (girasol, oliva, maíz, etcétera), el área de crecimiento (de la que depende la composición del aceite) [Eur J. Lipid Sci. Technol. 2011, 113, 1019-1025], y los tratamientos mecánicos/físicos (por ejemplo, con fines industriales antes de ponerlos a la venta en el mercado), o el uso para aplicaciones alimentarias (por ejemplo, para freír) [J. Food Eng. 105 (2011) 169-179].

Los aparatos reométricos tradicionales a escala de laboratorio permiten extraer valores de viscosidad a partir de muestras de aceite midiendo las propiedades de los fluidos usando motores de torsión y transductores de par que implican fuerzas de cizallamiento y elongación. Por lo general, necesitan muestras de tamaño mililitro y no son adecuadas para el “uso en el campo” (monitoreo en línea de un procedimiento industrial, control de calidad de aceites en restaurantes, etcétera). Para estas aplicaciones, se necesita la miniaturización del dispositivo, sin embargo, dado que es difícil compactar los sistemas mecánicos típicos de reología de masa, actualmente se están estudiando nuevos enfoques basados en la tecnología microfluídica. Las mediciones de flujo en microcanales proporcionan una estimación de la viscosidad del fluido debido a la alta sensibilidad a las condiciones de superficie de contacto.

En la bibliografía, se ha informado principalmente de viscosímetros microfluídicos basados en emulsión [Lab Chip 2013, 13, 297-301], así como sistemas de una única etapa basados en el flujo capilar, el flujo del punto de estancamiento o las geometrías de contracción [C. J. Tubo y G. H. McKinley, Mech. Res. Commun., 2009, 36, 110-120]. Enfoques menos habituales estiman la respuesta reológica local de las nanopartículas (Waigh, 2005; Larson, 2007), polímeros individuales (Shaqfeh 2005) y cristales líquidos (Choi et al, 2004; Shojaei-Zadeh y Anna, 2006).

Por ejemplo, en el contexto de los reómetros de emulsión a microescala, recientemente se ha informado de un viscosímetro basado en gotas de pocos nanolitros (por ejemplo, agua en aceite) que funciona sin aditivos [Lab Chip 2013, 13, 297-301]. La evaluación del caudal de un volumen confinado de un líquido al que se aplica una presión para pasar a través de una restricción de canal, permitió medir muestras con una viscosidad de 101 mPa*s, con una limitación para muestras con una viscosidad mayor que la de la fase oleosa.

Las principales características y limitaciones de los viscosímetros se han examinado en C. J. Pipe y G. H. McKinley [Mech. Res. Commun., 2009, 36, 110-120]. Entre los viscosímetros microfluídicos de una única etapa, los reómetros de presión capilar son los más sencillos, rentables y fáciles de fabricar. En el pasado, la reconstrucción experimental de la dinámica capilar se sometió a prueba para disolventes orgánicos [Microfluid Nanofluid. 13, 399-409 (2012)], líquidos viscoelásticos [Anal. Chem. 77(2), 591-595 (2005)], microcápsulas [Lab Chip, 14, 4391-4397 (2014), Chem. Eur. J. 20, 1-6 (2014)] y agua [Appl. Surf. Sci. 258, 8032-8039 (2012)], en microcanales de PDMS con o sin revestimientos. En tales sistemas confinados, la dinámica capilar está fuertemente influenciada por la viscosidad del fluido (η), por la humectabilidad de las paredes interiores y por las interacciones químicas en la superficie de contacto líquido/sólido.

La solicitud de patente US2016/305864 da a conocer la determinación de la viscosidad dinámica de un fluido monitorizando y midiendo el caudal del fluido a través de un microcanal usando una cámara de teléfono inteligente.

En la patente CN204462012U, “Determination of the purity of an oil with an instrument equipped with a PDMS microfluidic channel”, se implementó un dispositivo de PDMS interconectado con una configuración óptica para determinar la pureza del aceite de oliva con base en el índice de refracción y de las variaciones de reflectividad.

La patente CN204462012U se refiere más en detalle a un método para determinar la pureza del aceite de oliva, evaluar si está dopado con aceites menos costosos, aumentando el índice de refracción y disminuyendo la reflectividad. Esto es posible, ya que la mayoría de los aceites baratos tienen un índice de refracción más bajo que

el del aceite de oliva. Se usa una muestra de aceite de oliva puro como referencia en las mediciones.

Los inventores implementaron un prototipo que tiene una sensibilidad de 0,00704 dB/% que es suficiente para determinar incluso un 1% de contaminación en el aceite de oliva. Sin embargo, las mediciones no informan sobre ninguna evaluación del error específico de cada medición.

La disposición consiste en un dispositivo a base de PDMS interconectado con un sistema óptico compuesto por una fuente de luz, dos fibras ópticas (una de entrada y una de salida), un acoplador de 3dB, un índice de refracción de rejilla de fibra de largo periodo, un medidor de potencia óptica, un microcanal de PDMS, conexiones, bombas de inyección y un depósito.

En un sistema de este tipo, el microcanal de PDMS actúa como microrecipiente, gracias a la transparencia óptica necesaria para las mediciones. Juega un papel sustancialmente pasivo. Los autores lavan el dispositivo con isopropanol después de cada medición y vuelven a utilizarlo. La muestra fluye al interior del chip por medio de bombas de inyección, con fuente de alimentación externa.

Los autores llevaron a cabo una medición a temperatura ambiente, pero sin evaluar el aumento de temperatura local provocado por el haz de láser. El control de temperatura es un parámetro importante que afecta significativamente al valor del índice de refracción específico determinado.

El dispositivo y el método del documento CN204462012U también son costosos, complejos (configuración óptica para alinearse, fuente de alimentación externa para bombear el líquido, etcétera) y adecuados para la contaminación cruzada (no siendo la configuración de medición permanente y siendo el microcanal reutilizable).

Fin y objeto de la invención.

El fin de la presente invención es proporcionar un viscosímetro para fluidos que resuelva los problemas y supere los inconvenientes de la técnica anterior. Un objeto de la presente invención es un viscosímetro para fluidos según las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

Listado de figuras

La invención se describirá ahora con fines a modo de ejemplo, pero no limitativos, haciendo referencia en particular a los dibujos de las figuras adjuntas, en las que:

- la figura 1 muestra el diagrama de un chip indicativo usado en la invención, en el que a= 20 micrómetros y b = 150 micrómetros representan la profundidad y la anchura del microcanal; la figura 1b explica la correspondencia con los parámetros medidos en la etapa 3, es decir, $\cos\theta$ y la tensión superficial del líquido γ:

- la figura 2 muestra una tendencia de la dinámica capilar para el aceite de oliva virgen extra comercial (EVOc, curva con los marcadores cuadrados), el aceite de semilla de girasol (SFO, curva de puntos), una mezcla de 1:1 de EVOc y SFO (MIXh, curva con los marcadores triangulares): a) curvas de distancia z hacia tiempo t y b) curva η en función de la distancia z;

- la figura 3(a) muestra un ajuste de la curva con los marcadores cuadrados mostrados en la figura 2b) y a los que se hace referencia con EVOc;

- la figura 3(b) muestra un ajuste de la curva de puntos mostrada en la figura 2b) y a la que se hace referencia con SFO; y

- la figura 3(a) muestra un ajuste de la curva con marcadores triangulares mostrados en la figura 2b) y a la que se hace referencia con MiXH;

En el presente documento se especifica que los elementos de diferentes realizaciones pueden combinarse para proporcionar realizaciones adicionales, sin limitación, que cumplan con el concepto técnico de la invención, como lo entiende claramente el experto habitual en la técnica a partir de lo descrito.

La presente descripción también se refiere a la técnica conocida con respecto a su implementación, las características en detalle no descritas, tales como, por ejemplo, elementos menos importantes usados habitualmente en la técnica conocida en soluciones del mismo tipo.

Cuando se introduce un elemento, siempre significa que puede ser “al menos uno” o “uno o más”. Cuando se enumera una lista de elementos o características en esta descripción, significa que el contenido según la invención “incluye” o, alternativamente, “está compuesto por” tales elementos.

Realizaciones

Los aceites son líquidos que se adsorben en diversas superficies; por tanto, el estudio de su dinámica capilar con el fin de extraer los valores de η debe realizarse en microcanales repelentes al aceite.

Más generalmente, en el caso del análisis de viscosidad de cualquier fluido, el revestimiento de microcanal debe adaptarse cada vez para hacer fluir el fluido que se examina sin que se produzca ninguna absorción. Por ejemplo, en el caso de aceites, es necesario disponer de revestimientos repelentes al aceite.

Vale la pena especificar que la viscosidad cinemática viene dada por: $\upsilon=\eta/\rho$ en donde η es la viscosidad dinámica y ρ es la densidad del líquido. La densidad del líquido, así como la viscosidad, dependen de los parámetros límite, tales como la temperatura y la presión. Se calibra un viscosímetro capilar convencional para medir la viscosidad de líquido newtoniano. El sistema de laboratorio en chip propuesto en esta invención no tiene este tipo de restricciones, sino que puede ampliarse a todos los tipos de líquidos. Con base en la experiencia de los inventores en cuanto al desarrollo de revestimientos fluorados [Viola et al. J. Fluor. Chem. 128 (10), 1335-1339 (2007); Arima et al. Thin Solid Films 520, 2293-2300 (2012), Gazzera et al. Adv. Mater. Interfaces 2, 1500170 (2015)]] y en estudios recientes sobre las propiedades olefóbicas de algunas de ellas [L. Gazzera et al. Adv. Mater. Interfaces 2, 1500170 (2015)], en esta invención se usa la dinámica capilar para distinguir entre diferentes especies de aceites vegetales, y para separar aceites de mezclas, gracias a una dependencia de la movilidad del flujo en el parámetro η y sobre las fuertes interacciones en la superficie de contacto de sólido/líquido.

La invención consiste en implementar un dispositivo rentable, desechable (posiblemente portátil) para monitorizar la calidad del aceite y la composición del mismo.

Pueden identificarse cinco etapas principales:

1) fabricación de microcanales:

2) funcionalización de los microcanales;

3) mediciones de ángulo de contacto para evaluar la tensión superficial del dispositivo y la humectabilidad de la superficie, mediante un enfoque de “gota colgante” (procedimiento detallado en la “etapa tres”);

4) medición de la velocidad de flujo de un fluido genérico en un régimen de dinámica capilar, obtenida registrando la coordenada de desplazamiento del frente de flujo a lo largo del tiempo (procedimiento detallado en la “etapa cuatro”); y

5) procesamiento de datos y derivación de la viscosidad dinámica de los fluidos analizados. Los análisis se llevan a cabo, con fines a modo de ejemplo, en aceite de oliva virgen extra puro y en mezcla y aceite de semilla de girasol, pero pueden ampliarse a otros tipos de aceites. En particular, la medición en el punto 4) se llevó a cabo con aceite de oliva virgen extra comercial (EVOc) y aceite de semilla de girasol (SFO), y también con una mezcla de 1:1 de EVOc/SFO (MIXh). La forma general del microcanal de la etapa 1 se ilustra en la figura 1(a), en la que a, b son la altura y la anchura del canal. El dispositivo se coloca debajo de un microscopio óptico dotado de una cámara y conectado a un ordenador. La cámara y un software instalado en el ordenador permiten observar el frente del fluido y registrar su posición en función del tiempo durante el movimiento dentro del microcanal.

En última instancia, la funcionalidad del viscosímetro capilar propuesto, basado en la técnica de laboratorio en chip microfluídica, debe referirse a la implementación de un régimen capilar, garantizado por la evidencia de un movimiento laminar de los fluidos que se estudian. Tales condiciones, en el caso de fluidos con comportamiento newtoniano, generalmente están garantizadas por una relación superficie-volumen submilimétrica (< 1 mm) de microcanales (que de otro modo puede representarse por el radio hidráulico) en particular para diversas aplicaciones por debajo de 500 micrómetros, incluso por debajo de 300 micrómetros para otras, según los parámetros estructurales y físico-químicos del líquido usado.

Ejemplo de la etapa 1 (fabricación de microcanales)

Se fabricó un microcanal lineal de polidimetilsiloxano (PDMS) que tenía una longitud nominal de 1 cm, una profundidad de 20 micrómetros y una anchura de 150 micrómetros usando un enfoque de litografía suave que demuestra la copia de PDMS de un molde fotorresistente (basado en SU-8) que reproduce el negativo del canal. Sin embargo, el procedimiento de fabricación es similar al moldeo industrial en una escala de micrómetro a milímetro. Poco después de la polimerización, se desprendió la copia estructurada con el canal del molde; se crearon orificios de entrada y salida de 1,5 mm de diámetro en la copia que posteriormente se puso en contacto adecuado con una capa plana de PDMS fabricada polimerizando PDMS en una placa de Petri de laboratorio habitual que no contenía microestructuras. Ambas superficies se activaron por medio de tratamiento con plasma de oxígeno y se sellaron en un horno a 200ºC.

Sin embargo, no debe entenderse que el PDMS es el único material utilizable por la invención. De hecho, en todos los ejemplos y en la formulación general de la invención puede usarse cualquier material, incluso plástico o metal o una mezcla o un compuesto, que puede estructurarse según la microescala. Por ejemplo, pueden usarse materiales poliméricos (tales como COC, PEEK, PMMA, PTFE...) y no (vidrio, sílice, ...) para producir microcanales. La elección preferida es el PDMS, ya que es barato y puede estructurarse fácilmente a escala micrométrica.

Ejemplo de etapa 2 (revestimiento oleofóbico)

Poco después de la preparación, el dispositivo se conectó a pequeños tubos realizados de plástico (1/16 de diámetro externo, IDEX-HS; son pequeños tubos que conectan el dispositivo a microbombas de jeringa; todo esto es necesario para depositar de manera controlada en el revestimiento oleofóbico. Idex-Hs es una sociedad que los fabrica) y se llenan con una disolución que contiene hidrofobina (HFBII, 0,1 mg/ml) a una tasa constante de 10 μl/min con bombas de jeringa. Después de completar el llenado, el líquido se incubó durante 30 minutos. Después, se retiró la solución proteica a una tasa de 100 μl/min y se realizó el lavado con una disolución tampón a 20 μl/min. Finalmente, después de eliminar el tampón, se inyectó una solución de fluoropolímero (F10, 0,1% v/v) para obtener el revestimiento interno de las paredes de microcanal. En general, en la invención, pueden usarse revestimientos distintos de F10. Por ejemplo, en la bibliografía se ha informado sobre revestimientos oleofóbicos sobre material de plástico a base de acrilato de etilo de perfluoroalquilo (S. Ozbay et al. Colloid. Surface A 481, 537-546 (2015)), a base de mezclas de polímeros tales como PSS, FEP, PEEK (H. Wang et al. J Polym Res 23, 137 (2016), D. Gao et al. Prog. Org. Coat. 82, 74-80 (2015)), de óxidos de grafeno perfluorados (T. Bharathidasan et al. Carbon 84, 207-213 (2015)), o microestructuraciones de PDMS revestidas con fluorosilanos (Z. Pan et al. Appl. Surf. Sci. 324, 612-620 (2015)).

Ejemplo de etapa 3 (mediciones de parámetros)

Se realizaron mediciones de “gota colgante” y las mediciones del ángulo de contacto θ en PDMS funcionalizado con HFBII y F10 para EVOc, SFO (por tanto, una pieza de material funcionalizada como debería ser el canal según la invención) y para una mezcla de 1:1 MiXH de los dos aceites con el fin de extrapolar a partir del software CAM200 (KSV Instruments Ltd), los valores de tensión superficial γ y los parámetros de humectabilidad ($\cos\theta$) que van a insertarse en la ecuación para procesar datos (etapa 5). La figura 1b muestra a qué se refieren tales parámetros.

Ejemplo de etapa 4

Se abrieron la entrada y salida de PDMS de microcanal con una cuchilla para obtener el dispositivo adaptado para el análisis de la dinámica capilar y la consiguiente derivación de los valores de viscosidad dinámica. Se llevaron a cabo experimentos con el viscosímetro capilar con un microscopio óptico Nikon (Nikon Eclipse Ti), interconectado con una cámara de CCD, y en donde se implementó un software desarrollado en laboratorio para detectar los desplazamientos en función del tiempo. Se llevaron a cabo estudios de dinámica capilar en aceites habituales depositando una gota (200 μl) de EVOc, SFP y una mezcla de 1:1 de EVOc/SFP (MIXh) en la entrada de los microcanales de dos chips idénticos respectivos. Poco después de la deposición, la gota fluye por acción capilar al interior del dispositivo; el software permite reconstruir la dinámica capilar adquiriendo la posición frontal del fluido a lo largo de la longitud del canal en función del tiempo. El gráfico obtenido muestra la coordenada de posición (mm) con respecto al tiempo (s) (véase la figura 2a).

Ejemplo de etapa 5

Las curvas mostradas en la figura 2a se reprocesaron en la figura 2b, considerando la dependencia del flujo capilar sobre la viscosidad dinámica η, después se insertaron datos relacionados con la humectabilidad y la tensión superficial (etapa 3).

Se realizó un reprocesamiento de curvas partiendo de una ley de dinámica capilar de tipo Washburn:

$$z(t) = \{(R_H^2\ \gamma/4\eta)[(2\ \cos\theta/a) + (2\ \cos\theta/b)]\}^{1/2}\ t^{1/2}$$

en donde:

R_H es el radio hidráulico igual a (b*a)/(b+2a) (véase la figura 1)

γ es la tensión superficial en la superficie de contacto líquido-gas

θ es el ángulo de contacto con la superficie

η es la viscosidad dinámica del líquido

a, b son la altura y la anchura del canal (véase la figura 1)

La viscosidad dinámica es la resistencia de un fluido a fluir y representa un coeficiente de intercambio de momento. A menudo se denomina viscosidad dinámica para distinguirla de la viscosidad cinemática, que es una magnitud similar a la viscosidad dinámica, sin embargo, es dimensionalmente diferente. La viscosidad se expresa dimensionalmente mediante una fuerza sobre una superficie a lo largo de un lapso de tiempo, es decir, mediante una presión en un lapso de tiempo y, en cuanto a magnitudes fundamentales, por $M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$ (masa dividida entre longitud y tiempo). La viscosidad dinámica se mide en el Sistema Internacional en poiseuille y en el sistema cgs en poise y las equivalencias son válidas: [1 Pa s = 1 Pl].

Los resultados de ajuste proporcionan los valores de viscosidad dinámica extrapolados a partir de las mediciones y los ajustes (etapas 3 y 5); se resumen en la figura 3 y en la tabla 1, en donde para cada tipo de aceite examinado, se informan: valores de ángulo de contacto θ con la superficie de PDMS revestida con HFBII/F10 y los valores de tensión superficial γ (ta como se describe en la etapa 3), y los valores de viscosidad η como resultado de los ajustes mostrados en la figura 3 (η calculada a partir de microfluidos definidos como η_m) con respecto a valores habituales (η_s a 20ºC) calculados por un reómetro habitual. También se informa sobre las relaciones de Xm y Xs entre η_m/η_mEVOc y entre η_s/η_sEVOc.

Tabla 1

Muestra	θ	y (mM/m)	η_m (Pa*s)	Relación de Xm (η_m/η_mEVOc)	η_s (Pa*s) a 20ºC	Relación de Xs (η_s/η_sEVOc)
EVOc	67,75±0,76	32,83±0,31	0,153 ± 4,7E-4	1,00 ± 0,01	0,080	1,00
SFO	63,89±0,39	31,37±0,40	0,133 ± 3,7E-3	0,87 ± 0,03	0,070	0,88
MIXh	64,80±1,70	32,10±0,36	0,123 ± 1,4E-2 (I) 0,153 ± 5,6E-4 (II)	0,80 ± 0,09 (I) 1,00 ± 0,01 (II)	0,070	0,88

La viscosidad medida representa el valor de meseta alcanzado durante el flujo. Si bien puede identificarse un único valor para EVOc y SFO, por el contrario, se encontraron dos valores para MIXh. Esto se debe al hecho de que el microcanal funcionalizado tal como se describe en la “etapa 2” actúa como una columna de cromatografía y separa los dos componentes de la mezcla durante el flujo debido a sus diferencias en η. Como consecuencia, la viscosidad dinámica de la mezcla muestra dos regímenes y se extraen dos valores de viscosidad después del reprocesamiento de datos. Este es un resultado importante teniendo en cuenta que los valores de viscosidad calculados usando un reómetro habitual pueden compararse para un aceite de semilla de girasol puro y para el mismo aceite en una mezcla de 1:1 con aceite de oliva.

Se resalta el hecho de que la viscosidad dinámica de un líquido en un sistema microfluídico, considerada como la expresión macroscópica del estiramiento de la molécula líquida, está altamente influenciada por el confinamiento y por la variación instantánea de todos los parámetros estructurales y de temperatura. Se demuestra además que la viscosidad en un microcanal se caracteriza por un componente de viscosidad extensional adicional debido a la alta presión interior bajo confinamiento. En consecuencia, aunque los valores absolutos calculados (η_m) son diferentes de los valores de EVOc y SFO puros extraídos por reómetros habituales (η_s), la tendencia es similar (véanse los valores Xm y Xs, que representan la relación entre η_m/η_mEVOc microfluídico y entre η_s/η_sEVOc para las mediciones habituales, indicadas en la tabla 1 por motivos de comparación).

Novedades y ventajas con respecto a la técnica conocida.

La invención muestra algunas peculiaridades sustanciales con respecto a la técnica conocida que pueden resumirse de manera no exhaustiva de la siguiente manera. Dado que los viscosímetros capilares comunes tienen una geometría que usa la aceleración de gravedad para obtener la medición, permiten determinar el parámetro de viscosidad cinemática (es decir, la relación entre la viscosidad dinámica de un fluido y su densidad). Además, su uso solo está indicado para líquidos newtonianos.

Por el contrario, el viscosímetro capilar propuesto en el presente documento permite medir directamente el parámetro de viscosidad dinámica de un aceite. La detección directa de la viscosidad dinámica permite una evaluación más correcta de las características físico-químicas de un aceite o de una mezcla, ya que es independiente de la densidad del fluido, y hace posible comparar mezclas cuya densidad no se conoce. Además, tal como ya se ha demostrado, el chip según la invención también actúa como un sistema capaz de separar mezclas de aceites con diferente viscosidad. Finalmente, el chip mencionado anteriormente puede usarse para una amplia variedad de líquidos newtonianos y no newtonianos. Por lo que conocen los inventores, no existe un sistema similar disponible en el mercado en lo que respecta a la facilidad de uso, eficacia y rentabilidad y que

permita separar mezclas que actúan como columna de cromatografía.

En cuanto al artículo anteriormente mencionado “Lara Gazzera, Claudio Corti, Lisa Pirrie, Arja Paananen, Alessandro Monfredini, Gabriella Cavallo, Simona Bettini, Gabriele Giancane, Ludovico Valli, Markus B. Linder, Giuseppe Resnati, Roberto Milani y Pierangelo Metrangolo Adv. Mater. Interfaces 2015, 2, 1500170”, debe especificarse lo siguiente.

La presente descripción no se refiere a la implementación de dispositivos de PDMS microfluídicos que integran el revestimiento (ya descrito en el texto publicado) para garantizar que los aceites fluyan y no se adsorban, sino más bien a la identificación de matrices oleosas puras o en mezcla a través del examen de parámetros físico-químicos (viscosidad en particular) en un dispositivo microfluídico barato y potencialmente portátil. En principio, el dispositivo funciona incluso de manera independiente del revestimiento. De hecho, también es posible seguir una dinámica capilar de los diferentes aceites en un dispositivo fabricado exclusivamente de PDMS. En este caso, la única diferencia es que la dinámica se interrumpe en una etapa temprana, debido a la absorción por las paredes de PDMS, privando al análisis de datos del régimen final de la dinámica, que es funcional para determinar correctamente el parámetro de viscosidad.

Por el contrario, en el dispositivo con revestimiento, además de confirmar una dinámica puramente capilar de los aceites (aunque era predecible con base en los estudios anteriores dada la falta de fenómenos de absorción relacionados con la presencia de revestimiento), la interacción preferencial de algunos aceites contenidos dentro de las mezclas con las paredes del dispositivo con revestimiento y el comportamiento dinámico completamente diferente resultan ser muy innovadores y sorprendentes. Esto indica claramente que el dispositivo actúa como una columna de cromatografía microfluídica, determinando, por tanto, tendencias de viscosidad dinámica diferentes e interpoladas con respecto a la longitud del canal (o el lapso de tiempo de flujo) para extraer las viscosidades de los aceites dentro de las mezclas.

El dispositivo propuesto se encuentra dentro de la categoría de dispositivos de laboratorio en chip de nueva generación del tipo no biomédico. Como se basa en la medición del parámetro de viscosidad dinámica, en lo que respecta a las autorizaciones para su comercialización, podría pensarse que puede hacerse referencia a las normas y reglamentos internacionales, a las que se someten los viscosímetros capilares certificados (http://www.cncosrl.com/download/brochure/poulten/Viscosi metri_2015.pdf).

En el sistema según la invención, el tipo de aceite inyectado en el dispositivo se determina mediante el cálculo del parámetro de viscosidad dinámica a partir de las curvas de dinámica capilar.

Pueden medirse diferentes viscosidades de aceites, sin usar una referencia usando pequeños volúmenes de muestra (pocos microlitros). La identificación del aceite se debe a la comparación con los valores de referencia prestablecidos.

El chip según la invención también es capaz de separar mezclas de dos aceites, actuando como una columna de cromatografía de flujo. En tal caso, pueden extrapolarse dos valores distintos de viscosidad dinámica. Esto permite identificar los dos componentes de la mezcla.

La configuración de la invención se compone de un microcanal de PDMS interconectado con un microscopio óptico y un PC para el análisis y procesamiento de datos. El microscopio y el PC pueden miniaturizarse adicionalmente usando la cámara de alta resolución de un teléfono móvil en el que está instalado el software de análisis de datos.

El microcanal de PDMS (u otro material) se reviste internamente con un revestimiento oleofóbico que reduce la absorción de aceite durante la medición y permite estudiar mejor la dinámica capilar para determinar el parámetro de viscosidad con alta precisión también en mezclas. En el chip según la invención, la medición de la viscosidad se determina en Pa*s con un error inferior al 1%.

La medición de viscosidad dinámica, derivada del flujo capilar, se realiza en tiempo real y en condiciones experimentales reales, en cuanto a temperatura local, densidad, ángulo de contacto y tensión superficial.

Por todas estas razones, en el chip según la invención, el microcanal es la parte activa, ya que las interacciones de los aceites con las paredes interiores impulsan el flujo del fluido (no es necesaria una fuente de alimentación externa para el bombeo) mediante acción capilar. El estudio de la dinámica capilar es el medio para extraer los valores de viscosidad dinámica de los aceites puros y los componentes separados en las mezclas.

Con base en una comparación con los sistemas de la técnica anterior, en particular la patente CN204462012U, resulta evidente que el circuito integrado según la invención es más rentable (no existe conjunto óptico que alinear, no existe fuente de alimentación externa para bombear el líquido), es desechable (solo la configuración es permanente, el canal se sustituye) y, por tanto, existen menos problemas relacionados con la contaminación cruzada. Además, el uso de un único chip impide que la pequeña cantidad de disolvente usado para el enjuague modifique las características físico-químicas de la muestra. Por tanto, el hecho de que la evaluación se base en

valores absolutos y no en una medición con una muestra de referencia (es decir, aceite de oliva puro) la hace menos vulnerable a la variabilidad que la muestra de referencia (que puede degradarse con el tiempo). La viscosidad dinámica, así como el índice de refracción, son de hecho magnitudes físicas influenciadas por las características estructurales del material en las condiciones de medición reales. Además, dado que el sistema según la invención es capaz de determinar aceites dentro de la mezcla a medida que se calcula su viscosidad, el dispositivo según la técnica conocida detecta una contaminación de la muestra de referencia (aceite de oliva) sin identificarla.

Debido a su capacidad para actuar como columna de cromatografía en gradiente de viscosidad, el dispositivo de la invención es capaz de determinar los aceites en la mezcla mientras que el dispositivo en la patente solo detecta una contaminación de la muestra de referencia sin identificar esta última. Anteriormente se describieron realizaciones preferidas y se sugirieron algunas variantes de la presente invención, sin embargo, debe entenderse que los expertos en el campo realizarán modificaciones y cambios dentro del alcance de protección, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método para determinar la viscosidad dinámica de un fluido, en particular aceites, que comprende las siguientes etapas:

A. proporcionar al menos un microcanal que tiene un radio hidráulico inferior a 1 mm;

B. funcionalizar la superficie interior de dicho al menos un microcanal con un revestimiento que repele dicho fluido, es decir, para no permitir la adsorción del fluido;

C. llevar a cabo una medición de la tensión superficial γ del fluido mediante una medición de "gota colgante", es decir, gota que cuelga de una aguja;

D. llevar a cabo una medición del ángulo de contacto θ de una gota de dicho fluido depositada sobre una superficie plana del mismo material que la superficie interior del microcanal funcionalizado como en la etapa B;

E. hacer fluir dicho fluido en el microcanal en un régimen de dinámica capilar, teniendo el fluido un frente de flujo que avanza a lo largo del microcanal;

F. durante la etapa anterior, registrar una coordenada de desplazamiento z(t) del frente de flujo a lo largo del tiempo t, por medio de un microscopio óptico interconectado con una cámara; y

G. calcular la viscosidad dinámica η de dicho fluido con base en la coordenada de desplazamiento de la etapa F, del ángulo de contacto θ y de la tensión superficial γ de la etapa C.

2. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa A el microcanal tiene una altura a y una anchura b, y en la etapa G se usa una ley de dinámica capilar de tipo Washburn:

$$z(t)= \{(R_H^2\,\gamma/4\eta)[(2\cos\theta/a)+(2\cos\theta/b)]\}^{1/2}\,t^{1/2}$$

en el que R_H es el radio hidráulico igual a (b*a)/(b+2a).

3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho al menos un microcanal está realizado de polidimetilsiloxano (PDMS).

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el radio hidráulico es inferior a 0,5 micrómetros.

5. Método según la reivindicación 4, en el que el radio hidráulico es inferior a 0,3 micrómetros.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho revestimiento repelente es una disolución de fluoropolímero (F10).

7. Viscosímetro para determinar la viscosidad dinámica de un fluido, en particular aceites, que comprende:

- al menos un microcanal con:

• radio hidráulico inferior a 1 mm;

• superficie interna funcionalizada con un revestimiento que repele dicho fluido, es decir, tal como para no permitir la adsorción del fluido;

- un microscopio óptico interconectado con una cámara y un software;

en el que dicho microscopio, dicha cámara y dicho software están configurados para:

o medir un ángulo de contacto θ de una gota de una superficie plana del mismo material que dicha superficie funcionalizada interior; y

o medir una tensión superficial γ de una gota de fluido que cuelga de una aguja;

o medir a lo largo del tiempo un frente de flujo del fluido cuando avanza a lo largo del microcanal, registrando una coordenada de desplazamiento correspondiente z(t) del frente de flujo a lo largo del tiempo t; y

o calcular la viscosidad dinámica η de dicho fluido con base en la coordenada de desplazamiento, del ángulo de contacto y de la tensión superficial.

8. Viscosímetro según la reivindicación 7, en el que dicho al menos un microcanal está realizado de polidimetilsiloxano (PDMS).

9. Viscosímetro según la reivindicación 7 u 8, en el que dicho revestimiento repelente es una disolución de fluoropolímero (F10).

10. Viscosímetro según una de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el microcanal tiene una altura a y una anchura b, y el cálculo de la viscosidad dinámica se realiza usando una ley de dinámica capilar de tipo Washburn:

$$z(t)= \{(R_H{}^2\,\gamma/4\eta)[(2\cos\theta/a)+(2\cos\theta/b)]\}^{1/2}\,t^{1/2}$$

en el que R_H es el radio hidráulico igual a (b*a)/(b+2a).

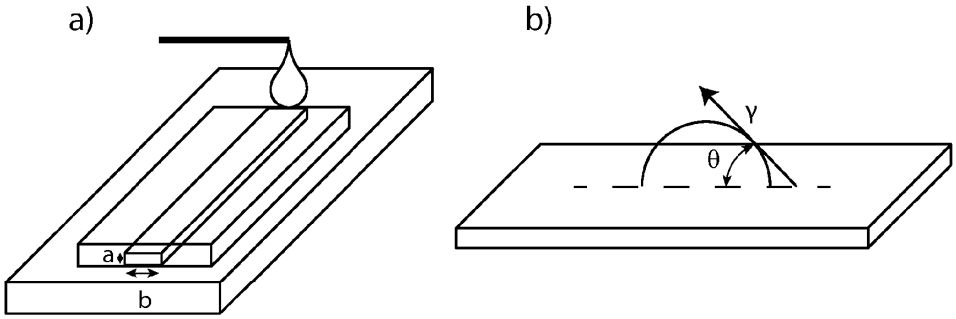

Fig. 1

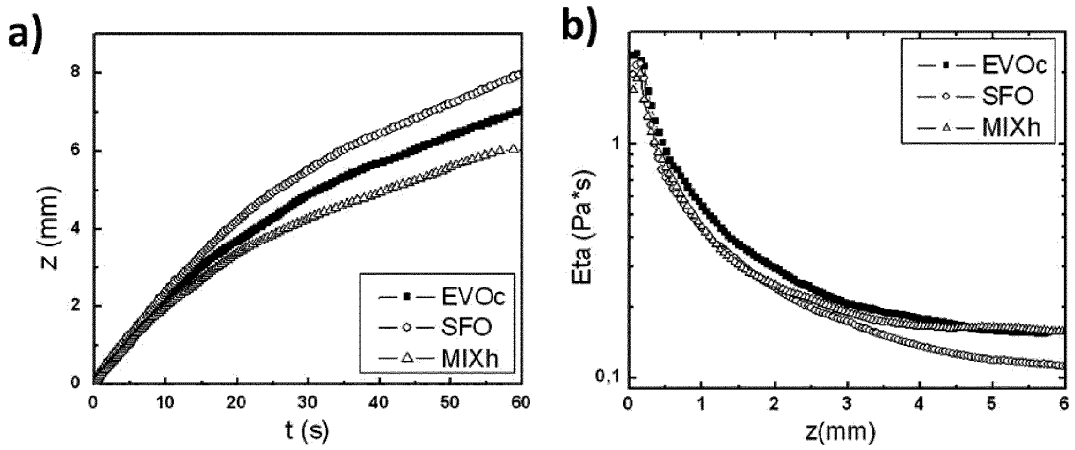

Fig. 2

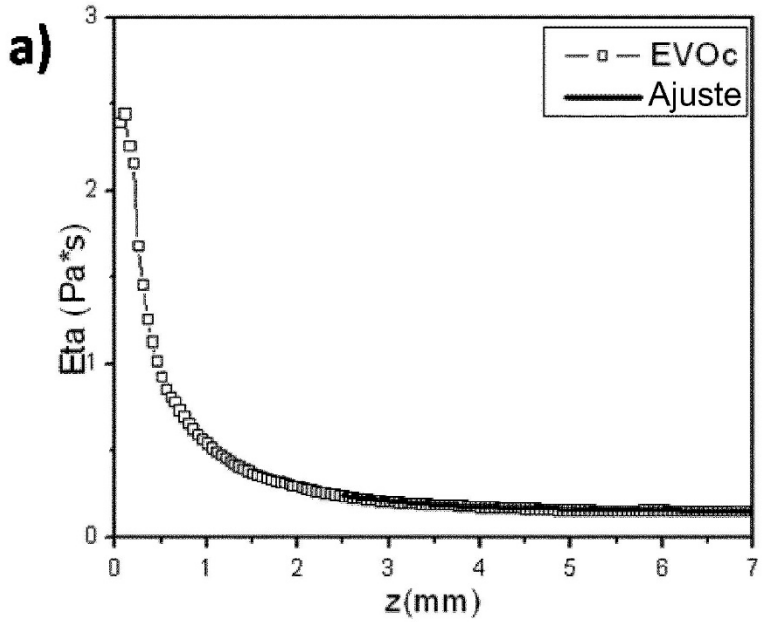
a)
EVOc
Ajuste
Eta (Pa*s)
z(mm)
0
1
2
3
4
5
6
7

Fig. 3a

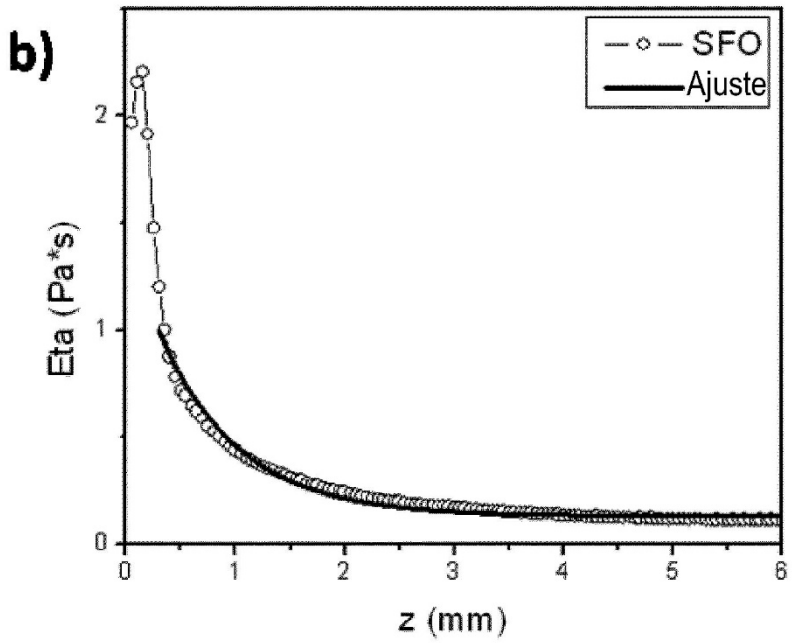
b)
SFO
Ajuste
Eta (Pa*s)
z (mm)
0
1
2
3
4
5
6

Fig. 3b

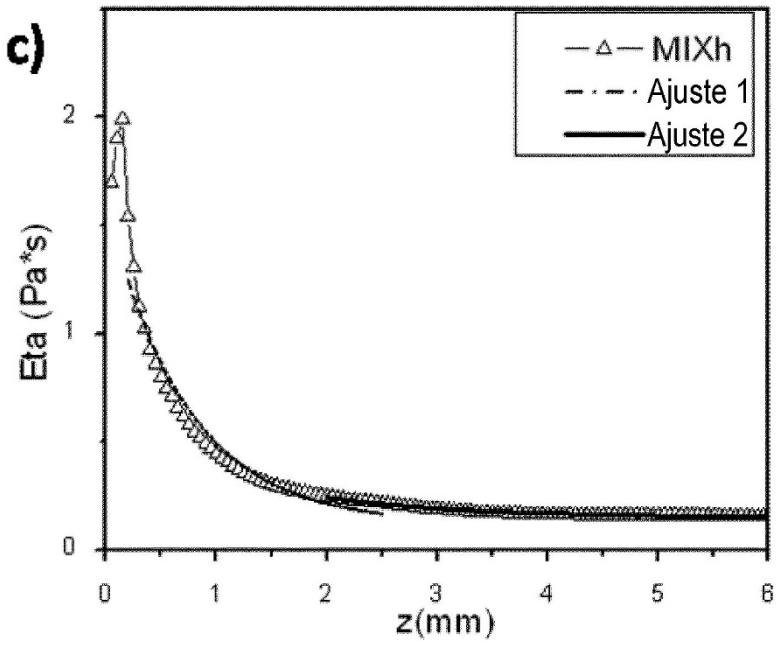

Fig. 3c