

# Electrostática & Electrocinética



#### Gradiente de Presiones y Campos Eléctricos

Fuerzas mas importantes para mover fluidos y partículas suspendidas en los fluidos (en todos los casos las condiciones de borde y tensiones superficiales son fundamentales) Clasificación



Método de transporte y manipulación de fluidos y partículas en microfluidica.

<u>Ventajas</u>: - Origen en las interfaces  $\rightarrow$  ideal para miniaturización (ley de escala a favor!)

# Microfluidica Electrocinética

Mus usado como método de transporte y manipulación de fluidos y partículas en microfluidica.

<u>Ventajas</u>: - Se origina en las interfaces → ideal para miniaturización (ley de escala a favor!)

- Funciona muy bien con vidrio y PDMS y con soluciones acuosas
- Mucha experiencia y resultados disponibles (especialmente en separación)
- Fácil de fabricar, integrar y controlar en microfluidica

Desventajas: - Funciona únicamente en sistemas con cargas eléctricas o polarizables

- Voltajes y campos eléctricos altos (puede ser un problema o limitación)
- Puede producir calor en la muestra (calentamiento por resistencia)
- No sirve si uno quiere evitar la separación de cargas!

Muchos aspectos de **Electrocinética** se desarollaron en areas aplicadas Partículas coloidales y dispersiones; Separación usando tubos capilares (electroforesis en capilares); Transporte en medios porosos;

Caso paradigmático del tipo de problemas y aplicaciones: Transporte de soluciones acuosas en un capilar de vidrio

### Microfluidica Electrocinetica

Cuando un dieléctrico (vidrio) es sumergido en una solución con electrolitos (H<sub>2</sub>O + NaCl) La superficie usualmente termina con carga neta (disociación de grupos –SiOH; adsorción de iones OH<sup>-</sup>; depende del PH)



Distribución de Boltzmann

 $n = n_{\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_{\rm P} T}\right)$ 

#### capa difusa:

- ⇒ Los iones se mueven *libremente* (ambos signos);
- Teoría de Guy-Chapman
   Equilibrio en mecánica estadística: distribución de Boltzmann para los iones y ecuación de Poison (electrostática).
- ⇒ Concentraciones decaen exponencialmente: Longitud de Debye  $\lambda_D$  ó  $\kappa^{-1}$ .
- $\Rightarrow$  Depende del potencial en la superficie  $\psi_s$ .

#### <u>capa de Stern</u>:

- ⇒ Primera capa con los iones opuestos;
- ⇒ Interacción electrostática con el solido;
- ⇒ En general no se mueve
  - (aun con campo eléctrico paralelo a la superficie)

Aprox. Debye-Hückel  

$$\psi = \psi_s \exp(-\kappa x) \qquad \kappa^{-1} = \left(\frac{D\epsilon}{\sigma}\right)^{1/2} = \left(\frac{\epsilon k_B T}{2e^2 z^2 n_{\infty}^4}\right)^{1/2}$$

### Microfluidica Capa de Debye, neutralidad eléctrica y flujo electro-osmotico



Tubo de vidrio, Agua, Campo Eléctrico -> Electro-osmosis





Como encontramos la solución?  $\rightarrow$  1er paso: Dividimos el problema en dos (Re<<1; Stokes)

Transporte debido al campo eléctrico:

$$\rho\left(\frac{\partial \vec{\mathbf{v}}}{\partial t} + (\vec{\mathbf{v}} \cdot \nabla) \vec{\mathbf{v}}\right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{\mathbf{v}} + \rho_{el} E_{ext}$$

$$0 = 0 + \mu \frac{d^2 v}{dz^2} + \rho_{el}^{eq} E_{ext}$$

$$\frac{d^2}{dz^2} (\mu v + \epsilon \psi^{eq} E) = 0$$
Campo eléctrico externo  
Densidad de cargas libres  
Ecuación de Poisson  

$$\epsilon \nabla \cdot \mathbf{E} = \epsilon \frac{d^2 \psi^{eq}}{dz^2} = \rho_{el}^{eq}$$
No-deslizamiento  

$$v\left(z = \pm \frac{h}{2}\right) = 0 \quad \psi^{eq}\left(z \pm \frac{h}{2}\right) = \zeta$$

$$\zeta = \text{Potencial Zeta}$$

$$v(z) = \left(\zeta - \psi^{eq}(z)\right) \frac{\epsilon E}{\mu}$$

$$\zeta \neq \psi_S$$
Potencial en la capa de *Stern*

Nueva fuerza

### Microfluidica Electro-osmosis



 $v(z) = (\zeta - \psi^{eq}(z)) \frac{\epsilon E}{\mu}$ 

Perfil plano de velocidades !

Velocidad de flujo electro-osmótico:

$$v_{eof} = \frac{\epsilon \zeta}{\mu} E$$

E

Movilidad:

$$v_{eof} = \mu_{eof}$$
  
 $\mu_{eof} = \frac{\epsilon \zeta}{\mu}$ 

Que pasa en Nanofluidos?

Las capas de Debye se superponen !? Algunas predicciones de comportamiento anormal con simulaciones de dinámica molecular.



Qiao, R. and Aluru, N. R. "Ion Concentrations and Velocity Profiles in Nanochannel Electroosmotic Flows" The Journal of Chemical Physics 118, no. 10 (2003): 4692. doi:10.1063/1.1543140,

### Microfluidica Bomba electro-osmótica con múltiples canales



Fritas de vidrio por las cual pasa el flujo creando múltiples canales en paralelo

Canales en series para reducir la caída de voltaje (usando la diferencia de flujo dependiendo del tamaño)



En ambos casos hay que analizar el componente debido a Δp Para poder empujar fluido en contra de una diferencia de presiones!

### Microfluidica Algunos ejemplos de electro-osmosis

"Patterning Electro-osmotic Flow with Patterned Surface Charge"

Stroock, A. D., Weck, M., Chiu, D. T., Huck, W. T. S., Kenis, P. J. A., Ismagilov, R. F., and Whitesides, G. M. Physical Review Letters 84, no. 15 (2000): 3314–3317.



# Microfluidica Campos Eléctricos AC

"Fluid Flow Induced by Nonuniform Ac Electric Fields in Electrolytes on Microelectrodes

- I. Experimental Measurements; Phys. Rev. E 61, (2000): 4011-4018
- II. A Linear Double-layer Analysis; Phys. Rev. E 61, (2000): 4019-4028
  III. Observation of Streamlines and Numerical Simulation; Phys. Rev. E 66, (2002): 026305
  Green N. G. Ramos, A. González, A. Morgan, H. and Castellanos, A.

Green, N. G., Ramos, A., González, A., Morgan, H., and Castellanos, A.



# Microfluidica Electroforesis

Movimiento de partículas cargadas en un fluido y en presencia de un campo eléctrico <u>Fundamental</u> en métodos tradicionales y dispositivos de microfluidica para separación

El fluido tiene baja o cero conductividad eléctrica Caso I: (pocas o ninguna carga libre  $\rightarrow \lambda_{\rm D} \sim \infty$ )

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{drag}} + F_{\text{el}} = -6\pi\mu aV + ZeE$$
$$V = \frac{Ze}{6\pi\mu a}E \qquad Ze \text{ es la carga neta}$$
$$a \text{ es el radio de la partícula}$$

Movilidad:  $\mu_{\rm e} = \frac{Ze}{6\pi\mu a}$ 

Partículas pequeñas. Si  $\lambda_D >> a$  entonces podemos considerar el fluido como aislante Caso II: Cual es la primera corrección?

La carga en la superficie cambia. Se mide con el potencial Zeta

$$\sigma_{\rm q} = \epsilon \left. \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}r} \right|_{r=a} = \frac{\zeta}{a}$$
 Podríamos haberlo obtenido  
con una simple ley de escala!

$$q = 4\pi a \zeta \quad \Rightarrow \quad \mu_{\rm e} = \frac{2\epsilon \zeta}{3\mu}$$

## Microfluidica Electroforesis



#### Moviéndonos junto con la esfera, cual es la velocidad del fluido?

Igual al caso de electro-osmosis!  $\rightarrow$  Cambiando al marco de referencia del fluido:

$$v_{eof} = \frac{\epsilon \zeta}{\mu} E \quad \Rightarrow \quad v_p = \frac{\epsilon \zeta}{\mu} E$$

**Comentarios**:

- La movilidad (y velocidad) es independiente del tamaño (importante en separaciones!)
- Los casos mas interesantes son los intermedios y mucho mas complicados
- Por otro lado: En todo el rango de  $\lambda_{\rm D}$  la movilidad solo cambia en un factor 2/3!!
- Macromoléculas flexibles: ADN !!
- Mas populares y mas desarrollados : Electroforesis en geles y Electroforesis en capilares

### Electroforesis con trampas entrópicas

Idea: A las moléculas les "cuesta" entropía entrar a las zonas angostas



Han, J. and Craighead, H. G. "Separation of Long DNA Molecules in a Microfabricated Entropic Trap Array" Science 288, no. 5468 (2000): 1026–1029

Las moléculas mas grandes migran mas rápido !?

#### Transporte en potenciales periódicos

Descripción con el potencial de energía libre Sirve para fuerzas que varían y también para el caso entrópico Además una modificación simple induce separación bidimensional



Bernate, J. A. and Drazer, G. "Stochastic and Deterministic Vector Chromatography of Suspended Particles in One-Dimensional Periodic Potentials" Physical Review Letters 108, no. 21 (2012): 214501. doi:10.1103/PhysRevLett.108.214501,

## Microfluidica Dielectroforesis

No hay carga neta en las partículas;

La fuerza proviene de la inducción de momento dipolar en presencia de un campo Eléctrico

Esfera en un campo eléctrico uniforme

Campo eléctrico uniforme  $\rightarrow$  la fuerza neta sigue siendo cero!

### Microfluidica Dielectroforesis: Campo eléctrico no uniforme



 $\epsilon_{\rm p} > \epsilon_{\rm f}$ 

 $\epsilon_{\rm p} < \epsilon_{\rm f}$ 

- Momento dipolar de la esfera es proporcional al campo E
- Fuerza actuando en un dipolo depende de la diferencia el campo eléctrico,  $\Delta E$

$$\mathbf{F}_{\text{DEP}} = 2\pi a^3 \,\epsilon_{\text{f}} \frac{\epsilon_{\text{f}} - \epsilon_{\text{p}}}{\epsilon_{\text{f}} + 2\epsilon_{\text{p}}} \nabla E^2$$

<u>Importante</u>: Relaciones equivalentes se obtienen con campos alternos Pero la relación de permitividades depende de la frecuencia y puede cambiar de signo

### Dielectroforesis: Dependecia con la frecuencia

$$\mathbf{F}_{\text{DEP}} = 2\pi a^3 \,\epsilon_{\text{f}} \frac{\epsilon_{\text{f}} - \epsilon_{\text{p}}}{\epsilon_{\text{f}} + 2\epsilon_{\text{p}}} \nabla E^2 \qquad K = \epsilon_{\text{f}} \frac{\epsilon_{\text{f}} - \epsilon_{\text{p}}}{\epsilon_{\text{f}} + 2\epsilon_{\text{p}}}$$



Videos de Lab on a chip en youtube