



Micro-fluídica con fluidos inmiscibles

Germán Drazer

Gerardo Callegari

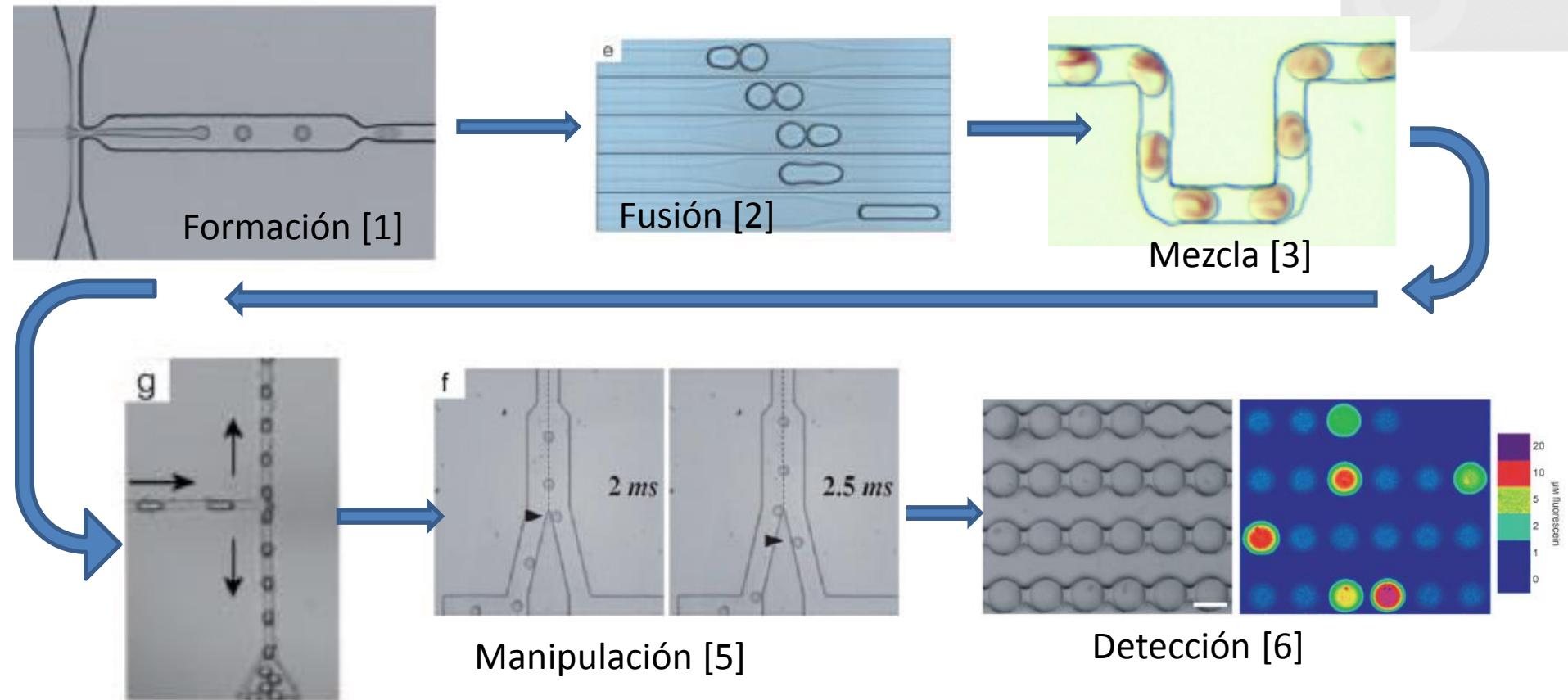


Microfluídica Digital



- En un principio ('90) sistemas monofásicos (también llamados de flujo continuo).
- Diferentes “tubos de ensayos” en diferentes compartimentos.
- “Tubos” = gotas individuales viajan por el sistema, se mezclan, reaccionan, etc en forma independiente y luego se detectan.

Diseño del dispositivo



[1] C. Holtze et al., Lab Chip 2008, 8, 1632

[2] N. Bremond, et al, Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 024501.

[3] D. R. Link, et al., Phys. Rev. Lett. 2004, 92, 054503.

[4] H. Song et al., Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 4664.

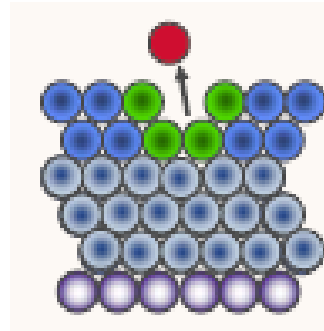
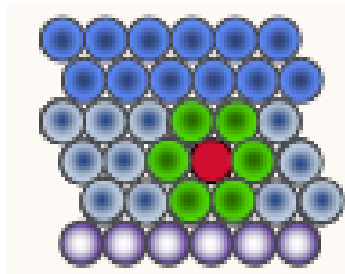
[5] K. Ahn et al., Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 024104.

[6] C. H. J. Schmitz, et al., Lab Chip 2009, 9, 44

Tensión Superficial

- Las fuerzas están desbalanceada en la superficie, produciendo un exceso de energía

Siente atracción de 6 moléculas en volumen



Siente atracción de sólo 4 moléculas en la superficie

En otras palabras

Las fuerzas atractivas están balanceadas en volumen

Las fuerzas atractivas “tiran” de la molécula hacia “adentro” en superficie

Exceso de Energía = Energía superficial

Fuerzas Intermoleculares



- Las fuerzas de interacción intermolecular incluyen:

- **Polares**

- Ión – ión
- Ión-dipolo
- Dipolo-Dipolo
- Dipolo-Dipolo inducido

Interacciones
fuertes

- **No-Polares**

- Dispersivas

Interacciones
débiles

Grupos moleculares



- **Grupos de “alta” energía**

- Polares, Puente Hidrógeno, Ionizados, grupos “hidrofílicos”

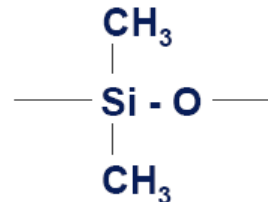
- OH hidroxilos
- NH₂ aminos
- COOH carboxilos

$$\gamma_{\text{Agua}} = 72 \text{ mN/m}$$

- **Grupos de “baja” energía**

- No polares, hidrofóbicos.

- C_nH_{2n+1} hidrocarburos
- Si-O siliconas (PDMS)
- C_nF_{2n+1} Fluorocarbonos (Tefl)



$$\gamma_{\text{Octano}} = 22 \text{ mN/m}$$

$$\gamma_{\text{Hexadecano}} = 27 \text{ mN/m}$$

$$\gamma_{\text{PDMS}} = 21 \text{ mN/m}$$

$$\gamma_{\text{Teflon}} = 18 \text{ mN/m}$$

Tensión superficial en líquidos

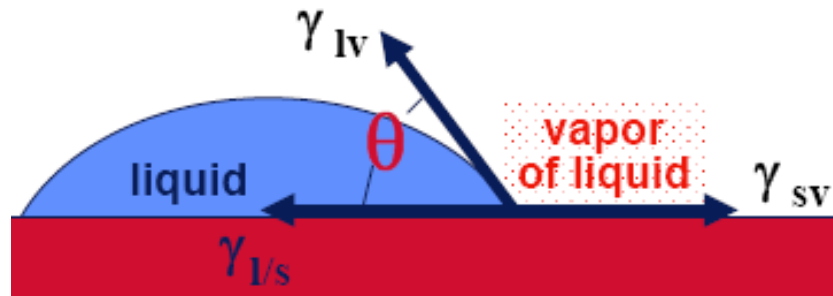
- En un líquido las moléculas se mueven , las interfases se curvan y la tensión superficial se puede medir directamente por la diferencia de presión a través de la interfase.
- **Ley de Laplace**
- $\Delta P = \gamma C$
 - = 0 en plano
 - = $2 \gamma / R$ en esfera (C=1/R1 + 1/R2)
 - = γ / R en cilindro

Energía superficial en sólidos

- En un sólido la energía superficial no se puede medir directamente.
- Cuando a un sólido le “gusta” un líquido, la energía de interacción entre ellos es muy baja.
Ej: superficie de alta energía en aire, tiene baja energía en agua y viceversa.
- Indirectamente a través del ángulo de contacto con diferentes líquidos.

Angulo de contacto

- En el punto de contacto, tres tensiones interfasiales “tiran” de cada una de las interfases intentando disminuir su área.
- En equilibrio resulta:

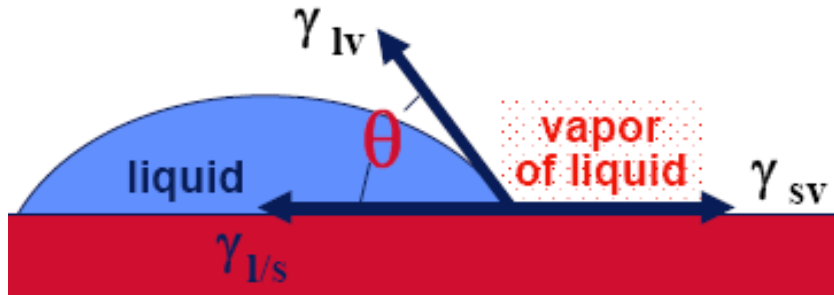


$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

Ecuación Young-Dupré

Mojado total, parcial y no mojado

- En la situación ideal: $\gamma_{ls}=0$, en ese caso $\gamma_{sv} = \gamma_{lv}$



$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad \text{Cos } \theta = 1$$

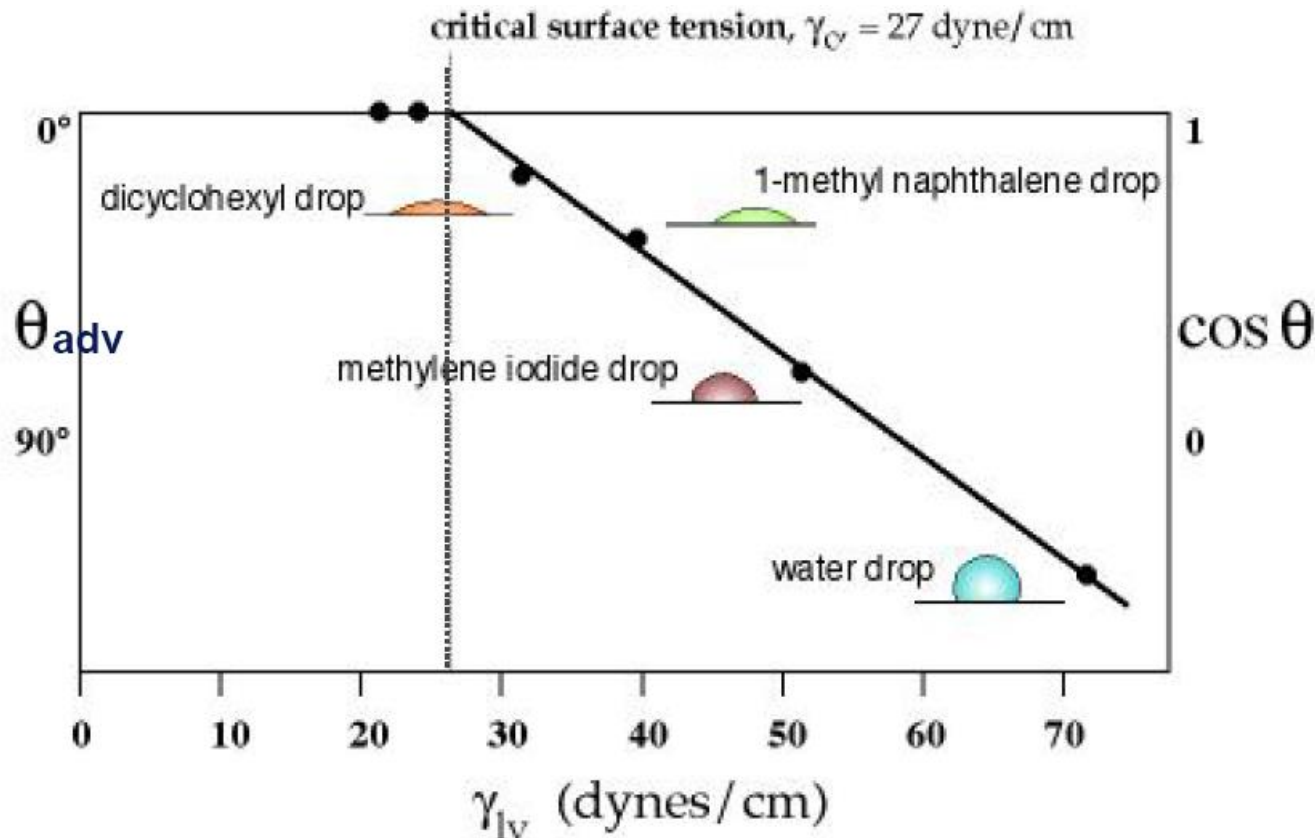
El líquido moja totalmente al sólido

Si $0 < \text{Cos } \theta < 1$, el líquido moja parcialmente al sólido

Si $0 > \text{Cos } \theta$, el líquido NO moja al sólido

Energía superficial en sólidos

- Tensión superficial crítica (Zisman, 1960).
 - Es una aproximación empírica a la energía superficial de sólidos
 - Basada en la situación ideal: $\gamma_{ls}=0$, en ese caso $\gamma_{sv} = \gamma_{lv}$



Resumen Tensión superficial



- Cuando es grande indica
 - Poca afinidad entre las fases fluidas
 - Agua/aire = 72mN/m
 - Agua/hidrocarburos=30-40 mN/m
 - Alto ángulo de contacto entre sólido/líquido
 - Agua/PDMS = 110
- Cuando es baja indica
 - Gran afinidad entre las fases fluidas
 - Agua/alcoholes=0 (se mezclan)
 - Bajo ángulo de contacto entre sólido/líquido
 - Agua/vidrio limpio = 0

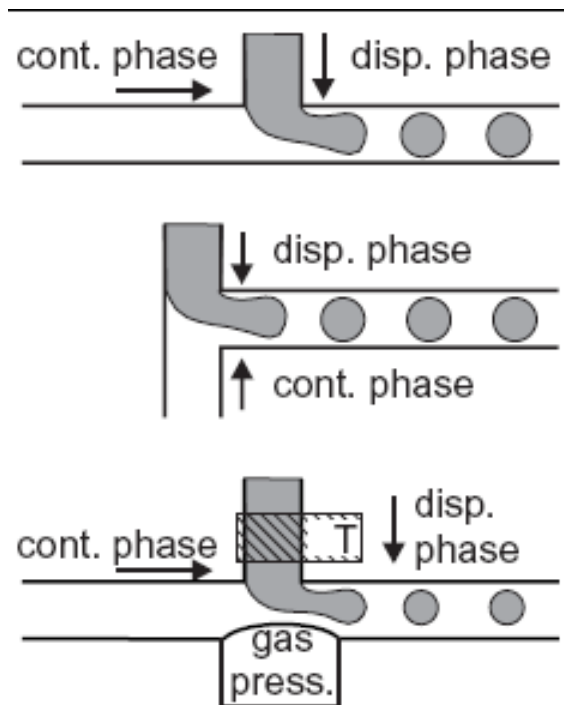
Números Adimensionales

- Bond ($Bo = \Delta\rho g L^2 / \gamma$)
 - *Compara fuerzas gravitacional e interfasial.*
 - $Bo \ll 1$
 - $L \sim 10^{-2} \text{ cm}$, $g = 10^3 \text{ cm/s}^2$, $\Delta\rho = 1$, $\gamma = 10 \text{ dyn/cm}$, $Bo \sim 10^{-2}$
- Weber ($We = \rho v^2 L / \gamma$)
 - *Compara fuerzas inercial e interfasial.*
 - *Generalmente chico (hasta 10cm/s), excepciones:*
 - *Flujo focalizado ($We \sim 10^{-1}$ y achicamos L 100 veces manteniendo caudal constante, cuánto es el nuevo We?)*
 - *Co-flujo*
- Capilar ($Ca = \mu V / \gamma$)
 - *Compara fuerzas viscosa e interfasial.*
 - *Determina formación de gotas y patrones de flujo.*

Métodos de formación de gotas: “Juntura T”

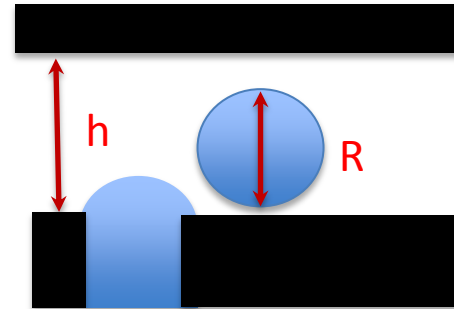
- Juntura “T”
 - Fase continua en un brazo y la discontinua en otro brazo perpendicular al primero [1].
 - Sin Tensión superficial: flujo paralelo (T sensor).
 - Tensión superficial rompe la interfase en gotas para minimizar la energía.

- Configuraciones



Juntura T

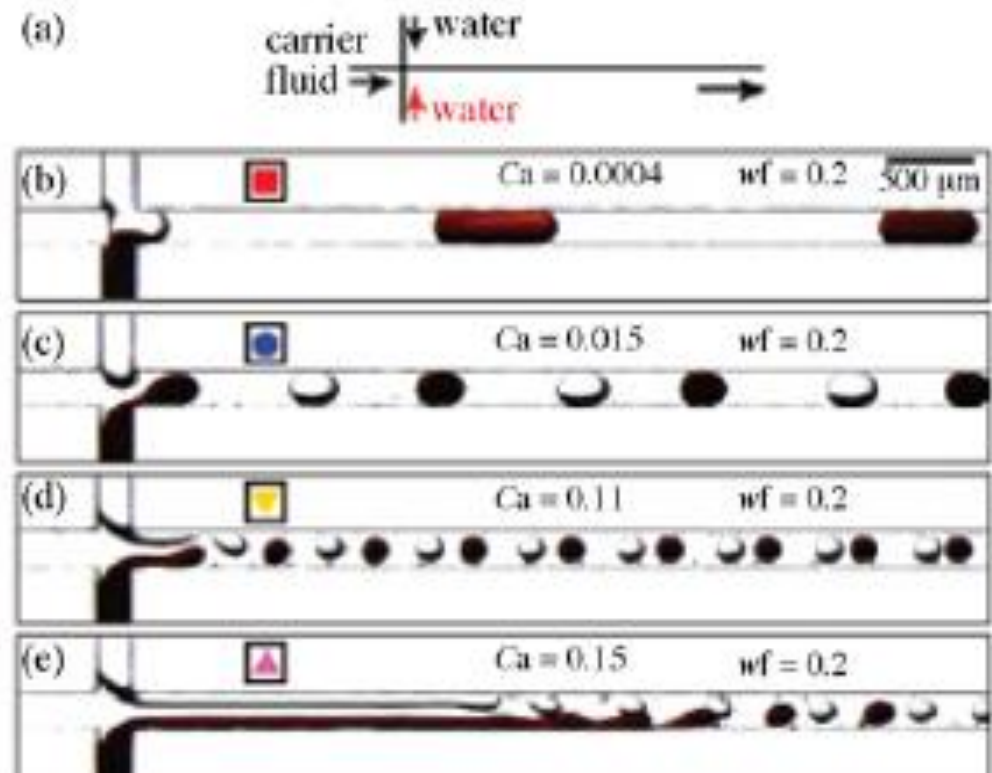
- Problema real es complicado, 3D y se describe por la aparición de inestabilidades.
- Una estimación en fase “goteo” (gota se desprende antes de bloquear el conducto, caudal de fase dispersa mucho menor a la dispersante)
- **Fuerza viscosa**
 - Extiende la interfase
 - $F_v \sim \mu U R^2/h$
- **Fuerza capilar**
 - Disminuye la interfase (la corta en gotas de radio R_g)
 - $F_c \sim \gamma R$
- **Tamaño de gota**
 - $R \sim h (\gamma/\mu U) = h/Ca$
- No explica la fase de “constricción” (squeezing): caudales similares y bajo Ca [1].



[1] Menech et al., J. Fluid Mech., 2008, 595, 141–161.

Doble Juntura T

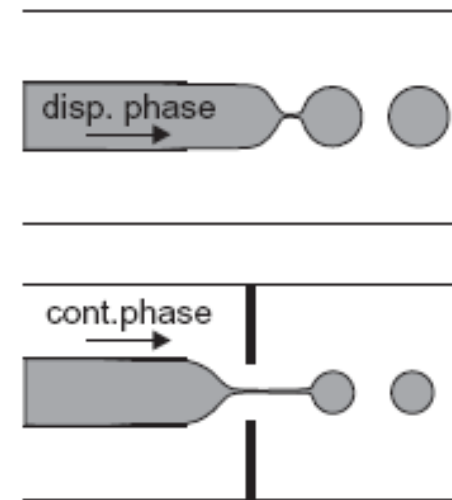
- $Ca \sim 4 \cdot 10^{-4}$
 - Gota única
- $4 \cdot 10^{-4} < Ca < 0.15$
 - Gotas alternantes
 - Disminuyen tamaño con Ca
- $Ca > 0.15$
 - Nuevo modo: flujo estratificado.



Métodos de formación de gotas: Co-Flujo y flujo focalizado



- Gotas más pequeñas.
- Se incrementa los gradientes de corte.
- Geometría más compleja.
- Se gana flexibilidad para obtener gotas de diferente tamaño.
- Se genera un largo filamento que se corta por acción de la inestabilidad Rayleigh-Plateau.



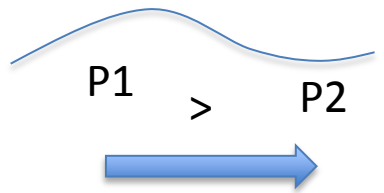
Anna et al., Appl. Phys. Lett. 82, 364 (2003)

Gañán-Calvo et al, 2001. Phys. Rev. Lett. 87:274501

Formación de gotas

- Inestabilidad de Rayleigh-Plateau

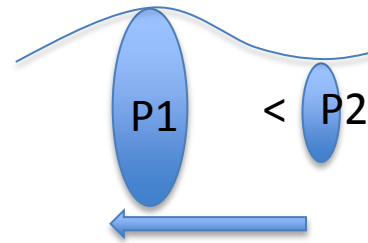
2D estable



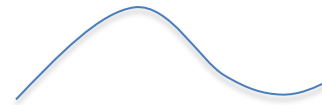
Flujo estabilizante



3D estable



Flujo des-estabilizante



Manipulación de gotas



- Pasiva (efectos hidrodinámicos)
- Activa (manipulación de campos externos)
 - Electro-reológicos
 - Dieléctricos
 - Magnéticos
 - Temperatura por laser: A través de la disminución de la tensión interfasial con la temperatura (Marangoni).

Movimiento de gotas



- $R \ll D$ (R =radio de la gota, D =dimensión del canal), la gota se mueve con el flujo.
- Gota mayor que el canal, la gota se mueve más lentamente que el flujo.
- Flujos externos producen efecto Marangoni (variación de tensión superficial con T , concentración de surfactante, etc).
 - Viajan de zona de menor a mayor tensión superficial.

Efectos hidrodinámicos: separación

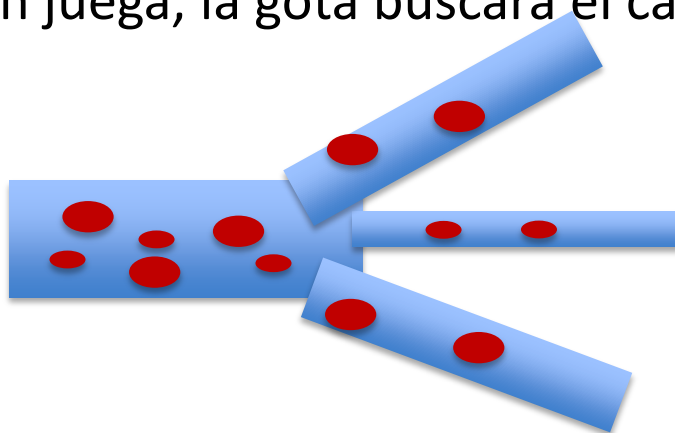
- Gota grande: Forzar una gota por un conducto pequeño requiere deformación y gasto de energía



- Gota chica: La gota busca el camino de menor resistencia y va por el conducto más grande.

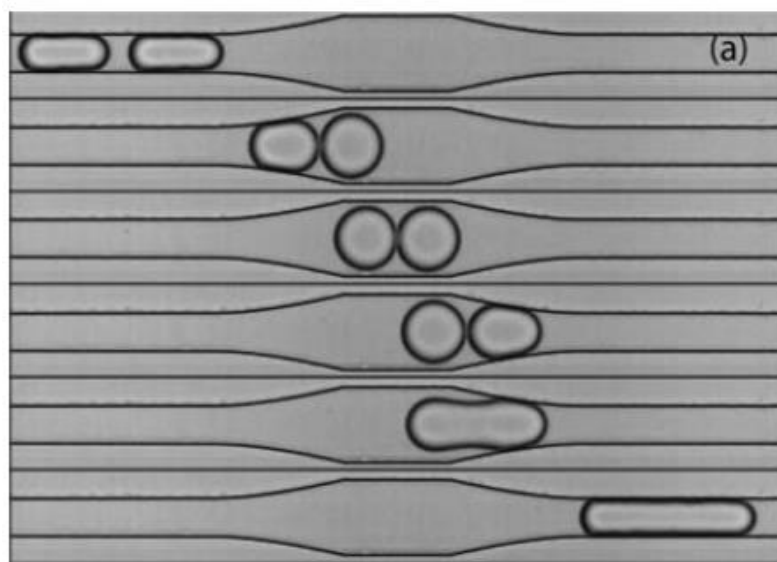


- La inercia también juega, la gota buscará el camino directo

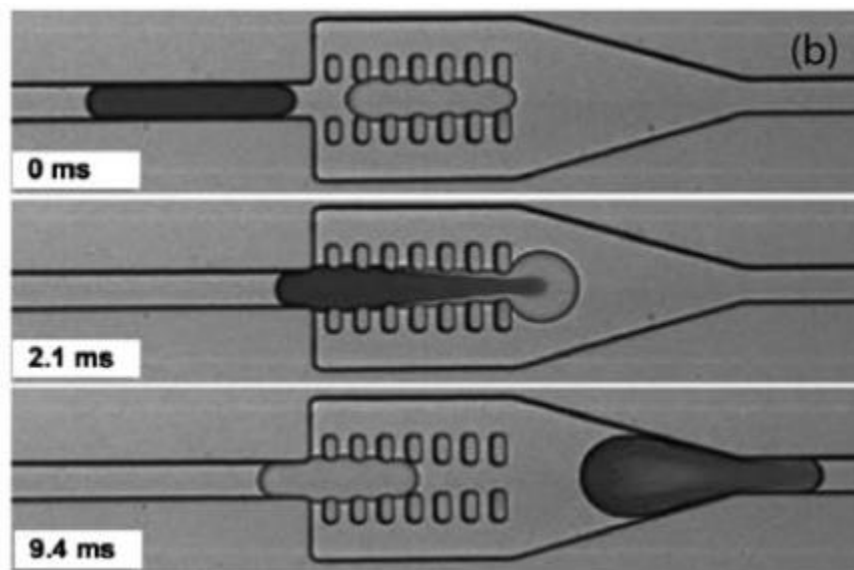


Efectos hidrodinámicos: Fusión

- Diferentes configuraciones que incrementan la resistencia en un canal produciendo el retraso de una gota y la colisión de la que viene por detrás. Proporciona suficiente tiempo para coalescencia.



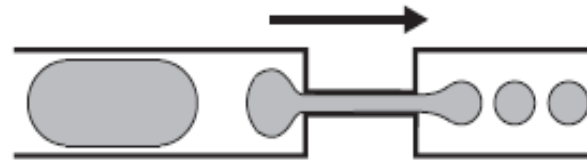
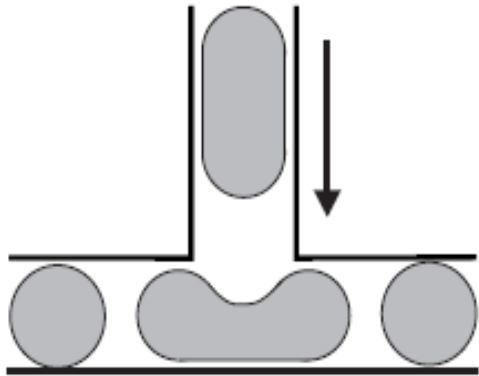
N. Bremond et al, Phys. Rev. Lett., 2008, 100(2), 024501.



X. Niu et al., Lab Chip, 2008, 8(11), 1837–1841.

Efectos hidrodinámicos: Fisión

- Otras configuraciones permiten efecto contrario



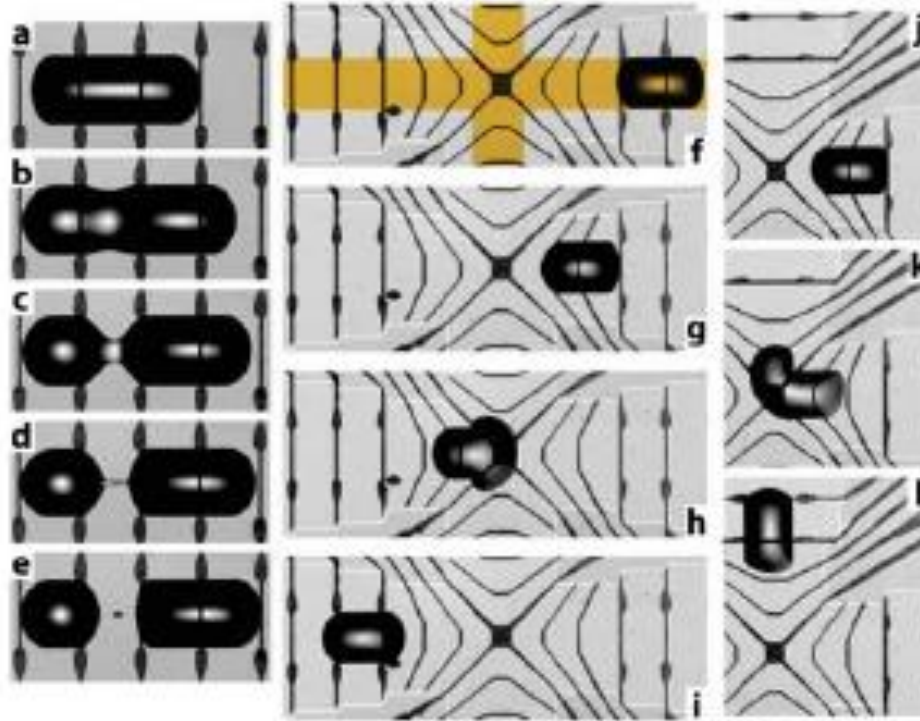
Protiere S, et al. 2010, *Europhys. Lett.*, **92** 54002

Manipulación activa (Electro-mojado)

- Reducción del ángulo de contacto de un líquido conductor usando voltaje (V).
- La energía del sistema se reduce al reducir la capacidad (y el área).
- Se emplea un dieléctrico entre electrodos para evitar electrólisis.
- Ecuación de Young-Lippmann:

$$\cos(\theta(V)) = \cos(\theta(0)) + \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2d\gamma} V^2$$

Manipulación activa (termo capilaridad)



a-e Gota de dodecano dividiéndose por termo-capilaridad. ($w = 1000\mu\text{m}$, $t_{\text{total}} = 8.5 \text{ s}$).

f-l Propulsión de una gota de dodecano ($t_{\text{total}} = 104 \text{ s}$).

J-l Gota de dodecano doblando una esquina de 90 grados ($t_{\text{total}} = 164 \text{ s}$).

(Darhuber et al. 2003b)