

Capture de particules solides par une surface en microcanal

D. MOTTIN ^{†,a,b}, F. RAZAN ^a, M.-C. JULLIEN ^b

a. Laboratoire SATIE - ENS Rennes, CNRS : UMR8029 - France

b. Institut de Physique de Rennes (IPR) - Université de Rennes 1, CNRS : UMR6251 - France

†. donatien.mottin@ens-rennes.fr

Résumé

La mesure de concentration d'un échantillon liquide, qu'il soit biologique ou chimique, est un processus courant dans de nombreux protocoles d'analyse. Des études hydrodynamiques ont permis de prédire et de quantifier le taux de capture de molécules par une surface réactive située dans un canal droit. Pourtant, de nombreuses applications nécessitent de mesurer la concentration d'objets de taille bien supérieure à celle des molécules (cellules, particules, ...). Le comportement de ces objets n'est pas décrit par les théories existantes qui se concentrent sur l'étude de molécules, donc d'objets considérés ponctuels. Dans cette étude nous cherchons à étendre les théories moléculaires à la capture de particules solides de taille finie. Une partie des résultats expérimentaux obtenus est bien prédite par la théorie moléculaire, mais d'autres donnent des taux de capture bien moindres. Or, sur de tels objets, de nombreux travaux ont montré que le fluide environnant peut exercer une force inertielle de portance qui a tendance à repousser les particules loin des murs. C'est une hypothèse possible qui permettrait d'expliquer la réduction des performances de capture.

Abstract

Concentration measurements of biological or chemical liquid samples is a common process in numerous analysis protocols. Hydrodynamics studies achieve to predict the capture rate of molecules by a reactive surface in a straight channel. However, many applications require to measure concentration of objects whose sizes are way bigger than the molecular size (cells, particles, ...). The behavior of these objects is not described by existing theories which focus on nearly punctual objects, like molecules. In this study, we try to extend molecular theories to the capture of solid particles of non-zero size. A part of our experimental results presents a very good agreement with molecular theories, but the rest of it presents capture rates way inferior to it. On such objects, numerous works proved that the surrounding fluid can exert inertial forces which tend to push particles away from the walls. This is an hypothesis that could explain such reduction of capture performances.

Mots clés : Microhydrodynamique inertielle, Portance, Lift, Particules solides browniennes, Microfluidique, Performance d'un capteur

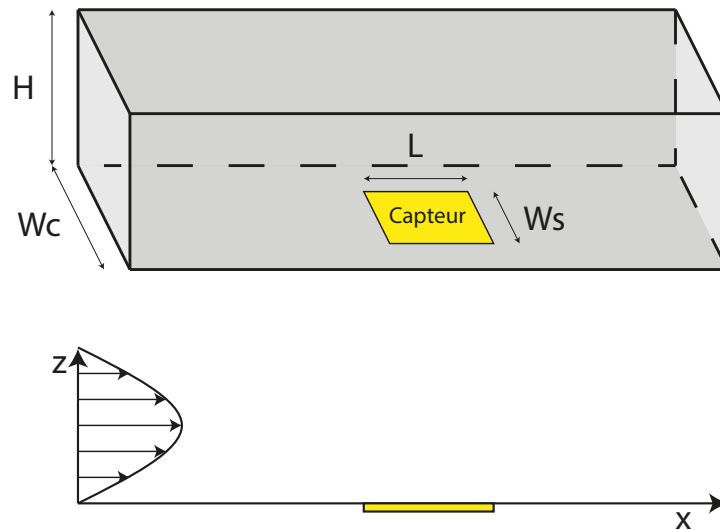


FIGURE 1 – Géométrie du système. Le fluide est poussé depuis la gauche vers la droite. Le capteur est placé au centre du plancher du canal. Figure inspirée de [4].

1 Introduction

La capture, par une surface, de particules en suspension dans un écoulement laminaire est un mécanisme important dans de nombreux contextes, depuis la compréhension de l'interaction particule-paroi dans une suspension en milieu poreux [1, 2] jusqu'à la détection de cellules cancéreuses [3]. Bien que la capture de molécules soit bien comprise, à notre connaissance aucune loi quantitative pour le taux de capture de particules solides n'a été mise en évidence. Ces objets, en plus d'être soumis à la diffusion et la convection, peuvent être soumis à des forces hydrodynamiques dues à leur taille non nulle, typiquement des forces de portance. Dans cet article, le mécanisme qui régit la capture de molécules sur une surface (capteur) sera tout d'abord rappelé. Cette théorie moléculaire sera ensuite comparée aux résultats expérimentaux obtenus avec des particules et une piste permettant d'expliquer les différences de comportement sera proposée.

2 Capture de molécules par une interface réactive

2.1 Position du problème

La capture de molécules par une interface réactive a été étudiée par différentes communautés, notamment en électrochimie. En 2008, Squires et al. [4] ont proposé une vision unifiée de ce sujet, dont les résultats principaux sont les suivants. Nous considérons, comme représenté sur la figure 1, un canal de hauteur H et de largeur $W_c \gg H$, sur le sol duquel est placé un capteur de longueur L et de largeur W_s . Dans ce canal circule un fluide de viscosité η avec un débit volumique Q , chargé en objets à capter à une concentration d'entrée c_0 et décrits par un coefficient de diffusion D . Le champ de concentration est noté $c(x, z, t)$. Nous supposons l'écoulement laminaire, ce qui donne un profil de vitesse unidirectionnel suivant x : $v_x(z) = \frac{6Q}{W_c H^3} (H - z)z$, soit une vitesse caractéristique $\frac{Q}{W_c H}$. Nous supposons de plus le capteur infiniment réactif, c'est à dire que tout objet qui touche la surface du capteur y est lié de manière instantanée et définitive, ce qui revient à poser la condition limite sur la concentration $c = 0$ à la surface du capteur. Enfin, nous négligeons également tout effet de saturation du capteur.

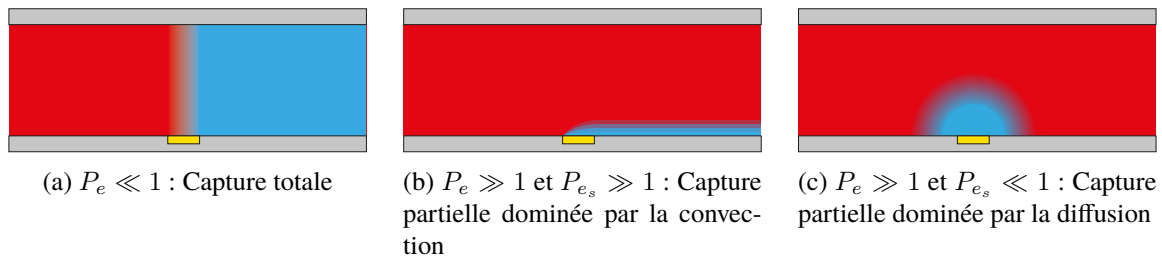


FIGURE 2 – Les trois modes de capture convecto-diffusifs de molécules. L'écoulement se fait depuis la gauche vers la droite. Le code couleur représente schématiquement la concentration de la solution en molécules. En rouge la solution est concentrée, en bleu elle est vidée de la majorité de ses molécules du fait de leur capture. Cette zone pauvre en objet est appelée zone de déplétion. Le capteur est en jaune. Figure inspirée de [4]. $P_e = \frac{QH}{DW_cL}$, $P_{e_s} = \frac{QL^2}{DW_cH^2}$.

2.2 Les 3 régimes convecto-diffusifs pour les molécules

Trois régimes de capture peuvent alors survenir (illustrés sur la figure 2).

2a. Si le fluide va "très lentement" les molécules ont le temps de diffuser sur toute la hauteur du canal durant leur trajet au dessus du capteur. Dans ce cas toutes les molécules entreront en contact avec le capteur durant leur parcours, et elles vont donc toutes s'y adsorber. C'est ce qui est appelé la situation de capture totale. Cette situation survient lorsque le temps de transport convectif d'une molécule au-dessus du capteur $\frac{LW_cH}{Q}$ devient très grand devant le temps qu'il faut à cette molécule pour diffuser sur la hauteur du canal $\frac{H^2}{D}$. Nous définissons alors le nombre de Peclet P_e qui représente le rapport entre le temps de diffusion sur la hauteur du canal et le temps de convection sur la longueur du capteur $P_e = \frac{QH}{LDW_c}$. La situation de capture totale survient lorsque $P_e \ll 1$, ce qui amène à la situation représentée en figure 2a.

2b-2c. Si le fluide va "suffisamment vite" (au sens d'un nombre de Peclet $P_e \gg 1$) la capture n'est que partielle. Une fraction des molécules n'a pas le temps de diffuser jusqu'au capteur et sort du canal, libre dans le fluide.

Soit une molécule située à une hauteur comparable à la longueur L du capteur. Le temps t_D qu'elle va mettre pour diffuser jusqu'au capteur vaut $t_D \sim L^2/D$. En comparaison, le temps t_C qu'elle va mettre pour être convectée d'une distance L vaut $t_C \sim L/v_x(z=L)$. Si $z \ll H$, la vitesse peut se linéariser en $v_x(z) \simeq \dot{\gamma}z$ où $\dot{\gamma} \sim Q/WH^2$. La molécule est donc convectée d'une distance L en un temps $t_C \sim WH^2/Q$. Nous définissons alors le nombre de Peclet proche du capteur $P_{e_s} \sim t_D/t_C \sim \frac{QL^2}{DW_cH^2}$. Deux cas de figure peuvent alors subvenir :

2b. Si $P_{e_s} \gg 1$, cela signifie que pendant que la molécule est convectée de la distance L , elle diffuse d'une distance bien inférieure à L . Nous pouvons alors considérer qu'elle ne se déplace selon x que par convection, et qu'elle diffuse selon z . La zone située directement au dessus du capteur est alors vidée de ses molécules par diffusion, comme représenté sur la figure 2b

2c. Si par contre $P_{e_s} \ll 1$, la molécule parcourt la distance L plus rapidement par diffusion que par convection. Ainsi, elle peut remonter le flux par diffusion sur la longueur du capteur. La capture de molécules devient alors quasiment indépendante de la convection et toutes les molécules situées dans le voisinage du capteur sont capturées de manière isotrope, comme représenté sur la figure 2c. La convection permet tout de même de renouveler la population de molécules et d'atteindre un état stationnaire.

2.3 Premier pas vers la capture de particules

Les particules sont des objets très gros comparés à des molécules. Elles diffusent donc beaucoup plus lentement. Par exemple, une particule de 1 μm dans l'eau diffuse de 1 μm en 1 s. Une molécule d'eau diffusera quant à elle d'une distance d'environ 5000 μm pendant une durée identique. Les ordres de grandeurs typiques des expériences réalisées avec des particules montrent que nous sommes toujours dans le cas $P_e \gg 1$ et $P_{e_s} \gg 1$, soit le cas de la figure 2b.

Nous pouvons alors résoudre le problème de convection-diffusion dans ce cas de figure en négligeant la diffusion selon x . Nous définissons alors J , le nombre d'objets capturés par la surface par seconde :

$$J = \int_x \int_y D \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=0} dx dy \quad (1)$$

En adaptant le calcul de [5, 6], pour des molécules, nous pouvons montrer que :

$$J = 1.4674 c_0 W_s D P_{e_s}^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

Dans la suite de l'article, nous adimensionnerons J par $c_0 W_s D$ (homogène à un flux de capture) en définissant $F = J/c_0 W_s D$. Ainsi, théoriquement, des molécules de taille nulle possédant le même coefficient de diffusion que les particules considérées sont captées avec un flux de capture adimensionné égal à :

$$F_0 = 1.4674 P_{e_s}^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

3 Expérience avec des particules

Nous avons réalisé des expériences de capture de particules solides en microcanal et suivi le nombre de particules adsorbées sur une surface captatrice au cours du temps.

3.1 Conditions expérimentales

La surface du capteur est réalisée par dépôts de métaux par pulvérisation cathodique de titane puis d'or sur une lame de verre, couplé à un procédé de lift-off.

Nous utilisons une solution de particules de polystyrène (micromod Partikeltechnologie GmbH), de densité 1.03, avec une surface recouverte de fonctions COOH, qui se déprotonent dans l'eau à pH neutre en COO⁻. Nous traitons ensuite la surface d'or avec une solution de PolyÉthylèneImine (PEI) qui s'auto-assemble en surface de l'or et qui exhibe des charges +. Une forte adhérence électrostatique entre les particules chargées négativement et la surface chargée positivement est alors assurée lors du contact. Les interactions électrostatiques à longue portée peuvent être écartées en ajoutant 10^{-2} M de NaCl dans la solution. Dans ces conditions, deux surfaces interagissent électriquement entre elles si elles sont séparées de moins de 3 nm [7].

Nous réalisons le canal microfluidique par soft-lithography et moulage PDMS. Le canal est ensuite fermé par la lame de verre recouverte de la surface d'or fonctionnalisée. L'étanchéité est réalisée par une pression mécanique. Nous injectons ensuite les solutions via un pousse seringue (Harvard Apparatus PHD 2000 Infusion).

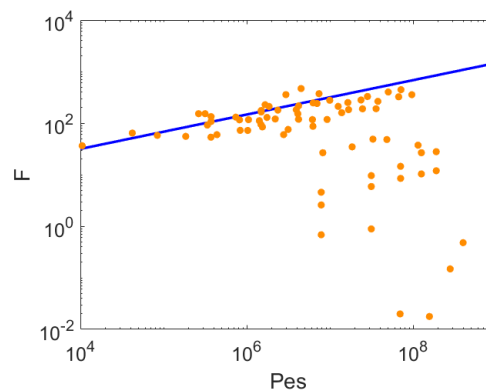


FIGURE 3 – Taux de capture adimensionné $F = J/(c_0 W_s D)$ en fonction du nombre de Peclet P_{e_s} à proximité du capteur. Les ronds représentent les points expérimentaux obtenus avec des particules et la droite représente la théorie obtenue avec des molécules. Une partie des points s’alignent sur la droite de la théorie pré-existante tandis que le reste semble indiquer un taux de capture plus faible que ce que prévoit la théorie moléculaire.

Nous observons la zone d’or via un microscope droit en réflexion. La lumière qui rencontre l’or est réfléchiée dans la caméra du microscope, contrairement à la lumière qui arrive sur les particules, qui apparaissent ainsi noires sur l’image. Les images sont ensuite traitées avec ImageJ.

3.2 Résultats

La représentation du flux de collecte adimensionné F en fonction du P_{e_s} (cf figure 3) montre qu’une partie des points expérimentaux s’aligne parfaitement sur la droite de la théorie moléculaire alors que les autres points indiquent des flux de capture expérimentaux bien inférieurs à la théorie. Les points qui divergent semblent être issus des expériences avec les débits les plus élevés.

4 Proposition d’explication : forces de portance

Segré et Silberberg [8, 9] ont montré expérimentalement que des particules solides dans un écoulement de Poiseuille (dans un tube de section rectangulaire ou ronde) ont tendance à s’accumuler à des positions préférentielles loin des bords et du centre. Ce phénomène a été grandement étudié par la suite [10] et a été expliqué par des forces de portance qui poussent les particules loin du centre du canal et des murs. Les forces de portances apparaissent lorsque la linéarité de l’équation de Stokes est brisée [10]. Un écoulement chargé en particules adopte un comportement non-linéaire lorsque les particules sont déformables [11], lorsque les particules sont suffisamment concentrées pour interagir entre elles [12] ou lorsque le terme inertiel de Navier-Stokes n’est plus négligé. Ce dernier cas de figure a été théorisé par Schonberg et Hinch [13]. Il est possible de comprendre brièvement l’origine inertielle de cette force avec le schéma de la figure 4. Soit une particule dans un profil de Poiseuille. Dans le référentiel de la particule, la vitesse absolue du fluide autour de la particule est plus faible proche du centre du canal que près des bords. Ainsi, en utilisant le théorème de Bernoulli (pour rendre compte de l’inertie du fluide) la pression ressentie par la particule est différente en dessous et au dessus d’elle. Cette différence de pression génère une force qui a tendance à pousser la particule loin du centre du canal. A contrario, quand la particule se rapproche d’une paroi, les lignes de courant qui contournent la sphère du côté du mur sont de plus en plus rapprochées, ce qui a tendance à générer une surpression. Il faut donc prendre en

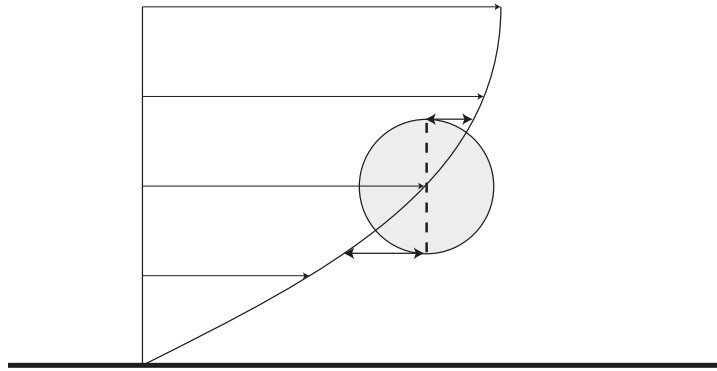


FIGURE 4 – Explication de l’origine de la force de portance inertielle dans un profil de Poiseuille. Dans le référentiel de la particule, le fluide va plus vite du côté des parois que du côté du centre. La particule subit donc une pression plus importante au centre que sur les parois, ce qui pousse la particule loin du centre. Figure inspirée de [10].

compte une force supplémentaire qui pousse la sphère loin des murs [14]. Selon [13], ces deux forces, de sens opposés, s’annulent à une distance d’environ $0.18H$. Les particules vont donc s’accumuler à deux points de stagnation ($z = 0.18H$ et $z = 0.82H$). [8, 9, 13]. Ainsi la quantité de particules proches du sol et du plafond du canal, et donc proches du capteur, va être notablement réduite, ce qui pourrait expliquer la chute du taux de capture observée précédemment.

Bien que fortement documentées, les forces de lift ont rarement été étudiées dans ce contexte. Nous travaillons actuellement à la conception d’un modèle qui permettrait de confirmer cette théorie.

5 Conclusion

Dans cette étude, il a été montré que la théorie moléculaire semble toujours partiellement pertinente dans le cas de la capture de particules. Cependant, des phénomènes supplémentaires semblent devoir être pris en compte afin d’expliquer des mesures de taux de capture parfois bien plus faibles que ceux prévus par cette théorie. L’hypothèse actuelle s’oriente vers la présence de forces hydrodynamiques de portance repoussant les particules loin du capteur. Un modèle prenant en compte ces effets est en cours d’élaboration.

Références

- [1] P. R. Johnson, M. Elimelech, Dynamics of Colloid Deposition in Porous Media : Blocking Based on Random Sequential Adsorption, *Langmuir*, 1995, 11(3)(1995) 801–812
- [2] S. A. Bradford, J. Simunek, M. Bettahar, M. van Genuchten, S. R. Yates, Modeling Colloid Attachment, Straining, and Exclusion in Saturated Porous Media, *Environmental Science & Technology*, 37(10) (2003) 2242-2250
- [3] Nanoroughened Surfaces for Efficient Capture of Circulating Tumor Cells without Using Capture Antibodies, W. Chen, S. Weng, F. Zhang, S. Allen, X. Li, L. Bao, R. H. W. Lam, J. A. Macoska, S. D. Merajver, J. Fu, *ACS Nano*, 7(1) (2013) 566–575
- [4] T. Squires, M. Robert, M. Scott, Making it stick : convection, reaction and diffusion in surface-based biosensors, *Nature Biotechnology*, 26(4) (2008) 417-426

-
- [5] P. R. Unwin, R. G. Compton, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Chapter 6 : The Use of Channel Electrodes in the Investigation of Interfacial Reaction Mechanisms, 26 (1989) 173-296
- [6] V. G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, (1962) 112-116
- [7] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Boston : Academic Press (1992)
- [8] G. Segré, A. Silberberg, Behaviour of macroscopic rigid spheres in Poiseuille flow Part 1. Determination of local concentration by statistical analysis of particle passages through crossed light beams, *Journal of FLuid Mechanics*, 14(1) (1962) 115-135
- [9] G. Segré, A. Silberberg, Behaviour of macroscopic rigid spheres in Poiseuille flow Part 2. Experimental results and interpretation *Journal of FLuid Mechanics*, 14(1) (1962) 136-157
- [10] Jp. Matas, Jf. Morris, E. Guazzelli, Lateral Forces on a Sphere, *Oil and gas science and technology*, 59(1) 59-70
- [11] S. D. Hudson, Wall migration and shear-induced diffusion of fluid droplets in emulsions, *Physics of Fluids*, 15(1106) (2003)
- [12] R. J. Phillips, R. C. Armstrong, R. A. Brown, A constitutive equation for concentrated suspensions that accounts for shear-induced particle migration, *Physics of Fluids*, 4(30) (1992)
- [13] J. A. Schonberg, E. J. Hinch, Inertial migration of a sphere in Poiseuille flow, *Journal of Fluid Mechanics*, 203 (1989) 517-524
- [14] S. Yahiaoui, F. Feuillebois, Lift on a sphere moving near a wall in a parabolic flow, *Journal of Fluid Mechanics*, 662 (2010) 447-474