



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Scienze MM.FF.NN.

Corso di laurea in Fisica

Dipartimento di Fisica e Astronomia

Caratterizzazione microfluidica di un generatore di gocce a T-junction integrato in niobato di litio

Tesi di laurea

Riccardo Zamboni

Matricola

1030527

Relatore

Prof.ssa Cinzia Sada

Correlatore

Dr. Bettella Giacomo

A.A. 2013-2014

Alla mia famiglia

La microfluidica si sta sempre più affermando come campo di ricerca interdisciplinare, grazie all'ampio potenziale di utilizzo delle tecnologie microfluidiche in campi come la medicina, la chimica, la biologia, le scienze ambientali. La possibilità di integrazione di sistemi per il controllo dei flussi e la loro analisi sarebbe quindi strategica. La ricerca, in questo senso, è indirizzata verso lo studio di nuovi materiali da applicare alla microfluidica, con proprietà specifiche che permettano di diversificare le applicazioni dei dispositivi. Ad esempio il niobato di litio si prospetta essere uno di questi, viste le sue molteplici proprietà ottiche ed elettroottiche, ad oggi però non risulta ancora pubblicato alcun risultato sull'utilizzo del niobato come unico substrato su cui integrare stadi microfluidici e ottici contemporaneamente.

Il presente lavoro di tesi si inserisce in un progetto di ricerca più ampio, che mira proprio a realizzare un prototipo di dispositivo optofluidico completamente integrato in niobato. Tale dispositivo comprenderà uno stadio di generazione delle gocce, ciascuna agente come microreattore, una giunzione optofluidica in cui la singola goccia sarà interrogata tramite una sonda ottica (luminescenza, Raman o assorbimento IR/VIS) in guida d'onda ed uno stadio di analisi spettrale realizzato tramite reticoli olografici. In figura 1 si mostra uno schema del dispositivo. Lo stadio di generazione delle gocce (evidenziato in blu in figura) è la parte di cui ci si occupa in questa tesi. L'obiettivo posto è quello di fabbricare e caratterizzare un chip microfluidico su un substrato in niobato di litio, sul quale ad oggi non sono ancora noti lavori di tale genere. In particolare ci si è proposti di realizzare dei microcanali sul niobato di litio delle dimensioni tipiche per le applicazioni microfluidiche in una configurazione a T-junction, per poi sfruttare l'interazione di 2 liquidi immiscibili per poter formare delle

gocce. La laser ablation è la tecnica utilizzata per incidere i canali, i quali sono stati trattati con varie metodologie per completare il dispositivo. Il sistema è stato poi caratterizzato, per assicurarsi che garantisca una generazione uniforme nelle dimensioni e nelle frequenze delle gocce.

Quindi gli scopi di questo lavoro di tesi sono, quindi, quelli di fornire un metodo valido per realizzare un dispositivo di questo tipo su niobato di litio, di caratterizzare le sue prestazioni dal punto di vista microfluidico, e infine di confrontare queste prestazioni con i modelli teorici microfluidici odierni.

In quest'ottica la tesi è suddivisa in 3 parti:

- nel primo Capitolo si descrivono le tecniche e le metodologie utilizzate per la fabbricazione del dispositivo microfluidico,
- nel secondo Capitolo l'apparato e gli strumenti adoperati per produrre e misurare le gocce,
- nel terzo ed ultimo Capitolo sono presentati l'analisi, il confronto con la letteratura e i risultati ottenuti.

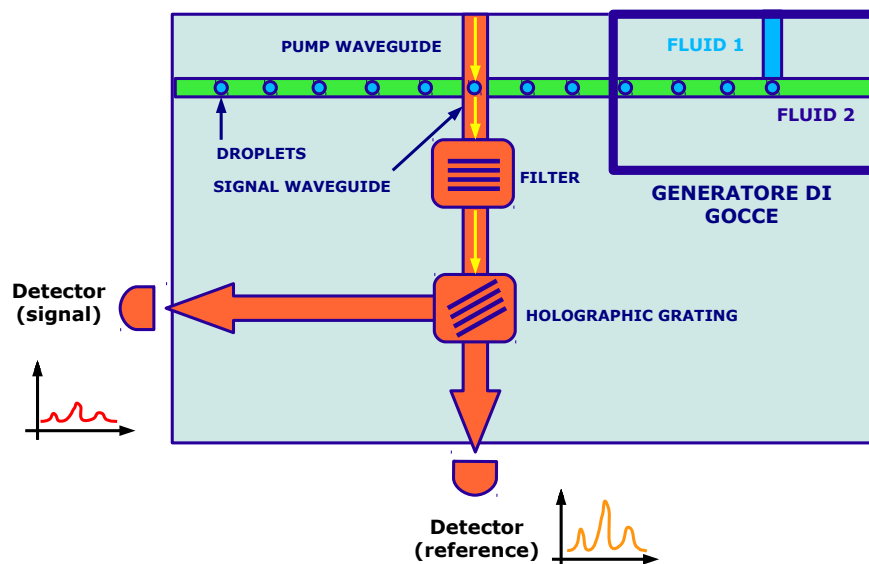


Figura 1: Schema del prototipo del dispositivo integrato microfluidico. In arancione è rappresentato lo stadio ottico e in blu è cerchiato lo stadio microfluidico.

Indice	iv
1 Fabbricazione T-junction in niobato di litio	1
1.1 Il niobato di litio	2
1.2 T-junction e generatori di gocce in microfluidica	5
1.3 Laser Ablation	10
1.4 Caratterizzazione geometrica	12
1.5 Integrazione con PDMS	14
1.6 Funzionalizzazione dei canali microfluidici	16
2 Apparato sperimentale e procedura di misurazione	19
2.1 Liquidi adoperati	20
2.2 Apparato Sperimentale	20
2.3 Software di analisi videografica	21
3 Presentazione e discussione dei risultati	27
3.1 Caratterizzazione microfluidica	28
3.2 Modello teorico	32
3.3 Elaborazione e presentazione dei risultati	35
Conclusioni	43
Bibliografia	45

Fabbricazione T-junction in niobato di litio

In questo primo capitolo si espone come si è realizzato una T-junction a partire da un campione in LiNbO_3 . In 1.1 si è descritto brevemente il materiale e le sue proprietà. Dopodiché nella sezione successiva (1.2) è presente un rapido excursus sui metodi di generazione gocce più utilizzati e un elenco dei parametri fondamentali che caratterizzano le T-junction. Nelle sezioni successive, invece si espone il metodo di fabbricazione con la seguente divisione:

- incisione della T-junction sul campione di LiNbO_3 (1.3),
- caratterizzazione geometrica dei canali (1.4),
- integrazione di uno strato polimerico necessario alla chiusura dei canali (1.5),
- aumento di idrofobia delle superfici degli stessi (1.6).

1.1 Il niobato di litio

Composizione chimica e struttura cristallina

Il niobato di litio, LiNbO_3 , è un cristallo sintetico con un energy gap di 4eV e si presenta come un materiale incolore e resistente agli attacchi chimici. Questo materiale può essere cresciuto da solidificazione controllata in forma cristallina tramite la tecnica Czochralski. Il LiNbO_3 fa parte del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ insieme a Li_3NbO_4 , $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$ e LiNb_3O_8 . La concentrazione di Li_2O nel LiNbO_3 può variare tra il 44.5 mol% e il 50.5 mol%. Usualmente il materiale viene cresciuto con dei valori di frazioni molari di Li_2O pari a 48.6 mol% e di Nb_2O_5 prossima a 51.4 mol%, configurazione definita congruente. Questa permette al materiale di mantenersi uniforme (per quanto riguarda le due frazioni molari) tra la fase liquida e la fase solida, durante la fase di crescita del cristallo. La composizione sopra citata corrisponde ad una struttura Li-deficiente che si differenzia da quella stechiometrica (in cui il rapporto tra le concentrazioni di Li_2O e Nb_2O_5 è pari a 1). In particolare in questo lavoro di tesi si è utilizzato del niobato commerciale da wafer forniti dalla Crystal Technology, per i quali si ha una concentrazione di $48.38\% \pm 0.01$ mol% di Li_2O e di $51.62\% \pm 0.01$ mol% di Nb_2O_5 [1].

Il niobato si comporta come un materiale ferroelettrico a temperatura inferiore di quella di Curie ($T_C \sim 1160^\circ\text{C}$), mentre a temperature superiori esibisce un comportamento paraelettrico. Per quanto riguarda la struttura cristallina il cristallo presenta una triplice simmetria di rotazione rispetto all'asse cristallografico $\hat{c}$, e simmetria di riflessione speculare rispetto a tre piani passanti per tale asse ($\hat{c}$) e formanti tra loro angoli di 60° . Il niobato appartiene quindi al gruppo romboedrico spaziale $R3c$ e al gruppo puntuale $3m$. Le possibili scelte della cella unitaria e degli assi di riferimento sono tre: la cella romboedrica, la cella esagonale e la cella ortoesagonale. Il sistema più comunemente usato, rispetto al quale sono espressi i tensori rappresentanti la maggior parte delle proprietà fisiche, è quello riferito cella unitaria ortoesagonale. Questa è descritta mediante l'utilizzo di un sistema di riferimento, in cui il vettore di base $\hat{z}$ costituisce l'asse ottico del sistema e corrisponde all'asse straordinario. Gli assi ordinari sono rappresentati dai vettori $\hat{x}$ e $\hat{y}$. In figura 1.1 è mostrata un'immagine degli assi delle cella ortoesagonale. La struttura base della cella è composta da sei piani di ossigeno equidistanti e distribuiti lungo l'asse $\hat{z}$. Ogni piano contiene tre atomi di ossigeno vertici di triangoli, per ogni cella. Questi 6 triangoli, uno per ogni piano, non hanno i vertici allineati, bensì ruotati tra loro. Inoltre i triangoli adiacenti al niobio e al litio hanno dimensioni diverse, dovute proprio alle differenti caratteristiche dei due elementi. Questa differenza comporta che il sistema di ossigeni formi un reticolo esagonale ad impacchettamento stretto distorto. I

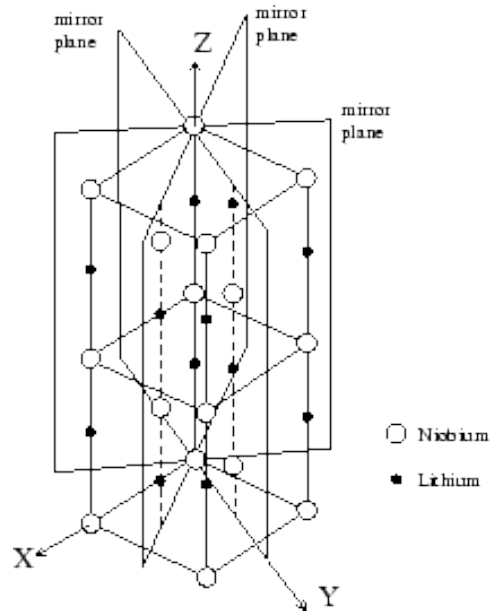


Figura 1.1: Schema di struttura di LiNbO_3 con indicati i piani di simmetria e il sistema di riferimento della cella ortoesagonale.

siti interstiziali degli ottaedri di ossigeno sono per un terzo riempiti con atomi di niobio, per un altro di litio, e infine per un terzo sono vuoti. Il riempimento degli ottaedri segue così la sequenza Nb-Li-V (dove V indica un ottaedro vuoto), la quale individua convenzionalmente l'asse principale del cristallo $\hat{c}$. In figura 1.2 si illustra la suddivisione tra i piani e le loro forme. In fase paraelettrica gli atomi di niobio si collocano equidistanti da due piani limitrofi di

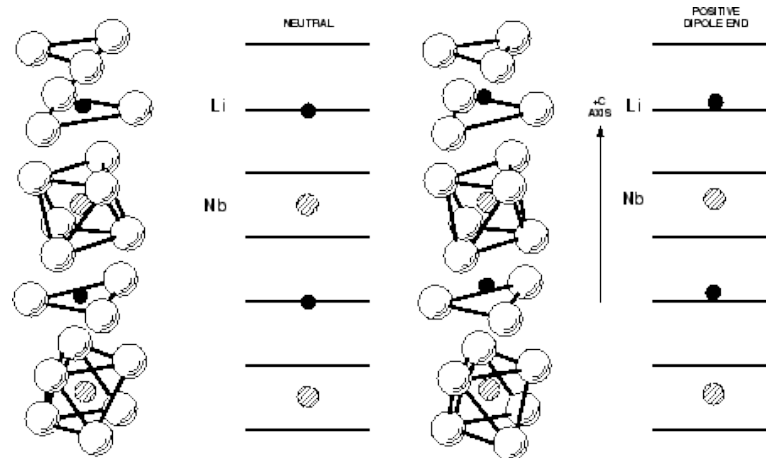


Figura 1.2: Schema della cella unitaria ortoesagonale, in cui è messa in evidenza la disposizione dei cationi di litio e niobio rispetto ai piani di ossigeni. La figura a destra è riferita a LiNbO_3 in fase ferroelettrica, mentre a sinistra in fase paraelettrica.

ossigeno, mentre gli atomi di litio rimangono paralleli ai loro rispettivi piani (più precisamente hanno uguale probabilità di trovarsi al di sopra o al di sotto degli strati di ossigeno). Mentre

in fase ferroelettrica si ha uno spostamento degli atomi di litio e di niobio dalle posizioni reticolari di simmetria. Ogni cella elementare viene così ad avere un momento di dipolo elettrico lungo l'asse $\hat{c}$ (a 20 °C Polarizzazione spontanea pari a 0.71 C m^{-2} [1]).

Proprietà del materiale

Il niobato di litio presenta numerose proprietà fisiche di rilievo: è un materiale piroelettrico e piezoelettrico, ovvero si ha un movimento di cariche elettriche nelle zone rispettivamente sottoposte a gradiente di temperatura o a pressione. Queste proprietà sono importanti anche per riconoscere gli assi $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$, di cui si è discusso in precedenza. Gli assi $\hat{z}$ e $\hat{y}$ devono giacere in uno dei piani di riflessione speculare ed, essendo direzioni piezoelettriche, il loro verso positivo è orientato verso la superficie carica negativamente, nel momento in cui il materiale sia sottoposto ad una compressione. Inoltre l'asse $\hat{z}$ è piroelettrico e la direzione positiva è orientata verso la superficie che si carica positivamente, nel momento in cui si sta raffreddando il materiale.

Il materiale in questione è anche dotato di elevate proprietà elettroottiche e ottiche non lineari, si presenta come anisotropo, uniassico e trasparente nell'intervallo spettrale compreso tra $0.35 \mu\text{m}$ e $5 \mu\text{m}$. Il niobato presenta birifrangenza negativa, infatti è caratterizzato da due diversi indici di rifrazione, uno ordinario, lungo gli assi $\hat{x}$ e $\hat{y}$ del cristallo, e uno straordinario, lungo l'asse $\hat{z}$. Per questi indici è stata osservata una dipendenza dalla temperatura ma soprattutto dalla presenza di droganti. In particolare l'indice di rifrazione straordinario risulta maggiormente influenzato da queste condizioni. La possibilità di drogaggio, facilitata da una struttura con vacanze, è un'altra caratteristica fondamentale del LiNbO_3 , grazie alla quale è possibile agire sulle numerose proprietà del materiale.

In conclusione un'ultima proprietà molto importante del materiale da citare è l'effetto fotoirifattivo, che consiste in una variazione dell'indice di rifrazione del materiale quando viene sottoposto ad una illuminazione non omogenea con luce visibile. Tale effetto rende il niobato di litio un materiale ben noto nell'ambito dell'ottica integrata, dove viene utilizzato per la creazione di reticoli olografici, filtri interferenziali e dispositivi per la manipolazione di particelle [2].

LiNbO₃ in optofluidica

Le molteplici proprietà del niobato di litio rendono tale materiale un ottimo candidato per applicazioni optofluidiche, nelle quali diverse componenti ottiche (come guide e filtri di luce) vengono combinate con le potenzialità offerte dalla microfluidica. A tutt'oggi non esistono dispositivi microfluidici realizzati in niobato di litio e questo lavoro di tesi ha come obiettivo lo studio e la realizzazione per la prima volta di un circuito microfluidico in tale materiale. Nello specifico si è deciso di creare su un substrato di LiNbO₃ un dispositivo microfluidico con giunzione a T (T-junction) per la formazione di gocce. Nella prossima sezione si procede rapidamente a descrivere alcune metodologie microfluidiche per la formazione di gocce, ricavando così le motivazioni che hanno spinto alla scelta della T-junction. Infine si affronta un rapido excursus sulle grandezze caratteristiche e proprietà di questa metodologia microfluidica di produzione delle gocce, con particolare attenzione nel distinguere i valori utilizzati tipicamente in campo microfluidico, da quelli per la T-junction in LiNbO₃.

1.2 T-junction e generatori di gocce in microfluidica

La formazione delle gocce nei dispositivi microfluidici si basa sul controllo di flussi indipendenti di 2 liquidi immiscibili. Si denota come fase continua, il liquido in cui sono formate le gocce e come fase dispersa quello di cui le gocce sono formate. Le due fasi vengono fatte interagire attraverso dei micro-canali per generare gocce tramite varie metodologie, divisibili in due categorie: attive e passive. La differenza tra i due metodi è sostanzialmente la presenza o meno di parti mobili o qualche attivazione esterna. Considerato l'ordine di grandezza delle dimensioni in cui si lavora in microfluidica, i generatori passivi sono molto meno complessi e delicati di quelli attivi, per questo motivo sono anche quelli più utilizzati. Ciò che differenzia i vari generatori passivi è la geometria con cui i due canali vengono collegati, in modo da avere un'interazione tra i 2 liquidi. Si riportano in figura 1.3 alcuni degli esempi di geometrie di generatori passivi microfluidici di gocce più frequentemente adoperate: in sezione (a) è raffigurata la geometria di Co-flow streams, che consiste nello scorrimento parallelo tra i due liquidi; la tecnica del Flow focusing è mostrata in sezione (b), si basa sulla formazione di gocce tramite il passaggio dei fluidi attraverso una strozzatura; in sezione (c), infine, è rappresentata la configurazione di T-junction, che consiste nell'avere una giunzione a T tra i canali delle 2 fasi.

Inoltre nella figura 1.3 sono presentati 3 esempi di regimi di lavoro dripping, jetting e co-flow (rispettivamente da destra verso sinistra in figura) dei 3 sistemi di generazione gocce

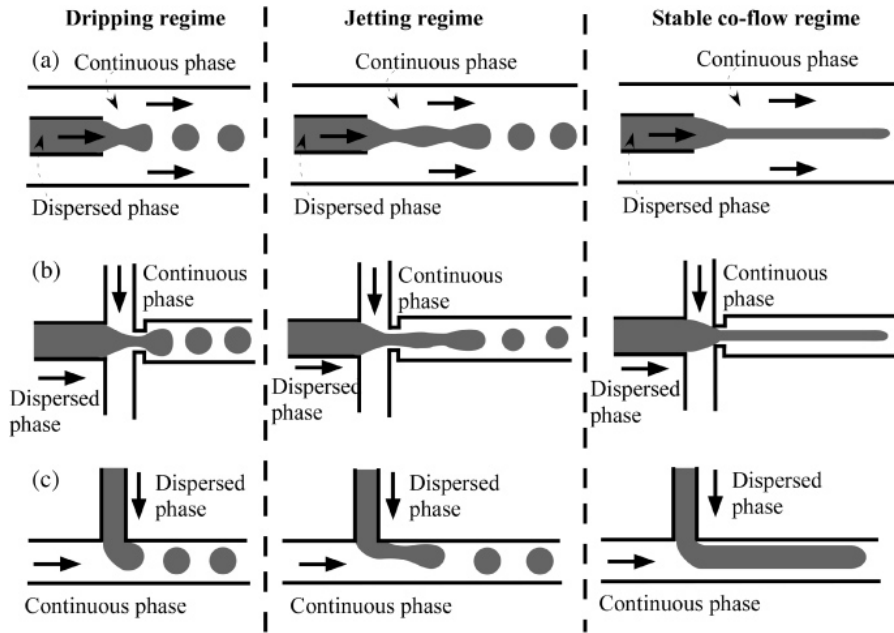


Figura 1.3: Schema in cui vengono raffigurati i metodi di generazione di gocce passivi: (a) Co-flow streams, (b) Flow focusing, (c) T-junction. In sequenza orizzontale si distinguono i regimi: a destra è presente il regime di dripping, in centro quello di jetting e a sinistra quello di co-flow.

suddetti. Il primo consiste nella generazione di gocce in una zona vicina all'incontro tra i canali delle due fasi, nel secondo invece si ha il distacco della goccia da una coda di liquido della fase dispersa uscente dal canale della stessa, e infine il terzo consiste nel flusso parallelo dei 2 liquidi senza la produzione di gocce. La presenza di uno dei tre regimi è dovuta a molteplici parametri (ad esempio la geometria dei canali, le proprietà fisiche dei liquidi), una trattazione completa dell'argomento è presente in [3]. Un quarto regime si riscontra solo nel caso della T-junction, lo squeezing. Il regime è caratterizzato dalla dimensione delle gocce, formate nella giunzione a T, paragonabile alla grandezza del canale di uscita. Nello specifico si parla di regime di squeezing, quando non è presente liquido della fase dispersa tra la goccia e la superficie laterale del canale, salvo un sottilissimo film (un esempio è mostrato in figura 1.4 nella sezione in basso).

La geometria realizzata per il dispositivo microfluidico in LiNbO_3 in questo lavoro di tesi, è quella della giunzione a T (T-junction). Le motivazioni di questa scelta sono la semplicità della geometria, tale da renderla realizzabile su un campione di LiNbO_3 e l'ampia letteratura a disposizione su tale metodo con cui confrontare i risultati sperimentali. Si elencano, quindi, le grandezze e i valori importanti per la T-junction, per una caratterizzazione più generale della gran parte dei metodi microfluidici di generazione e manipolazione di gocce si rimanda a [4].

In letteratura, nella maggior parte dei casi, i dispositivi microfluidici a T-junction vengono realizzati con canali di sezione rettangolare e di uguale profondità. I parametri geometrici importanti che caratterizzano la produzione di gocce in una T-junction con micro-canali di sezione rettangolare sono: la profondità h , e le larghezze w_C e w_D dei canali (dove i pedici D e C sono riferiti rispettivamente al liquido di fase dispersa e continua). Infatti il rapporto tra le due larghezze $x = \frac{w_C}{w_D}$ caratterizza la presenza del regime di squeezing o meno, il caso in cui $x \rightarrow 1$ è la condizione più favorevole per ottenere il regime di squeezing (si veda sezione 1.4 a pagina 12 per la misura delle grandezze qui elencate della T-junction realizzata in LiNbO_3). In figura 1.4 si riporta uno schema grafico per semplificare la comprensione delle grandezze appena descritte.

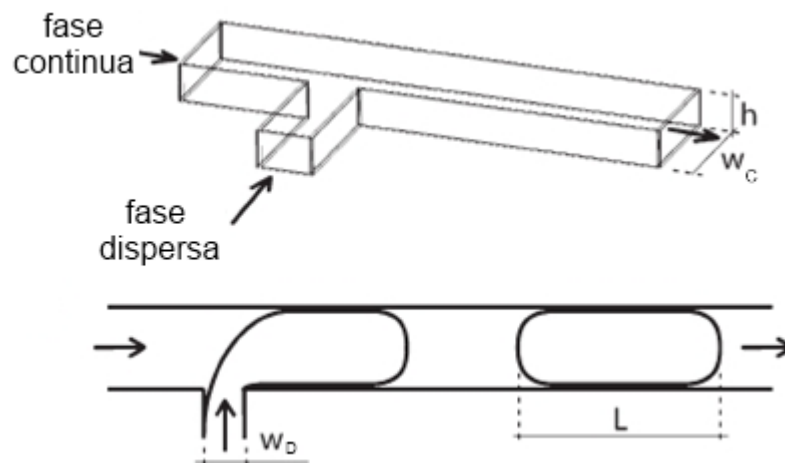


Figura 1.4: Schema in cui vengono raffigurati: in alto una visuale assionometrica di una T-junction e in basso invece un schema grafico di una sezione di T-junction.

Il tipico ordine di grandezza delle dimensioni geometriche, appena descritte, è della centinaia di micron. Questa quantità implica numeri di Reynolds abbastanza bassi da essere in regime laminare. Il flusso è quindi governato dalle forze viscose, da cui si intuisce come la viscosità dei due liquidi influisca sulla formazione delle gocce. In generale le proprietà chimico-fisiche dei liquidi adoperati che influiscono nel processo di formazione della goccia sono: le viscosità μ_C e μ_D , e la tensione superficiale σ . Queste grandezze sono fondamentali nel calcolo delle forze in gioco nel momento della rottura della goccia, ovvero il momento in cui la goccia, ancora legata al canale della fase dispersa, si stacca dallo stesso per poi scorrere nel canale della fase continua. Si rimanda alla sezione 3.2 a pagina 32 per una visione più ampia delle forze in gioco nel processo. La scelta dei liquidi da utilizzare in una T-junction quindi assume un ruolo importante. Tipicamente in letteratura sono utilizzati acqua distillata

per la fase dispersa e vari tipi di oli per la fase continua, con l'aggiunta di tensioattivi. I tensioattivi o surfattanti sono sostanze che hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale di un liquido, in microfluidica sono utilizzati per avere la possibilità di variare con maggior libertà la tensione superficiale. Per questo lavoro di tesi sono stati scelti acqua per la fase dispersa e esadecano per la fase continua, sostanze molto comuni in microfluidica (in sezione 2.1 a pagina 20 sono presenti maggiori dettagli sui liquidi utilizzati). Inoltre, per testare la multifunzionalità del dispositivo a concentrazioni di tensioattivo diverso, è stato aggiunto del surfattante alla fase continua in due diverse concentrazioni (riportate 2.1 a pagina 20), entrambe in funzione della concentrazione micellare critica (CMC). Questa rappresenta un valore indicativo di concentrazione di tensioattivo sopra il quale inizia a variare fortemente il comportamento ideale di varie proprietà chimico-fisiche della soluzione. Altre caratteristiche importanti riguardo alle due fasi, in una T-junction, sono le portate Q_C e Q_D , con cui i 2 liquidi scorrono nei canali. Queste influenzano direttamente le dimensioni delle gocce create. In questo lavoro le portate di entrambe le fasi sono state variate in un range che va da $5 \mu\text{L min}^{-1}$ a $40 \mu\text{L min}^{-1}$ tramite delle apposite pompe, si veda la sezione 2.2 a pagina 20 per i valori utilizzati nel dettaglio. La scelta del range è basata su valori usati solitamente in letteratura, di modo da formare gocce di dimensioni confrontabili con i molteplici valori ottenuti in letteratura.

I parametri fin qui descritti caratterizzano il regime di produzione delle gocce in una T-junction, visto il loro numero in microfluidica si è soliti utilizzare dei valori adimensionali, che diano una semplice e immediata lettura del processo in questione. Il più importante di questi, nonché il più citato in letteratura, è sicuramente il numero di Capillarità Ca , che nel caso della T-junction è $Ca = \frac{\mu_C Q_C}{\sigma w_{ch}}$. Questo valore identifica la relativa importanza dello stress viscoso rispetto alla pressione di capillarità, per una spiegazione più dettagliata delle forze in gioco e del valore relativo di Ca si rimanda alla sezione 3.2 a pagina 32.

Infine per avere produzione di gocce in un dispositivo microfluidico è necessario che si eviti un regime di Co-flow. Le condizioni principali perché questo avvenga sono dovute alla relazione tra materiale, in cui il dispositivo è realizzato, e liquidi utilizzati. Nello specifico è necessario che la fase continua bagni le pareti dei canali e quella dispersa no. Si definisce il coefficiente di bagnabilità k tra fasi liquida e solida in aria mediante la legge di Young come:

$$k = \cos\alpha = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{ls}}{\sigma_{lg}} \quad (1.2.1)$$

dove le σ rappresentano le tensioni superficiali alle interfacce liquido-solido σ_{ls} , solido-gas σ_{sg} e liquido-gas σ_{lg} , e α è l'angolo di contatto, ovvero l'angolo tra la superficie del solido e

l'interfaccia liquido aria. Si veda figura 1.5 per un immediata visualizzazione di quale angolo si tratta. Tramite la misura di quest'angolo si può immediatamente avere un riscontro sulla bagnabilità di un liquido su di un determinato materiale. Quindi per poter assicurarsi di non essere in regime di Co-flow in una T-junction bisogna misurare i 2 angoli di contatto tra i due liquidi e il materiale in questione. L'angolo di contatto α tra un liquido, solido e gas (solitamente se la terza non è specificata si è solito riferirsi all'aria) si misura adagiando una goccia del primo sulla superficie del secondo, in figura 1.5 sono presentati 2 esempi.

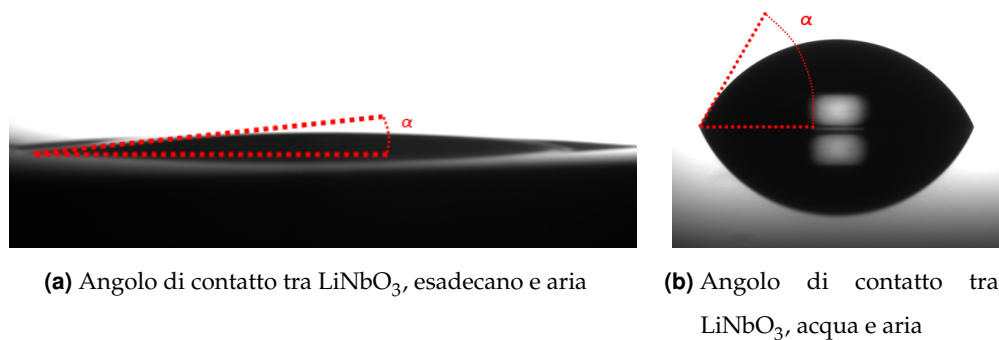


Figura 1.5: Le due immagini sono delle misure di angolo di contatto tra una goccia e una superficie di LiNbO_3 , in (a) il liquido è esadecano e in (b) è acqua. In rosso è rappresentato uno schema che identifica l'angolo di contatto α .

Per questo motivo la scelta del materiale in cui il dispositivo è realizzato assume un'importanza notevole. Tipicamente in microfluidica sono utilizzati materiali polimerici di tipo organico, tra i quali i più citati sono PDMS e PMMA, mentre tra i materiali non organici i più utilizzati sono vetro e silicio. In generale la scelta del materiale è fatta in modo che sia soddisfatta la condizione di bagnabilità sopra citata, e in modo che le integrazioni di canali microfluidici sulla sua superficie siano il più semplice possibile (e ovviamente in modo da soddisfare le esigenze di eventuali applicazioni particolari del dispositivo). Per quanto riguarda il LiNbO_3 gli angoli di contatto dei liquidi utilizzati (acqua ed esadecano) sono, come si può notare in figura 1.5, inferiore a 10° per la fase continua (esadecano) figura (a) e circa 60° per la fase dispersa (acqua) figura (b).

1.3 Laser Ablation

Per la realizzazione delle T-junction in niobato di litio (LiNbO_3) è stata adottata la tecnica di laser ablation, che consiste nella rimozione di materiale solido tramite irraggiamento con un fascio laser. Le T-junction sono state realizzate presso l'Istituto di Fisica applicata di Münster, in collaborazione con il gruppo di ricerca guidato dalla professoressa C. Denz [5]. Si precisa che in letteratura non sono stati riscontrati lavori che trattassero la realizzazione di T-junction in LiNbO_3 . I campioni di LiNbO_3 sono stati ricavati da wafer commerciali (Crystal Tech.) di taglio y con entrambe le superficie lucidate. Sui campioni ottenuti sono stati poi scavati i canali microfluidici con un laser titanio zaffiro ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) al femtosecondo (Coherent Inc.) con una lunghezza d'onda di 800 nm, una frequenza di ripetizione di 1 kHz e lunghezza di impulso di 120 fs. Il fascio laser è stato messo a fuoco sulla superficie del cristallo grazie ad un obiettivo 50x ($\text{NA} = 0.55$), poi il campione è stato movimentato tramite traslatori XYZ, con una risoluzione spaziale di 10 μm orizzontalmente e 15 μm verticalmente. Inoltre era presente un costante flusso d'aria sulla superficie per rimuovere il materiale asportato. Sono stati fatti numerosi test per ottimizzare la procedura affinché le superfici laterali e il fondo risultassero il meno rugose possibile. I parametri variati in questi test sono stati l'energia e la velocità di scanning del laser che potevano variare rispettivamente da 1 μJ a 20 μJ e da 100 $\mu\text{m s}^{-1}$ a 500 $\mu\text{m s}^{-1}$. Si riportano, a titolo di esempio, in figura 1.6 le immagini relative ad alcuni campioni scavati dal laser, (a-b-c) con velocità di scansione di 100 $\mu\text{m s}^{-1}$ e (d-e-f) con 500 $\mu\text{m s}^{-1}$. Il valore nominale della profondità del canale è stato impostato a 100 μm , ma come si può notare in figura 1.6, il valore ottenuto sperimentalmente dipende fortemente dall'energia dell'impulso laser.

In particolare, nel caso di energia 1 μJ e di velocità di scanning 500 $\mu\text{m s}^{-1}$, il valore effettivo della profondità è drasticamente minore rispetto a quello nominale, dal momento che il materiale non è stato completamente rimosso dal canale. In questo caso limite oltre a non raggiungere la profondità desiderata, si perde anche la qualità della superficie dei canali, affetta dalla permanenza di materiale in eccesso. Tuttavia ciò si può evitare abbassando la velocità di scanning e diminuendo la distanza tra i passaggi del laser. Così facendo però, il tempo di svolgimento dell'intera procedura subisce un notevole aumento, rendendo la soluzione poco pratica.

Invece nel caso in cui si è utilizzata un energia di 20 μJ per le incisioni, i campioni presentano forti irregolarità sugli spigoli. Il problema può essere risolto aumentando la velocità di scanning, che però porta ad avere una superficie di fondo molto rugosa e difettosa.

In conclusione, per contenere i tempi di lavorazione e ottenere un risultato di qualità, si è lavorata la superficie di LiNbO_3 con impulsi laser di $5\mu\text{J}$ e con velocità di scanning di $500\mu\text{m s}^{-1}$ e successivamente si è proceduto a rifinire i bordi e le superfici con scansioni con una risoluzione 4 volte maggiore.

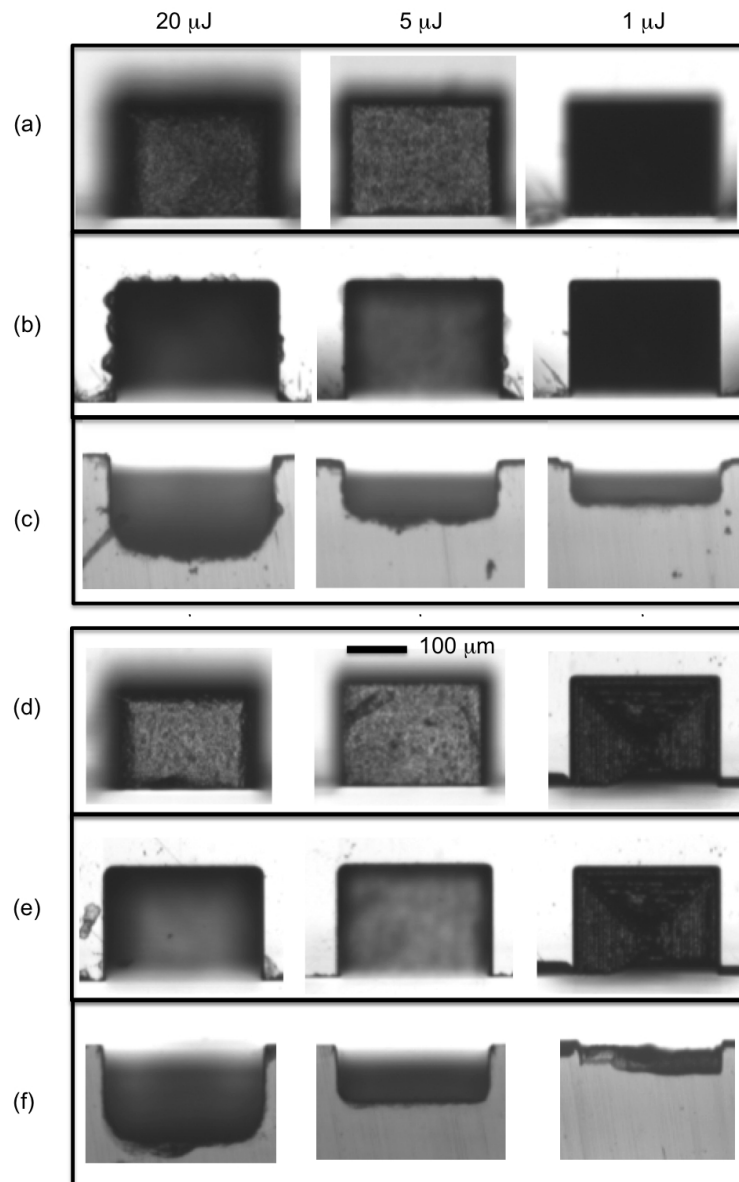


Figura 1.6: Immagini al microscopio (Ingrandimento 40x) di una microstruttura realizzata sullo spigolo di un campione di LiNbO_3 di taglio y , usando una velocità di scanning di $100\mu\text{m s}^{-1}$ (a-b-c) e di $500\mu\text{m s}^{-1}$ (d-e-f) e differenti valori dell'energia di impulso. Per ogni struttura vengono mostrati il fondo dell'incisione (a-d) e gli spigoli della faccia superiore (b-e) e laterale (c-f).

1.4 Caratterizzazione geometrica

Le T-junction sono state caratterizzate nel presente lavoro di tesi all'Università degli Studi di Padova. Nominalmente la geometria definitiva dei canali, incisi dal laser, è di 125 μm di larghezza e 100 μm di profondità, le misure relative alle altre grandezze sono mostrate in figura 1.7.

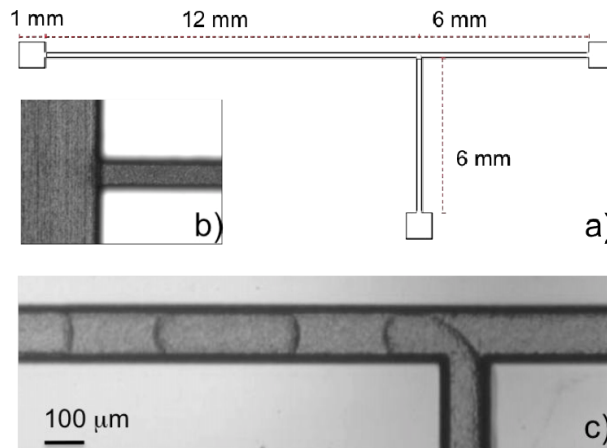


Figura 1.7: (a) Schema definitivo della T-junction, (b) foto della connessione tra canale e bacino di raccoglimento iniziale del liquido, (c) immagini della giunzione nel momento di generazione gocce.

La prima caratterizzazione consiste nella misura dei profili dei canali, di modo da poter verificare la qualità del processo di fabbricazione e avere delle misure precise di profondità e larghezza da poter adoperare in un secondo tempo. La precisione nel processo di realizzazione della T-junction è stata testata tramite la misura indiretta di larghezza e profondità tramite la misura di 7 profili. In figura 1.8 si mostra la posizione lungo i canali di queste 7 sezioni.

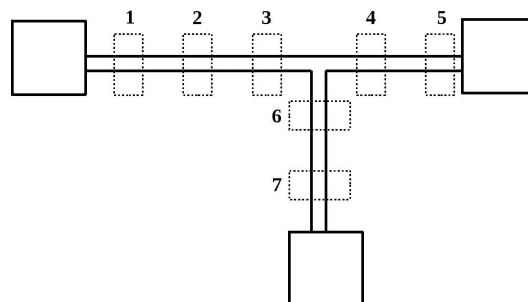


Figura 1.8: Profili scansionati 1-2-3 canale di scarico, 4-5 canale fase continua, 6-7 canale fase dispersa.

Sono state fatte delle scansioni dei 7 profili grazie ad un profilometro di superficie (KLA Tencor P-10). Dai profili si sono poi estratte le grandezze d'interesse. Si riporta in figura 1.9 un esempio di risultato di profilometria.

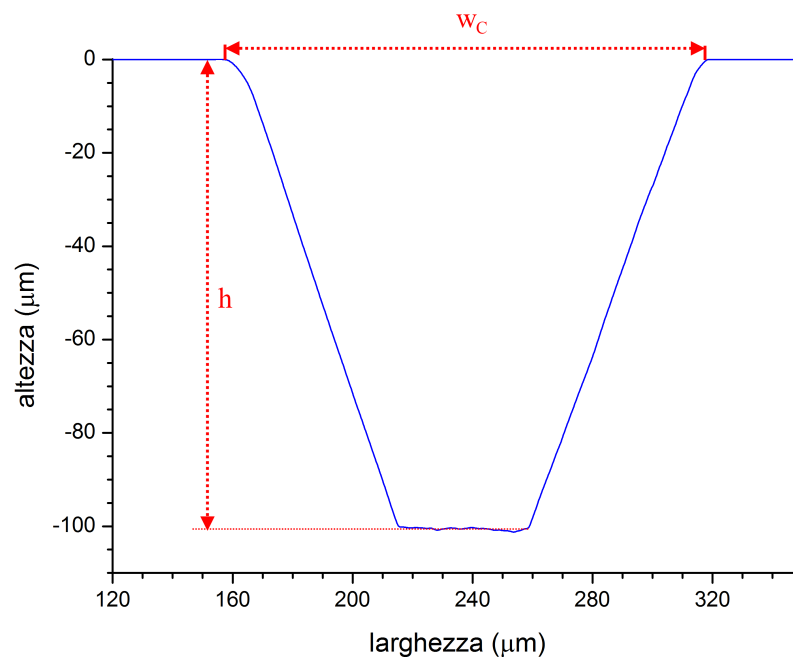


Figura 1.9: Profilo risultato della scansione della sezione 4, in rosso sono segnate le grandezze poi ricavate: la larghezza del canale w_c e l'altezza h .

Per quanto riguarda la larghezza è stato scelto come valore effettivo quello alla superficie del campione, in quanto la geometria della punta del profilometro impediva di tracciare il profilo completo del canale. Infatti l'angolo dell'estremità dello strumento è di 45° , quindi nel momento in cui si scansiona una superficie con un angolo maggiore (come nel caso della superficie laterale del canale) la punta non è a contatto con la superficie. Il contatto viene ripristinato solamente quando la punta ha percorso una distanza pari all'altezza del canale lungo la direzione di scansione, momento in cui essa raggiunge il fondo. Non è quindi possibile ottenere la scansione completa del fondo in tutta la sua larghezza. (Per questo motivo tutte le misure di larghezza, eccetto quella fatta in cima al canale, sono affette da un offset.) Si mostra in figura 1.10 uno schema grafico della situazione descritta.

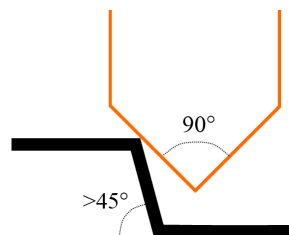


Figura 1.10: esempio grafico di scansione del profilometro su una superficie con angolo d'inclinazione maggiore di 45° .

Invece per quanto riguarda la profondità è stata misurata semplicemente la distanza sulla verticale tra fondo e superficie del campione. In definitiva da questi 7 valori di larghezza e profondità è stata ottenuta la media con il suo errore, l'errore quadratico medio e la semidispersione massima, valori tabulati in quest'ordine in tabella 1.1.

	Media (μm)	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ (μm)	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$ (μm)	Semidispersione massima (μm)
w	125.1	0.8	2.2	3.0
h	99.5	0.4	1.0	1.4

Tabella 1.1: Valori geometrici della T-junction, *w* indica la larghezza superiore, mentre *h* l'altezza del canale; entrambi i valori sono stati mediati dalle misure di profilometria di figura 1.8.

Si osserva come le lunghezze delle 7 sezioni differiscano tra loro per un massimo del 5% del loro valore, mentre le profondità solo del 1%. Questo risultato evidenzia la qualità della realizzazione di canali microfluidici mediante laser ablation. Infatti, oltre a raggiungere valori molto simili a quelli nominali, si sono ottenuti lunghezze e profondità molto simili lungo tutto il canale. Le T-junction, fabbricate in questo modo, avranno quindi geometrie effettive vicine a quelle nominali e sezioni dei canali uniformi e omogenee su tutto il campione. L'uniformità è una caratteristica ancora più importante nel caso si lavori in regime microfluidico di squeezing, data la necessità di avere le dimensioni dei canali della fase dispersa e continua uguali. La nostra caratterizzazione è stata finalizzata anche alla verifica di questa prerogativa visto l'intenzione di lavorare in questo regime.

1.5 Integrazione con PDMS

I canali sui campioni di LiNbO_3 sono stati realizzati sulla sua superficie, pertanto è stato necessario chiuderli coprendo la faccia scoperta dei canali. La configurazione definitiva del dispositivo è stata completata, quindi, con l'aggiunta di uno strato di Polidimetilsilossano (PDMS, polimero siliconico formato da monomeri del tipo $\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}$, CAS number: 63148-62-9). Il PDMS è stato scelto come strato per la chiusura grazie alle sue proprietà elastiche, infatti il suo modulo elastico relativamente basso consente un ottimo contatto conformazionale con il cristallo.

Per prima cosa si è proceduto ad unire e mescolare in giusta quantità (1 parte ogni 10 in peso) il PDMS, ancora liquido e non reticolato, con il suo reticolatore, anch'esso in forma liquida. Si è poi fatto degasare il composto ad una pressione dell'ordine di 8×10^{-1} mbar con una pompa rotativa, per evitare la formazione di bolle d'aria nello strato finale. Si è poi

versato il composto ancora liquido in degli stampi, costituiti da bordi di mastice e da un fondo di silicio silanizzato. L'uso del silicio come base garantisce un'ottima planarità della superficie inferiore dello strato di PDMS, planarità necessaria alla buona adesione tra PDMS e niobato di litio. La silanizzazione, invece, è un processo di funzionalizzazione superficiale, che serve a rendere idrofoba la lastra di silicio, in modo da facilitare il distacco del polimero reticolato. In generale questo processo consiste nella creazione di legami Ossigeno-Silicio per condensazione tra lo strato di ossido naturalmente presente sulla superficie del silicio e achilsilani. Nel nostro caso è stato usato il tricloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroottil)silano ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ TPFOS CAS number:78560-45-9 concentrazione $\geq 97\%$). La lastra e il TPFOS sono stati posti in una camera da vuoto a 8×10^{-1} mbar per far evaporare il TPFOS, il quale, depositandosi sul silicio, crea un monolayer tramite una reazione di condensazione. Una volta versato il PDMS, ancora liquido, sulla lastra così trattata esso inizia a reticolare e a solidificare. Per velocizzare il processo di reticolazione del PDMS gli stampi sono stati poi posti ad una temperatura di 70°C . Prima di far aderire il PDMS al LiNbO_3 entrambe le superfici sono state funzionalizzate grazie ad un trattamento in plasma di O_2 (sistema al plasma FEMTO). L'esposizione al plasma è durata per 60 s a 600 W con un flusso di ossigeno di $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a 3×10^{-3} mbar. Le due superfici sono state lasciate poi aderire per alcune ore. Si riporta in figura 1.11 uno schema della T-junction subito prima della chiusura.

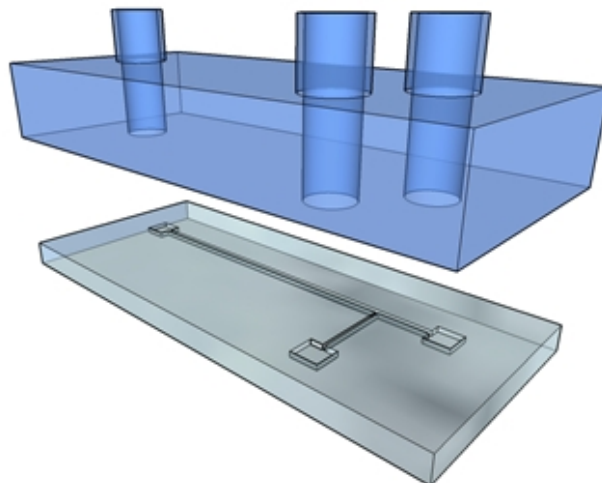


Figura 1.11: Schema finale del dispositivo microfluidico: T-junction su uno strato di Niobato di Litio in chiaro e copertura in PDMS con connessioni di uscita e entrata in scuro.

1.6 Funzionalizzazione dei canali microfluidici

Le prime prove di generazione di gocce in questi dispositivi sono state effettuate senza alcun trattamento preventivo sulle superfici dei canali di LiNbO_3 . La situazione osservata all'attivazione del dispositivo è riportata in figura 1.12, in cui si nota il regime di co-flow (regime in cui i due liquidi scorrono affiancati senza la formazione di gocce) tra le due fasi, dispersa e continua (rispettivamente acqua e esadecano, per i dettagli su i liquidi utilizzati si rimanda alla sezione 2.1 a pagina 20). Si sono variati tutti i possibili parametri di controllo (portata dei flussi, concentrazione di surfattante), ma il regime riscontrato è stato sempre il co-flow delle due fasi. Inoltre si è osservato che il flusso della fase dispersa era discontinuo lungo il canale, in alcuni punti era rallentato vistosamente. La variazione del flusso implica una bagnabilità disuniforme del canale (dovuta alla presenza di gruppi funzionali distribuiti in modo diverso lungo lo stesso) che rende difficile la formazione di gocce. Questi problemi sono dovuti principalmente alla scarsa idrofobia del LiNbO_3 (il cui angolo di contatto per l'acqua è circa di 60°) e non alla scarsa oleofilia (l'angolo di contatto tra esadecano e LiNbO_3 è inferiore 10°) si veda la figura 1.5 a pagina 9, per una misura di quest'ultimi. La soluzione, quindi, è stata quella di modificare la bagnabilità dei

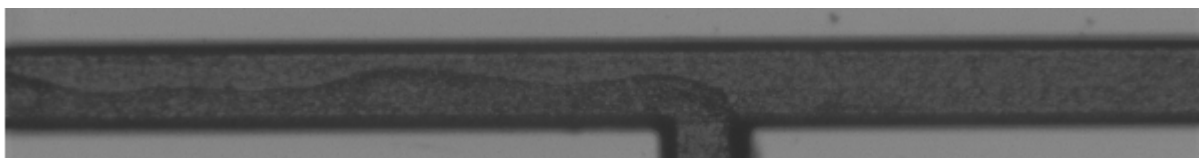


Figura 1.12: Foto ripresa da apparato sperimentale descritto in 2.2 a pagina 20 con obiettivo 4x. Esempio di regime di co-flow con portata di acqua $5 \mu\text{l min}^{-1}$ e portata di esadecano $5 \mu\text{L min}^{-1}$.

canali, funzionalizzando le superfici con un monolayer idrofobo, per permettere al solo esadecano di bagnarle. Per questa funzionalizzazione si è adoperato il tricloro octadecilsilano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ OTS concentrazione $\geq 90\%$). L'OTS aderisce chimicamente per legame ossigeno-silicio sia sul PDMS (espone naturalmente dei gruppi ossidrilici sulla superficie) che sul LiNbO_3 . Per ottenere ciò si è fatto fluire all'interno dei canali l'OTS in soluzione di Toluene (Metilbenzene $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). Il solvente è stato scelto, tra quelli già noti in letteratura, in base alla sua immediata disponibilità. Si riporta in figura 1.13 una situazione analoga a quella di figura 1.12 per un confronto tra dispositivo funzionalizzato e non. La pulizia dei canali, in caso di necessità, si è stata effettuata con isopropanolo ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ concentrazione $\geq 95\%$). Questa scelta è stata fatta per il ridotto coefficiente di swelling dell'isopropanolo sul PDMS(di soli 1.09 [6]), e per la possibilità di farlo evaporare completamente, mantenendo il

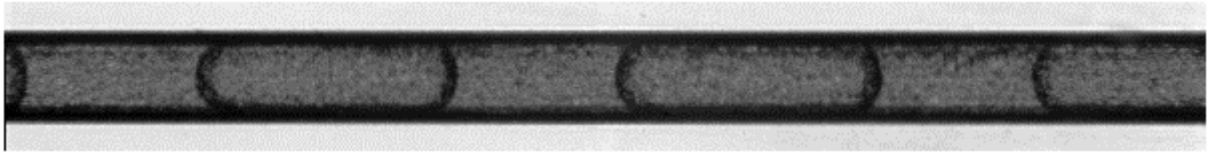


Figura 1.13: Frame di video ripresa da apparato sperimentale descritto in 2.2 a pagina 20 con obiettivo 4x.
Stesse condizioni di figura 1.12 con il dispositivo funzionalizzato.

dispositivo ad una temperatura di 70 °C per un paio d'ore.

Apparato sperimentale e procedura di misurazione

In questo capitolo si descrivono alcune caratteristiche dell'apparato sperimentale. Nella sezione 2.1 si presentano i liquidi utilizzati per le due fasi. In 2.2 si descrivono le ulteriori parti necessarie alla, già analizzata, T-junction in LiNbO_3 per poter funzionare, in particolare le pompe usate e i tubi di connessione tra quest'ultime e la T-junction. Nella stessa sezione, in secondo momento, si descrive l'apparato videografico, necessario alla registrazione dei filmati delle gocce. Infine in sezione 2.3, si espongono le dinamiche e i meccanismi di funzionamento del software che ha permesso di estrarre dai video delle misure di grandezze fisiche.

2.1 Liquidi adoperati

I liquidi utilizzati sono: per la fase continua esadecano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ CAS number: 533-76-3, viscosità: 3 mPa s, densità: 0.77 g cm^{-3}), mentre acqua distillata per quella dispersa. L'esadecano è stato usato in due diverse configurazioni a seconda della concentrazione di tensioattivi. Le due diverse concentrazioni di tensioattivi utilizzate sono: 0, 2.7 volte la concentrazione micellare critica. Come tensioattivo è stato usato lo SPAN[®] 80 ($\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$ Cas number: 1338-43-8, viscosità 1200-2000 mPa s (a 20°C), densità: 0.99 g ml^{-1} (a 20°C)), il cui valore della CMC per l'esadecano è 0.03% (w/w) [7].

2.2 Apparato Sperimentale

Il dispositivo microfluidico è formato nel suo complesso dalla T-junction collegata attraverso dei tubi in polietilene da 0.5 mm a delle siringhe da 5 mL contenenti i liquidi immiscibili. Il pompaggio è stato svolto da 2 pompe per siringhe (PHD 2000, Harvard Apparatus). Il valore nominale dell'accuratezza delle pompe sulle portate è di 0.5 %. Le siringhe scelte sono delle comuni siringhe di plastica di diametro 12 mm.

La procedura sperimentale adottata per caratterizzare le gocce è stata quella di filmare il loro passaggio nel canale di scarico, grazie ad un apparato di videoregistrazione ad alta velocità. Lo strumento utilizzato consiste in una videocamera veloce (Phantom VRI v7.3) accoppiata ad un microscopio inverso (Eclipse Ti-E, Nikon). Per ogni singola ripresa è stato modificato il sample rate a seconda della velocità delle gocce in modo tale da avere un numero adeguato di frame per ognuna di esse (almeno maggiore di 10 per ogni video), durante il loro passaggio entro il campo visivo della videocamera. Gli altri parametri della telecamera, invece, sono stati settati di modo da ottenere la migliore qualità dei video e sono rimasti fissati per tutte le misure. Si riportano i valori dei parametri fissati: tempo d'esposizione uguale a 30 μs e EDR a 5 μs . I video acquisiti sono stati successivamente divisi in frame, in modo da poter essere analizzati da un software realizzato dal LaFsi, il gruppo di ricerca di Microfluidica del Dipartimento di Fisica dell'Università di Padova. Per il funzionamento in dettaglio del software si rimanda alla sezione 2.3 a fronte.

Sono stati registrati diversi video, variando le portate delle due fasi e la concentrazione di tensioattivo nella fase continua. Per ogni concentrazione di SPAN[®] 80 è stata impostata la portata Q_C della fase continua a: 5, 7, 10, 12, 20, 30, 35, 40 $\mu\text{L min}^{-1}$, e la portata della fase dispersa Q_D è stata settata ad un rapporto di 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2 rispetto a Q_C .

2.3 Software di analisi videografica

Il software per la lettura e riconoscimento delle gocce si basa sull'identificazione della scala di contrasto delle immagini. In input riceve il video diviso in sequenza d'immagini: nel caso qui considerato la suddivisione in frame dei video (realizzati dalla videocamera veloce (Phantom VRI v7.3) in formato .cine), è stata fatta con il programma imagej (<http://imagej.nih.gov/ij/>). Per ogni frame, lo scopo del programma è riconoscere degli oggetti tramite contrasto cromatico. Si precisa subito che questa sezione ha lo scopo di chiarire la procedura sperimentale utilizzata per questa tesi, e non si analizzeranno nello specifico tutte le potenzialità e le opzioni del programma. Si cercherà quindi di spiegare e approfondire solo i punti chiave di questo software nell'iter di passaggio tra video (o sequenza d'immagini) a valori numerici caratterizzanti le gocce osservate.

Il programma funziona come un lettore di video multimediale con la possibilità di fermare, riavviare e velocizzare la riproduzione in sequenza dei frame. Il primo step consiste in una lettura del fondo luminoso da parte del software, che attribuisce un valore di luminosità ad ogni pixel di fondo (ovvero un valore di luminosità in cui sul pixel non sia presente una goccia). Per riconoscere le zone da cui prendere il fondo, evitando i pixel appartenenti ad una goccia, il programma in automatico confronta il frame in analisi con uno successivo. Da quello in analisi esso assume come pixel di fondo solo quelli che rimangono simili, in valore di luminosità, a quelli del frame di confronto. Quindi, una volta scelti i pixel di fondo per ogni frame, questi vengono scansionati e viene successivamente fatta una media dei valori di luminosità dei pixel in cui non sia presente una goccia. Cosicché viene salvato un set di valori di luminosità di fondo medio per ogni pixel dell'immagine del video. Nel fare la scansione di background dei frame si hanno alcuni parametri liberi da impostare per ottimizzare la procedura:

- **delay**: che identifica con quale frame il programma confronta quello in lettura per la scelta dei pixel di fondo. Nello specifico ad esso è associato un valore che rappresenta il numero di immagini successive (o precedenti se negativo) a quella in lettura, dal quale scegliere il frame di confronto.
- **threshold**: rappresenta la soglia per il valore della differenza di contrasto tra i pixel di background e quelli identificati come parte di oggetti.
- **bh-iter**: è il parametro che permette di dividere i pixel identificati come parte di oggetti. Infatti il programma, oltre che dividere i pixel in fondo e oggetti, opera un'ulteriore

suddivisione sui pixel di oggetti: pixel di fondo oggetto e pixel di oggetto validi, ovvero pixel che, in una futura lettura degli oggetti, verranno letti come parte di una goccia vera e propria.

Il successivo riconoscimento di oggetti avviene tramite confronto tra: la differenza del valore di luminosità dei pixel di fondo di quel preciso frame e il valore di soglia (threshold). Se la differenza è maggiore della soglia il pixel è riconosciuto come parte di un oggetto, questi pixel saranno d'ora in poi denominati come pixel-oggetto. Il software nel momento di lettura del fondo, oltre a ricavarsi i valori di background, classifica in contemporanea i pixel-oggetti in due categorie: pixel-oggetto da riconoscere e pixel-oggetto da escludere. Questa ulteriore suddivisione serve ad avere un migliore controllo sui contorni delle gocce, in modo da poter avere un parametro con cui scegliere più precisamente i pixel-oggetto, che in un secondo momento verranno letti come goccia vera e propria. Si riporta in figura 2.1 un esempio per capire meglio la differenza delle due tipologie, in blu si possono osservare i pixel-oggetto da escludere e in rosa da riconoscere.

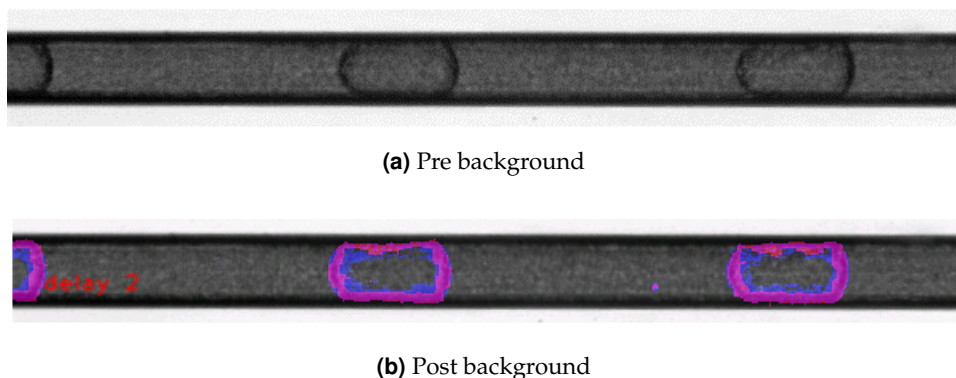


Figura 2.1: Le due immagini rappresentano delle parti di frame di video presi con i valori di portata di $Q_D=12\mu\text{L min}^{-1}$, $Q_C=12\mu\text{L min}^{-1}$ e con il sample rate delle telecamera impostato a 810 frame per secondo. La figura (a) rappresenta la goccia prima delle lettura del fondo, mentre la (b) dopo. I pixel blu sono pixel-oggetto esclusi mentre quelli rosa sono pixel-oggetto riconosciuti.

Alla fine di questo processo, il programma ha in memoria un'immagine con i valori di background dei pixel e, per ogni frame i pixel-oggetto suddivisi nelle due categorie.

Il secondo step comporta il tracking degli oggetti, ovvero il riconoscimento e la lettura dei parametri delle gocce. Prima di tutto l'utente deve tracciare 3 riquadri rettangolari tramite dei cursori a trascinamento, i quali rappresentano:

- la zona in cui il programma deve lavorare, eliminando così le zone superflue in cui a priori non passano gli oggetti d'interesse (Per esempio in figura 2.1 si potrebbe escludere

le bande bianche esterne al canale);

- un rettangolo di riferimento che definisce le dimensioni caratteristiche degli oggetti da tracciare (circa della grandezze di una goccia);
- un limite di grandezza sotto il quale qualsiasi insieme di pixel-oggetti vengono ignorati dalla fase di tracking (molto spesso alcune piccole aree sono lette come pixel-oggetto, dovute a zone più scure del fondo del canale).

In figura 2.2 si mostrano in blu la zona di lettura (l'unica delle tre sempre visibile anche dopo il selezionamento) e in rosso il cursore che permette il tracciamento di questi riquadri.

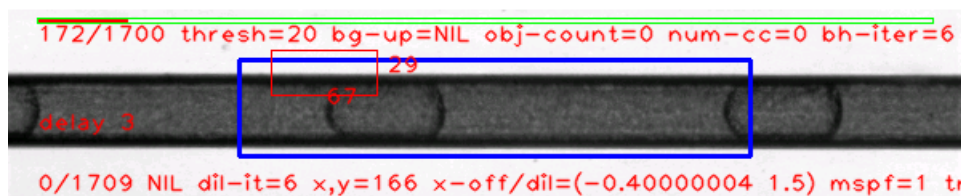


Figura 2.2: Stesso frame della figura 2.1. Sono mostrati i riquadri di selezione necessari per una successiva tracciatura.

Finita l'impostazione ottimale dei parametri e dei riquadri per il tracciamento si procede al riavvio del video e alla visualizzazione in automatico di tutti i frame. Si riporta in figura 2.3 un confronto tra tutte le fasi del programma, in didascalia sono spiegati alcuni dettagli relativi alla fasi di tracking. Di quest'ultimo step non si intende dare una visione completa e precisa in questa sede, in quanto non fondamentale per questo lavoro di tesi.

In conclusione si descrivono le grandezze ottenute dal programma e il loro significato fisico rispetto alle immagini. Per ogni goccia riconosciuta in fase di tracking il programma calcola in prima battuta:

- **la lunghezza** tra i due pixel estremanti per ogni frame in cui essa è sta tracciata, come rappresentato in figura 2.4.
- **la posizione** rispetto alla lunghezza del canale: ovvero il valore del pixel, più avanzato rispetto al flusso delle gocce, lungo la direzione parallela al canale. In figura 2.4 si riporta un esempio grafico che semplifica la comprensione di questa grandezza.
- **il numero della goccia:** grazie ad un contatore interno il programma riesce ad associare un numero ad ogni goccia e riconoscerla per tutti i frame in cui appare.

In un passaggio successivo vengono interpolate per ogni goccia le posizioni rispetto ai loro corrispettivi tempi. Per ogni frame, infatti si ottengono i valori della posizione e il numero

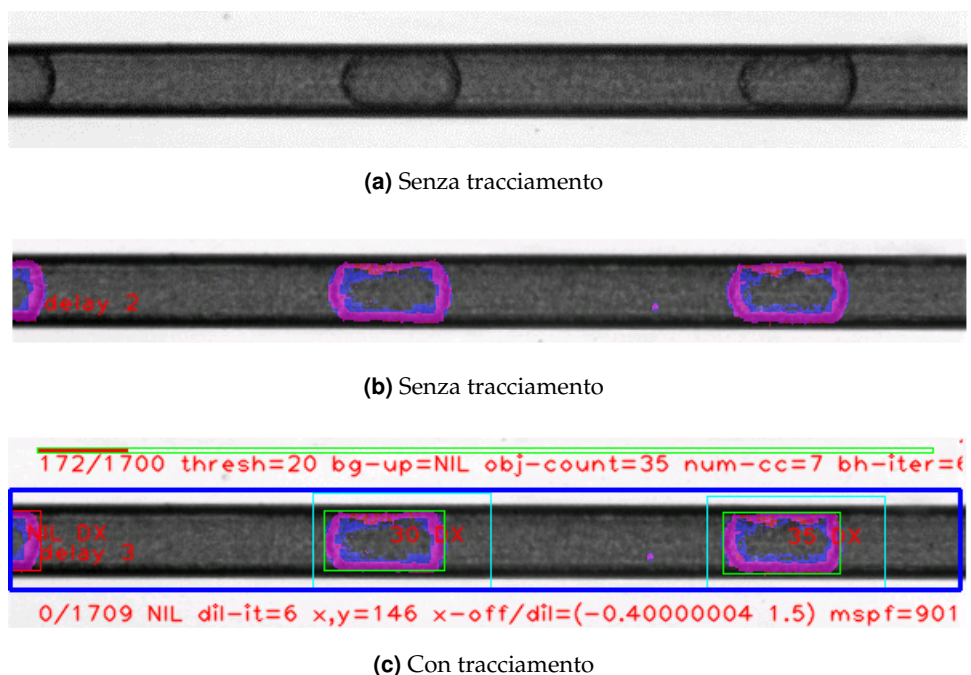


Figura 2.3: Le tre immagini rappresentano delle parti di frame di video presi con i valori di portata di $Q_D=12\mu\text{L min}^{-1}$, $Q_C=40\mu\text{L min}^{-1}$ (tensioattivo 2.7 volte la CMC) e con il sample rate della telecamera impostato a 810 frame per secondo. La figura (a) rappresenta la goccia prima di tutta l'analisi, la (b) durante la ripresa del fondo e la (c) durante il tracciamento. In alto a sinistra si trovano il numero di frame corrente, alla sua destra è presente il valore impostato di threshold, a destra in alto quello del bh-iter e in centro a sinistra quello del delay. La barra in alto segnala i frame totali e il frame corrente. Gli oggetti attorno alle gocce sono: in rosso in centro alla goccia il suo numero e la sua concavità (non significativa in caso di gocce intere), in verde chiaro la dimensione dell'oggetto riconosciuto e in azzurro una cornice che segue la goccia. Quest'ultima ha la funzione di attribuire sempre in maniera corretta il numero alla goccia. Gli altri valori numerici attorno all'immagine rappresentano altri parametri liberi del programma principalmente legati al riquadro di inseguimento per le gocce, di cui non parleremo in questa sede, in quanto sarebbe troppo dispendioso ed esulano dalla scopo di questa tesi.

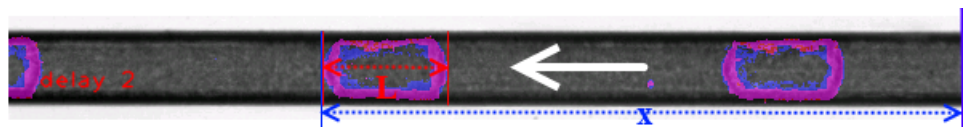
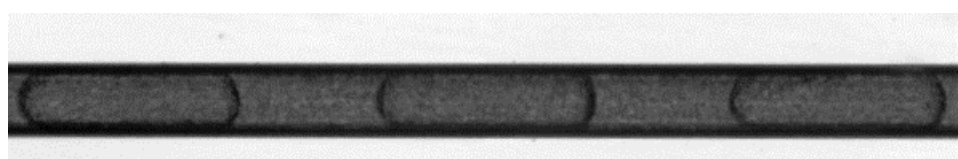


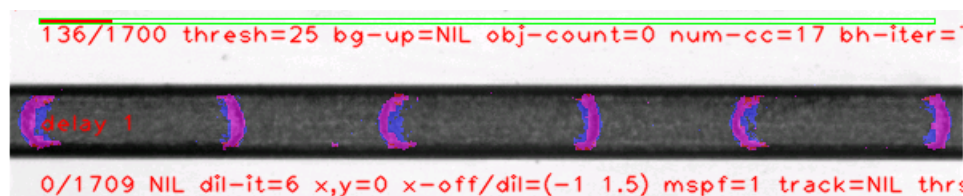
Figura 2.4: Stesso frame di figura 2.1b a pagina 22, in cui sono stati evidenziati: in rosso tratteggiato il valore di lunghezza L associato ad ogni goccia, in blu la posizione x riferita alla goccia rispetto alla direzione del flusso, segnalata dalla freccia bianca.

del frame in questione, ovvero una misura di tempo. Quindi interpolando linearmente queste posizioni (in pixel) e questi tempi (in frame) otteniamo la legge oraria della goccia nel passaggio attraverso il canale. Dalla legge oraria si ricava quindi non solo la velocità, ma anche per inversione un tempo di riferimento, il quale corrisponde al momento (espresso in frame) di passaggio a metà del canale (valore in pixel ottenuto dalla lunghezza dell'immagine). Infine l'output è un file di testo in cui vengono elencati per ogni goccia: il numero attribuito alla goccia, il numero di frame in cui la stessa è stata analizzata, la lunghezza media, la deviazione standard di questa media, la velocità e il tempo di riferimento.

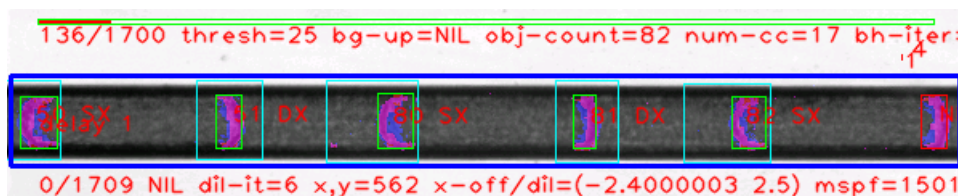
Nel particolare caso in cui ci sia un insufficiente contrasto, e il programma non riesca a riconoscere ogni goccia come un unico oggetto, vengono tracciati separatamente i due menischi della stessa. Nell'eventualità di questa analisi il software fornisce un altro file di testo in output con gli stessi valori di interesse. Si allega in figura 2.5 un esempio di analisi completa in caso di presenza di menischi e non di gocce.



(a) Senza tracciamento



(b) Senza tracciamento



(c) Con tracciamento

Figura 2.5: Le tre immagini rappresentano delle parti di frame di video presi con i valori di portata di $Q_D=20\mu\text{L min}^{-1}$, $Q_C=20\mu\text{L min}^{-1}$ (tensioattivi 2.7 volte CMC) e con il sample rate della telecamera impostato a 580 frame per secondo. La figura (a) rappresenta le gocce prima di tutta l'analisi, la (b) durante la ripresa del fondo, in cui iniziano a identificarsi i menischi, e la (c) durante il tracciamento.

La procedura è la stessa solo che il programma associa ad ogni oggetto la caratteristica di essere un menisco destro o sinistro, andando a calcolare il baricentro geometrico della figura e valutando se esso si trova a destra o a sinistra del centro del rettangolo che circoscrive l'oggetto. Una volta distinti menisco destro e sinistro in maniera intuitiva e immediata si risale alle stesse quantità nella stessa maniera del caso usuale. L'unica differenza tra le due analisi videografiche ai fini di questo lavoro è stata la presenza di rari errori nell'associazione di curvatura ai menischi. La svista è dovuta principalmente all'errata lettura di alcuni pixel in prossimità dei menischi, che rende così fallace la valutazione del baricentro e di conseguenza della concavità. Questa problematica è stata evitata mediante l'utilizzo di adeguati filtri a posteriori descritti nel sezione 3.1 a pagina 28.

Presentazione e discussione dei risultati

In questo capitolo si presentano le analisi dei dati e i risultati ottenuti. Si ricorda che i valori ricavati dall'analisi videografica sono il numero N_{fr} , attribuito ad ogni singola goccia dal conteggio del software degli oggetti N , il numero di frame in cui la stessa è stata analizzata, la lunghezza media L , l'errore di questa media, la velocità di transito nel canale v e il tempo di riferimento t . Per ogni video si è deciso di registrare il passaggio di circa 200 gocce, la scelta è stata fatta con la finalità di avere una buona statistica, in modo da avere tempi di ripresa compatibili con le potenzialità di memoria della telecamera e, con il tempo a disposizione per questo lavoro di tesi. Dai valori ottenuti è stata fatta prima di tutto una scrematura di eventuali dati errati e poi una caratterizzazione microfluidica delle performance dell'apparato, entrambi i due passaggi sono presentati in sezione 3.1.

I filmati ottenuti sono riferiti a varie portate delle due fasi e due diverse concentrazioni di tensioattivo nella fase continua, 0 e 2.7 volte la CMC. Per ogni concentrazione di surfattante (SPAN®80) è stata rispettivamente impostata la portata Q_C della fase continua a 5, 7, 10, 12, 20, 30, 35, 40 $\mu\text{L min}^{-1}$. Per ogni valore di Q_C la portata della fase dispersa Q_D è stata settata ad un rapporto di 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2 rispetto a Q_C . I risultati della caratterizzazione microfluidica in sezione 3.1 si sono poi elaborati e confrontati in sezione 3.3 con un modello teorico presentato in 3.2.

3.1 Caratterizzazione microfluidica

Filtri

Il programma descritto in sezione 2.3 a pagina 21 restituiva, qualche volta, alcuni risultati errati, come ad esempio tempi negativi o valori di lunghezze non accettabili. Si è accertato, osservando i video in questione, che gli errori di questo tipo fossero dovuti effettivamente ad una non corretta lettura da parte del software, e non fossero dovuti ad altre conseguenze esterne o a fluttuazioni particolari del dispositivo. Si è proceduto a questo punto ad ottimizzare il set di dati tramite filtri a posteriore sugli stessi.

In prima istanza qualche goccia è risultata non essere riconosciuta in alcuni frame (ad esempio per insufficienza di pixel buoni tale da riconoscere la goccia come oggetto), mentre altre sono state riconosciute più volte in uno stesso frame (ad esempio per un eventuale lettura duplice di un unico oggetto). Si è quindi deciso di escludere le gocce che risultavano essere state individuate in un numero di frame N_{fr} tale che $|N_{fr} - \hat{N}_{fr}| > \Delta$, dove $\hat{N}_{fr}$ è la moda della distribuzione degli N_{fr} e $\Delta = 1, 2, 3$ a seconda dei casi. Questo valore è stato scelto di modo che non fossero escluse le gocce, individuate in un minore o maggiore numero di frame, perché più veloci o più lente delle altre, e non quelle di cui veniva commesso un errore di riconoscimento. Per questo motivo Δ è sempre stato calcolato di modo che $\frac{\Delta}{\hat{N}_{fr}} > \frac{3\sigma_v}{\bar{v}}$ dove σ_v e $\bar{v}$ sono l'errore quadratico medio e la media della distribuzione delle velocità prima di filtrare i dati. Si è inoltre verificato che il numero delle gocce escluse fosse sempre limitato (nei video di peggior qualità era comunque inferiore al 7%).

In secondo luogo sono stati fatti agire dei filtri sulle lunghezze, è stata calcolata la mediana delle stesse e, successivamente, sono stati esclusi gli oggetti con un valore maggiore di 1.5 volte la rispettiva mediana. Sono state eseguite varie prove con dei video in cui fossero presenti errori di lettura, verificando che le gocce escluse erano solamente quelle identificate male dal software. Inoltre nei casi in cui si fossero trovati troppi oggetti filtrati si avrebbe potuto agire sui filtri di modo da non escludere oggetti reali. Quindi 1.5 è stato scelto appunto in modo da escludere gli errori di lettura, senza avere falsi esclusi.

Infine si riporta in figura 3.1 un esempio di istogramma (delle velocità (a) e delle lunghezze(b)) in cui sono visualizzati i punti esclusi (In verde sono segnati i punti scartati dal filtro sul numero di frame e in rosso i punti di quello sulle lunghezze). I grafici di questo tipo sono stati fatti a posteriori per tutte le analisi eseguite, di modo da avere un controllo sui filtri e si è voluto avere un'ulteriore verifica (in questo caso grafica) dell'assenza di punti falsi esclusi.

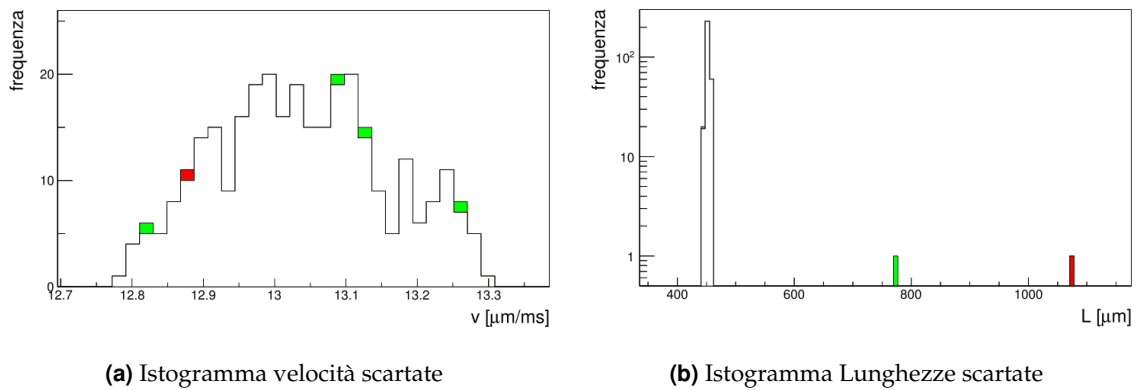


Figura 3.1: Istogramma delle velocità (a) (scala logaritmica in ordinata) e delle lunghezze (b), in cui sono rappresentati i punti scartati, in particolare in rosso sono raffigurati i punti scartati dal filtro sulla lunghezza, e in verde i punti scartati dal filtro sul numero di frame. L'esempio qui presentato è riferito ad un video con portate: $Q_D=45\mu\text{L min}^{-1}$, $Q_C=30\mu\text{L min}^{-1}$ e con il sample rate delle telecamera impostato a 1420 frame per secondo e concentrazione di tensioattivi nulla.

Analisi delle performance del dispositivo

I valori ottenuti dall'analisi videografica e filtrati come spiegato in precedenza, sono stati poi visualizzati come segue. Per ogni grandezza (lunghezza L , velocità v e intervallo di tempo tra una goccia e la successiva Δt) si è fatto un grafico che mettesse in evidenza la sua distribuzione. In figura 3.2 è presentato un esempio di istogramma di lunghezze, velocità e Δt . Si è verificato quindi, come si nota dagli esempi in figura 3.2, l'andamento gaussiano per ognuna delle grandezze sopra elencate, tramite il confronto con il fit.

Dalle distribuzioni è stato estrapolato il valore medio con il suo errore e il loro scarto quadratico medio. Per evitare correlazioni sui Δt si è ricavata un'ulteriore grandezza come segue $\Delta t_{\text{scorrelati}} = t_{2j} - t_{2j-1}$ dove $j = 1, \dots, \frac{N}{2}$ con N numero di gocce del rispettivo video. In figura 3.3 si riporta un esempio della distribuzione dei $\Delta t_{\text{scorrelati}}$ parallelo a quelli di figura 3.2.

Inoltre dal reciproco della media dei $\Delta t_{\text{scorrelati}}$ è stato ricavato un valore, con il relativo errore, della frequenza di passaggio delle gocce nel canale di uscita.

In ultima analisi è stata fatta una verifica della presenza di eventuali andamenti sistematici nel dispositivo (in particolare dovuti a possibili oscillazioni nei valori delle portate) tramite i grafici dei Δt e dei $\Delta t_{\text{scorrelati}}$ sul numero della goccia. In figura 3.4 si riporta un esempio.

Dai due grafici si può osservare come entrambi i Δt siano distribuiti casualmente, quindi se anche fosse presente un andamento sistematico (non escludibile a priori), sarebbe comunque di molto inferiore rispetto all'errore casuale commesso.

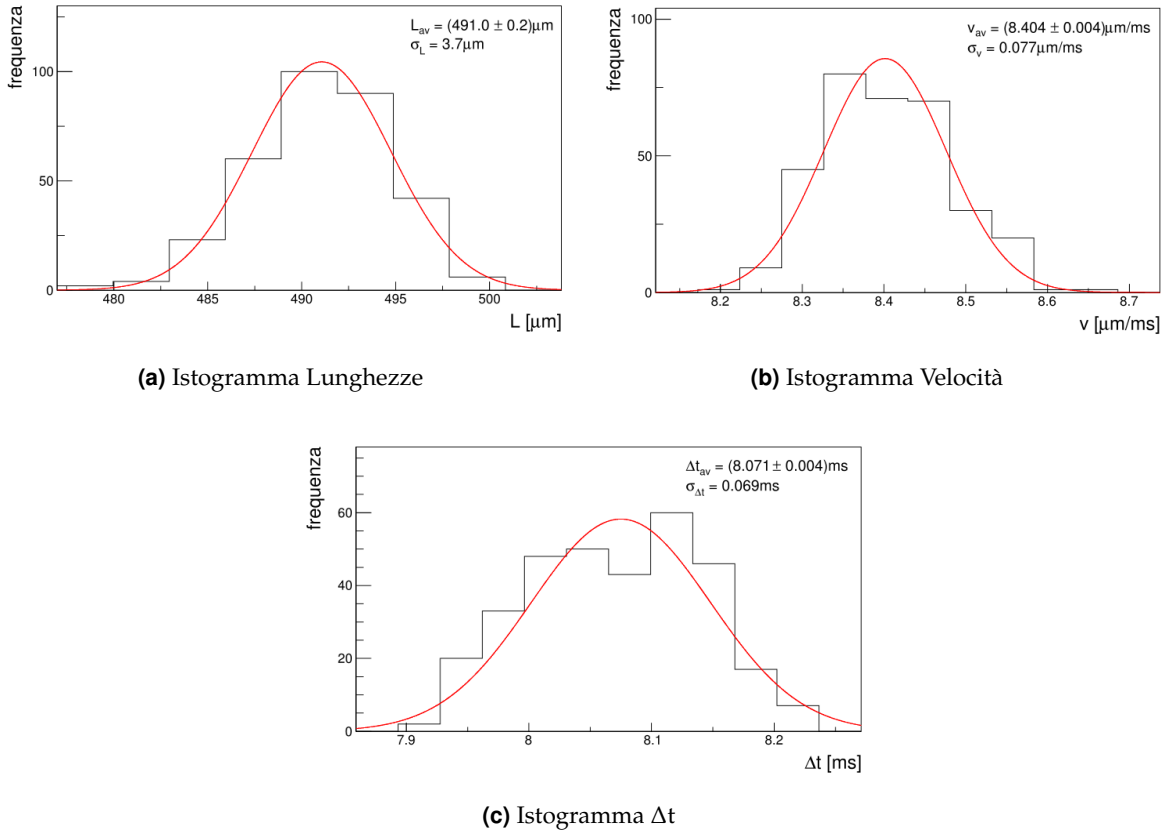


Figura 3.2: Le tre immagini rappresentano la distribuzione di lunghezze (a), velocità (b) e Δt (c) riferite alla configurazione di portate $Q_D=30\mu\text{L min}^{-1}$, $Q_C=20\mu\text{L min}^{-1}$ e con il sample rate della telecamera impostato a 860 frame per secondo e concentrazione di tensioattivi nulla. In tutte le figure sono riportati i valori medi con il relativo errore e lo scarto quadratico medio della distribuzione, nonché i fit gaussiani a titolo di confronto.

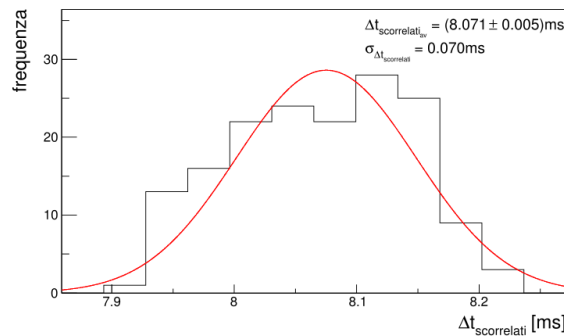


Figura 3.3: L'immagine rappresenta la distribuzione dei $\Delta t_{\text{scორელატი}}$ riferita allo stesso video di immagine 3.2. Si nota come l'area infatti sia circa la metà dell'istogramma di figura 3.2c. Anche in questo caso sono riportati i valori medi con il relativo errore e lo scarto quadratico medio della distribuzione, nonché i fit gaussiani a titolo di confronto.

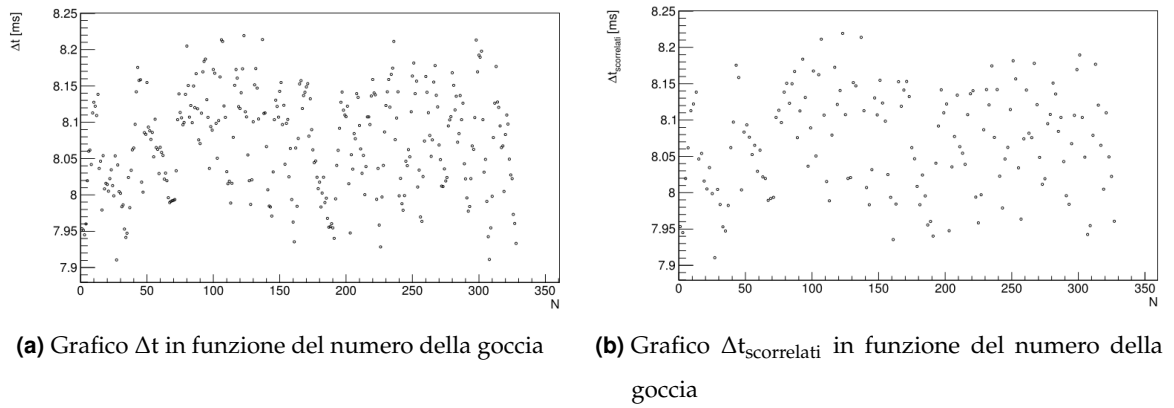


Figura 3.4: Le due immagini rappresentano i grafici Δt sul numero della goccia (a) e $\Delta t_{\text{scorrelati}}$ sul numero della goccia (b), entrambi riferiti allo stesso video delle figure precedenti.

Risultati

Si riepilogano i risultati ottenuti per la caratterizzazione del dispositivo: le medie, i relativi errori ed errori quadratici medi di lunghezza, velocità e frequenza. Nel range di portate investigato si sono ottenute frequenze di generazione della gocce che variano da un minimo di 3.65 Hz ad un massimo di 315.7 Hz per una concentrazione di tensioattivo di 2.7 volte la CMC, e da 1.77 Hz a 364.34 Hz per il caso senza tensioattivo. Inoltre la dispersione sulla frequenza non è mai superiore al 5%, salvo i casi in cui le portate siano inferiori a $7 \mu\text{L min}^{-1}$ in cui si arriva ad un massimo del 10%. Analogamente la dispersione delle velocità non supera mai il 7%. Per quanto riguarda la lunghezza si è raggiunto un massimo di $761 \mu\text{m}$ ed un minimo di $187 \mu\text{m}$ per una concentrazione di tensioattivo di 2.7 volte la CMC, e un massimo $833 \mu\text{m}$ ed un minimo di $199 \mu\text{m}$ per il caso senza tensioattivo. La dispersione massima ottenuta sulla lunghezza è inferiore al 3%, dimostrando un'alta riproducibilità nella lunghezza. Questo risultato è molto significativo dal punto di vista microfluidico, data l'importanza di avere un buon controllo sulle dimensioni della goccia. Si è dimostrato quindi come il dispositivo sia perfettamente allineato con gli standard riportati in letteratura fabbricati in altri materiali [8] e [9]. Il LiNbO_3 si rivela da quest'analisi un materiale adatto alla realizzazione di T-junction e più in generale ad un suo utilizzo in optofluidica.

3.2 Modello teorico

I dati appena presentati sono stati poi utilizzati come punto di partenza per un'analisi più dettagliata e approfondita che è basata sul seguente modello teorico. Si è andati nello specifico a verificare la compatibilità tra i modelli teorici sulle T-junction presenti in letteratura e i dati sperimentali ottenuti dalle T-junction in LiNbO_3 . Lo scopo finale è triplice: il confronto tra modello teorico e dati sperimentali, la caratterizzazione del dispositivo e l'analisi del suo regime di funzionamento. Il modello teorico preso in considerazione è quello proposto da Christopher *et al* [10] in cui vengono analizzate le forze in gioco nel momento della formazione della goccia. In particolare gli autori indagano sul modo di formazione della goccia in transizione di regime, da squeezing a quello di dripping. Il modello è un'estensione di uno precedente redatto da Garstecki *et al* [11], la cui validità è limitata al regime di squeezing definiti in sezione 1.2 a pagina 5. Si farà in seguito una verifica di confronto tra i due modelli rispetto ai nostri dati.

Si riportano in figura 3.5 le grandezze prese in considerazione nell'articolo [10], che saranno le stesse citate qui. Il modello si suddivide in due fasi: la prima, che consiste nella fase di crescita

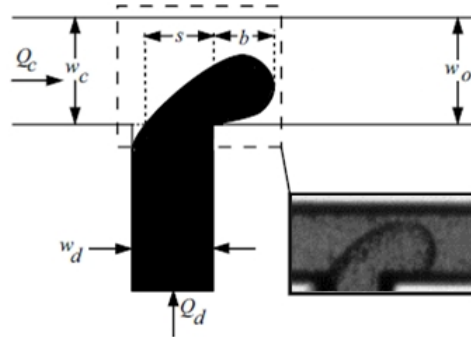


Figura 3.5: Schema delle grandezze considerate, come nel caso di Garstecki *et al* la goccia in formazione viene approssimata come sferica, quindi anche **il diametro perpendicolare alla figura è lungo b** . Nel riquadrino più piccolo è mostrato un frame di un video ripreso con il già descritto apparato. Le portate in quel video erano $Q_c=12\mu\text{L min}^{-1}$ e $Q_d=40\mu\text{L min}^{-1}$

della goccia nel canale di fase continua, e la seconda, che consiste nella fase di distacco della goccia dalla giunzione. In particolare il secondo momento è riferito al periodo di tempo, in cui il volume di liquido (collo di lunghezza s nella figura 3.5), che tiene legata la goccia in formazione al canale della fase dispersa, si restringe sempre di più fino al momento in cui si ha la separazione fra la singola goccia e il resto della fase dispersa. Christopher calcola un contributo alla lunghezza per ognuna di queste due fasi di formazione.

In un primo momento la dinamica di crescita della goccia è dominata da tre forze primarie:

- **la forza di capillarità** che va contro la deformazione dell'interfaccia opponendosi alla rottura della goccia. La forza è dovuta alla differenza di pressione prima e dopo la goccia in direzione del flusso. Le due pressioni sono calcolate mediante l'equazione di Laplace, in cui σ rappresenta la tensione superficiale tra i liquidi all'interfaccia e le curvature sono calcolate da considerazioni sulla geometria della goccia.

$$F_\sigma \approx \left[-\sigma \left(\frac{2}{b} + \frac{2}{h} \right) + \sigma \left(\frac{1}{b} + \frac{2}{h} \right) \right] b h \approx -\sigma h \quad (3.2.1)$$

dove h rappresenta la profondità dei canali (considerata uguale per tutti i canali).

- **la forza viscosa** dovuta al trascinamento prodotto dal flusso della fase continua su quella dispersa. Questa è calcolata come il prodotto tra la viscosità della fase continua e lo shear rate γ , dovuto allo scorrimento della fase continua nel restringimento tra parete superiore del canale e goccia in formazione. γ viene approssimato come il rapporto tra la velocità u_{gap} della fase continua all'interfaccia con la fase dispersa e la larghezza $w_c - b$ del restringimento:

$$F_\tau \approx \mu_c \frac{u_{gap}}{(w_c - b)} b h \approx \mu_c \frac{Q_c}{h(w_c - b)^2} b h \approx \frac{Q_c b \mu_c}{(w_c - b)^2} \quad (3.2.2)$$

- **la forza di pressione** è dovuta all'ostruzione del canale a causa dalla creazione della goccia, e stimata in maniera analoga a Garstecki *et al* [11]. Garstecki la approssima come la pressione caratteristica derivante dall'analisi di un flusso guidato a pressione in un restringimento di lunghezza b e sezione rettangolare di dimensioni h e $w_c - b$ nell'approssimazione in cui $h \gg w_c - b$.

$$F_p \approx \Delta p_c b h \approx \frac{\mu_c Q_c b^2}{(w_c - b)^3} \quad (3.2.3)$$

L'idea alla base del modello è che nel momento in cui le tre forze si compensano, ovvero la forza di capillarità non riesca più a contrastare le altre forze, la goccia inizi la seconda fase, in cui il collo, che teneva la goccia collegata al canale della fase dispersa, si stringe fino alla rottura della stessa. Nel momento di transizione, infatti, la forza di capillarità non è abbastanza elevata da compensare le altre forze, le quali a sua volta tendono a spingere la goccia lungo il canale della fase continua, strozzando il collo sopra citato. Il contributo alla lunghezza b dovuto alla prima fase è quello raggiunto dalla goccia, nel momento critico in

cui le tre forze si compensano, ovvero risolvendo l'equazione $F_p + F_\tau + F_\sigma = 0$ in funzione di b . con semplici calcoli si ottiene la relazione:

$$(1 - \bar{b})^3 = \bar{b} \cdot Ca \quad (3.2.4)$$

Dove $\bar{b} \equiv \frac{b}{w_c}$ e Ca è il parametro di capillarità descritto in sezione 1.2 a pagina 5. Dall'equazione (3.2.4) emerge che Ca è il valore fondamentale da cui dipende la grandezza iniziale della goccia.

Per ottenere il secondo contributo alla lunghezza, in [10] si assume che la velocità con cui il collo viene ristretto sia quella della fase continua $u_{squeeze} \approx u_C = \frac{Q_C}{w_c h}$, mentre la velocità di crescita della lunghezza della goccia in formazione, nel periodo di tempo in cui il collo si restringe, viene approssimata come segue $u_{growth} \approx \frac{Q_D}{bh} = \frac{u_D \Lambda}{b}$, dove $\Lambda = \frac{w_D}{w_c}$ e $u_D = \frac{Q_D}{w_D h}$. In definitiva il contributo da sommare a quello calcolato tramite 3.2.4 è stimato moltiplicando il tempo impiegato nella rottura della goccia $t_{squeeze} \approx \frac{w_d}{u_{squeeze}}$ e la velocità di crescita u_{growth} . Si ottiene così in conclusione dai due contributi l'espressione per la lunghezza della goccia :

$$\hat{L} \approx \bar{b} + \frac{\Lambda}{\bar{b}} \phi \quad (3.2.5)$$

dove $\phi = \frac{Q_D}{Q_C}$ e $\hat{L} = \frac{L}{w_c}$ che rappresenta una lunghezza efficace. La quale per $\bar{b} \rightarrow 1$ e $\Lambda = \alpha$ tende all'equazione di Garstecki *et al*:

$$\hat{L} \approx 1 + \frac{\alpha}{\bar{b}} \phi \quad (3.2.6)$$

A partire dall'equazione (3.2.5) per la lunghezza, in Christopher *et al* si ricavano altre due relazioni molto importanti che verranno confrontate con i nostri risultati:

- La prima lega la frequenza di produzione delle gocce, f a Ca :

$$\bar{f} = \bar{\beta} \cdot Ca^\alpha \quad (3.2.7)$$

dove $\bar{f} = f t_{cap}$ rappresenta una frequenza efficace, con $t_{cap} = \frac{\mu_c w_c}{\sigma}$ e $\bar{\beta}$ è il coefficiente di proporzionalità. L'andamento precedente per la frequenza è stato dimostrato in [10] essere valido per rapporti di viscosità $\lambda = \frac{\mu_D}{\mu_C}$ tra 1/6 e 1/350 e valori di Ca tra 0.04 e 0.001.

- La seconda lega il volume della goccia V a Ca a al rapporto ϕ tra i flussi delle due fasi:

$$\bar{V} = \frac{\phi}{\bar{\beta}} \cdot Ca^{1-\alpha} \quad (3.2.8)$$

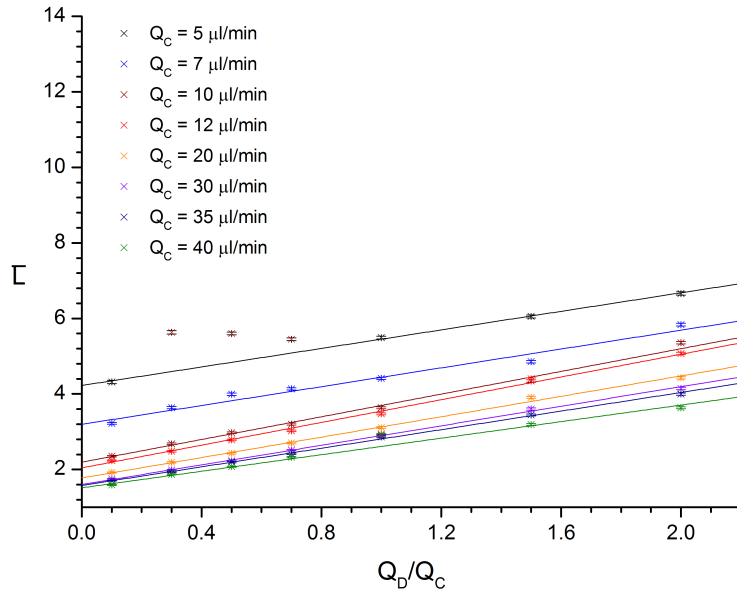
dove $\bar{V} = \frac{V}{w_c^2 h}$ rappresenta un volume efficace.

3.3 Elaborazione e presentazione dei risultati

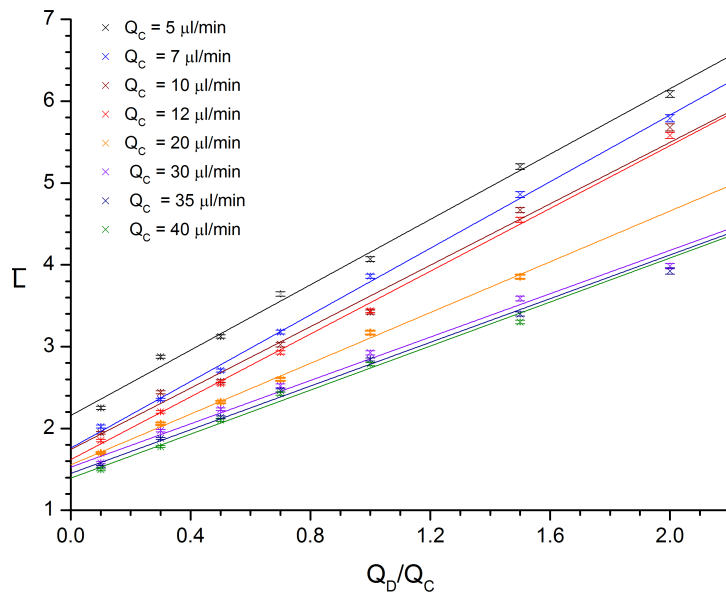
I dati ottenuti dalla prima analisi sono per entrambe le concentrazioni di tensioattivo utilizzato (0 e 2.7 volte la CMC): lunghezza media $\bar{L}$, e la frequenza f di produzione delle gocce per ogni combinazione di portate di fase dispersa e continua. Si riepilogano le possibili portate impostate: quella dell'esadecano è stata impostata a 5, 7, 10, 12, 20, 30, 35, 40 $\mu\text{L min}^{-1}$; mentre quella dell'acqua a 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2 volte quella dell'olio. Per prima cosa si è analizzata la linearità dell'andamento della lunghezza rispetto al rapporto delle portate $\phi = \frac{Q_D}{Q_C}$, andando così a verificare la compatibilità dei nostri dati sperimentali con l'equazione (3.2.5). Si riportano in figura 3.6 la totalità dei dati (di entrambe le concentrazioni di tensioattivo) con relativi fit.

Le operazioni di interpolazione lineare sono state fatte escludendo i punti a distanza maggiore di 5σ dalla funzione interpolata, a parte per la serie con il valore minimo di Q_C , per la quale 3 punti su 7 sono stati esclusi dal fit. Possiamo, quindi, confermare la proporzionalità tra lunghezza delle gocce e rapporto delle portate per Q_C maggiore di $7\mu\text{L min}^{-1}$. Inoltre i valori dell'intercetta portano a validare la scelta del modello di Christopher *et al* a discapito di quello di Garstecki *et al*, infatti l'intercetta ottenuta non è compatibile con 1 come invece in equazione (3.2.6). Per quanto riguarda i dati sperimentali a $Q_C = 5\mu\text{L min}^{-1}$, dal momento che l'errore casuale, dei punti esclusi dal fit, risulta dello stesso ordine di quelli della stessa serie e di quelle successive, dobbiamo ipotizzare la presenza di un eventuale errore sistematico o una differenza nel comportamento del dispositivo a bassi rapporti tra i flussi delle due fasi e bassi flusso della fase continua. La scarsità di punti e la mancanza di serie a portate inferiore, con le quali confrontare l'andamento, impedisce di discernere tra queste ipotesi. Si è poi proceduto al confronto dei dati con l'equazione (3.2.7). I valori di Ca sono stati ottenuti dalla relazione $Ca = \frac{\mu_C u_C}{\sigma} = \frac{\mu_C Q_C}{\sigma w_C h}$, dove w_C e h sono riportati in tabella 1.1 a pagina 14, $\sigma = 50.7 \pm 0.3 \text{ mN m}^{-1}$ per l'esadecano puro, e $\sigma = 10 \pm 0.3 \text{ mN m}^{-1}$ per 2.7 volte la CMC [12], infine μ_C è di 3.0041 mPa s a 25°C (www.ddbst.com). L'equazione (3.2.7) descrive in maniera adeguata la maggior parte dei dati sperimentali ad esclusione di quelli in un regime di Ca compreso tra 0.0004 e 0.0006, in figura 3.7 si riportano due grafici di confronto delle due situazioni: in figura (a) si presenta un caso in cui il regime di Ca garantisce l'andamento simile a quello del modello, mentre in figura (b) si riporta un esempio in cui sono presenti dei punti che si distaccano dal modello. I punti in questione sono i 2 a più basso Ca , ai 4 rapporti di portata minori ed esclusivamente per il caso con l'esadecano senza tensioattivo.

Escludendo questi punti fuori andamento e fittando i dati con la relazione ipotizzata

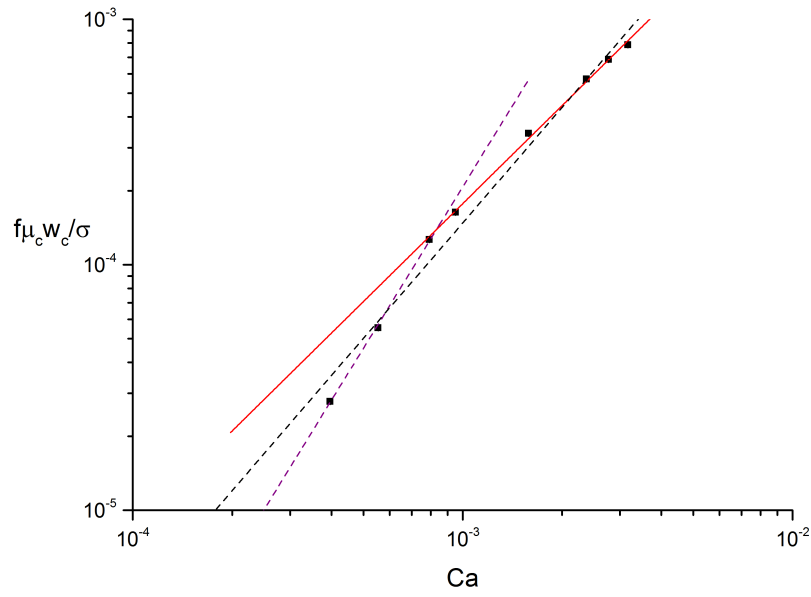


(a) 0 volte la CMC

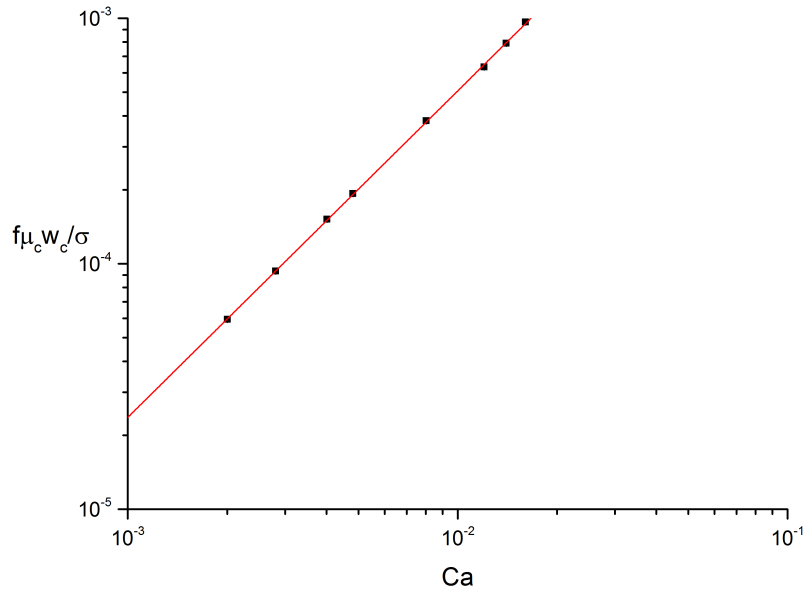


(b) 2.7 volte la CMC

Figura 3.6: Le due immagini rappresentano i grafici dei valori sperimentali della lunghezza efficace $\hat{L} = \frac{L}{w_C}$ con i loro errori (in nero) su $\frac{Q_C}{Q_D}$. Per ogni valore di Q_C si è ottenuta una retta, ottenuta tramite fit lineare. Questi grafici confermano la linearità esposta dall'equazione (3.2.5).



(a) 0 volte la CMC



(b) 2.7 volte la CMC

Figura 3.7: Le due immagini rappresentano i grafici dei valori sperimentali della frequenza efficace $\bar{f} = \frac{\mu_c w_c f}{\sigma}$ (in nero), in cui gli errori sono minori del puntatore quadrato che indica i punti, su Ca con i fit delle funzione (3.2.7). Entrambe le figure sono riferite alla serie di dati con $\frac{Q_c}{Q_D} = 0.3$. In figura (a), caso di concentrazione di tensioattivo 0 volte la CMC, sono evidenziati: in rosso il fit dei punti con Ca maggiore di 0.0006, in nero tratteggiato il fit per la totalità dei punti, e in viola un fit per evidenziare la differenza di andamento dei dati con Ca compreso tra 0.0004 e 0.0006. La figura (b) è riferita all'altra concentrazione di tensioattivo. In rosso è presentato il fit della relazione (3.2.7). La scala per entrambi le figure è doppio logaritmica.

dal modello, si ritrova una buona compatibilità tra teoria e dati sperimentali. Per quanto riguarda, invece, i punti esclusi è evidente dalla figura 3.7a che abbiano un andamento sistematico. Si può ipotizzare che questo andamento sia dovuto alla presenza di un nuovo regime, data la ripetitività dell'andamento su più set di valori. Inoltre Christopher non raggiunge questi valori di Ca nella sua analisi, il fatto quindi che si sia riscontrata una situazione di questo tipo non era prevedibile ma neanche escludibile a priori. Un'altra prova che avvalora questa ipotesi è il fatto che i punti, agli stessi valori di portata ma ad una diversa concentrazione di tensioattivi, seguano perfettamente il modello utilizzato, evidenziando così che il distacco dalla relazione sia dovuto proprio al diverso valore di Ca e non alle portate. Si ricorda infatti che, a così bassi valori delle portate, il dispositivo diventava maggiormente sensibile a piccole variazioni delle stesse. Si osserva infine che, al medesimo cambio di regime, possono essere attribuite le deviazioni dalla linearità della (3.2.5) dei dati sperimentali con $Q_C = 5\mu\text{L min}^{-1}$ discusse in precedenza. Infatti le misure da cui sono stati ottenuti costituiscono un sottoinsieme di quelle a basso Ca che non rispettano la relazione (3.2.7).

Per togliere ogni dubbio sono necessarie in ogni caso indagini più approfondite. Il confronto con la teoria di Christopher è stato fatto comunque analizzando i punti in cui il modello risultava adeguato. Per ogni valore di $\phi = \frac{Q_D}{Q_C}$ e per entrambe le concentrazioni di SPAN®80 si è eseguito il fit lineare dei grafici del logaritmo della frequenza in funzione del logaritmo di Ca per ricavarne la pendenza, che non è altro che $l'\alpha$ dell'equazione (3.2.7). Sia nel caso senza tensioattivo che in quello con una concentrazione di SPAN 80 pari a 2.7 volte la CMC, i valori di α al variare di ϕ sono tra loro compatibili (entro 1σ), a dimostrazione del fatto che α non dipende dal rapporto tra i flussi delle fasi dispersa e continua, come previsto dal modello teorico. Si riporta in figura 3.8 un grafico che presenta i valori di α per le due concentrazioni con le loro medie.

Inoltre, i valori delle medie pesate di α per le 2 concentrazioni di tensioattivo, risultano essere compatibili entro 1σ con il valore di 1.31 ± 0.03 stimato in Christopher *et al*, nonché compatibili tra loro. Questo conferma ulteriormente la legge (3.2.7) e porta ad ipotizzare l'indipendenza di α anche dalla tensione superficiale σ non indagata in [10].

In ultima istanza sono stati visualizzati i dati corrispondenti all'equazione (3.2.8) con i relativi fit. Per quest'ultima analisi bisogna tenere in considerazione il fatto che si sono misurate lunghezze e non volumi, è stata fatta quindi una approssimazione del volume V .

$$V = Lhw_C - \Delta V \quad (3.3.1)$$

dove ΔV è la differenza di volume tra il parallelepipedo di dimensioni L , h e w_C e forma reale della goccia. Per calcolare il volume di ciascuna delle estremità ricurve della goccia le si è approssimate ad un mezzo ellissoide. Il semiasse ortogonale al flusso e alla parete laterale del canale ha un valore di $\frac{w_C}{2}$, quello ortogonale al flusso e parallelo alla parte laterale è $\frac{h}{2}$, infine quello parallelo al flusso è stato stimato come $\frac{w_C}{2}$. Si è così ottenuto un valore di $V_{halfell} = \frac{2}{3}\pi\frac{w_C^2h}{8}$, e si ricava:

$$\Delta V = 2 \left(\frac{w_C^2 h}{2} - \frac{2}{3}\pi\frac{w_C^2 h}{8} \right) \quad (3.3.2)$$

da cui infine per ulteriori approssimazioni si ricava la seguente formula per il volume efficace, che si ricorda essere $\bar{V} = \frac{V}{w_C^2 h}$:

$$\bar{V} = \hat{L} - \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) \quad (3.3.3)$$

In figura 3.9 sono presentati i grafici ottenuti.

Rispetto alle altre relazioni, quest'ultima è quella in cui il modello teorico interpola peggio i dati sperimentali. Comunque l'andamento generale della curva è ben confermato, infatti anche il dato peggiore non si discosta dal fit di più di 4 volte il suo errore. Non bisogna dimenticare che questi dati sono anche influenzati dall'approssimazione del volume, che

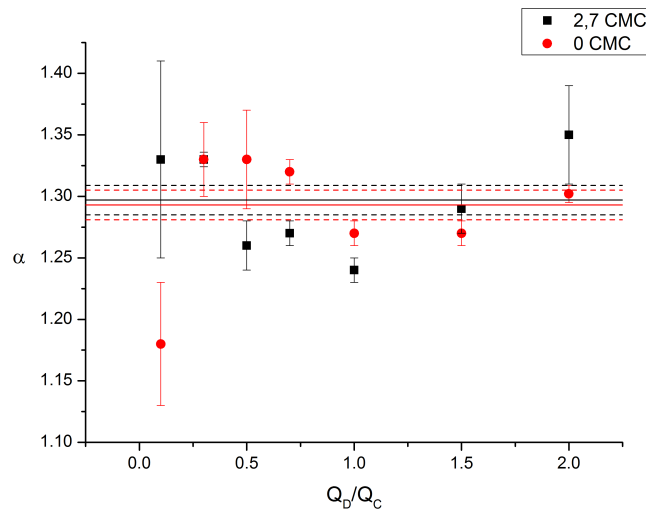
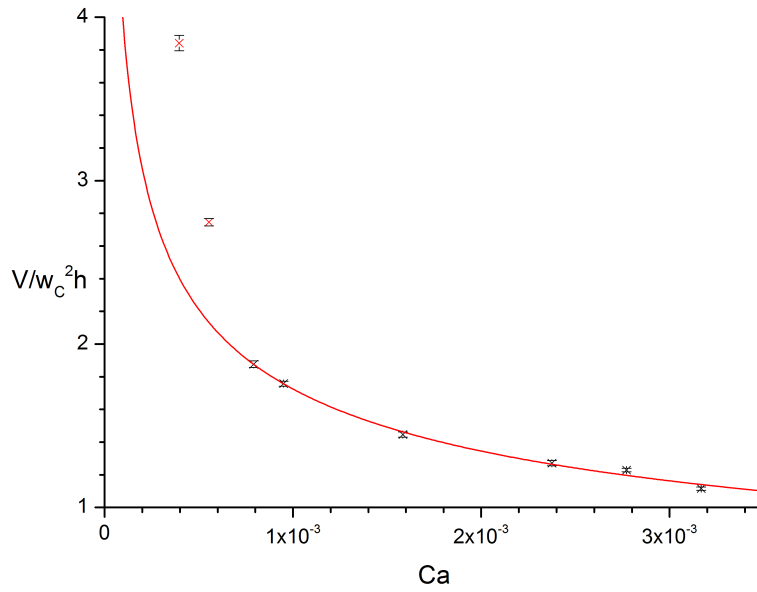
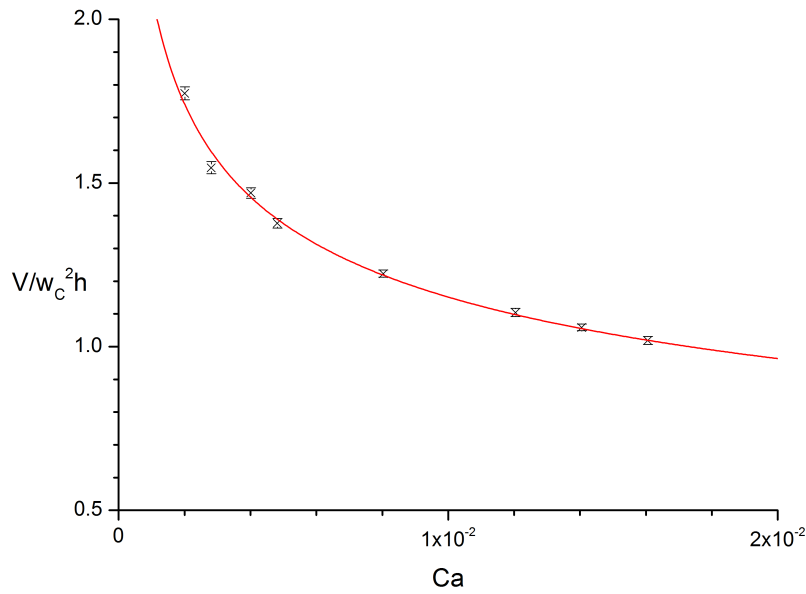


Figura 3.8: L'immagine rappresenta i valori di α ottenuti dall'analisi dei dati sperimentali ottenuti per fit della relazione (3.2.7). In nero è riportato il set di α per la concentrazione di tensioattivo 2.7 volte la CMC, con la sua media pesata (linea nera) e i valori a 3 volte l'errore della media (linee nere tratteggiate). Analogamente è presentato il set di α per la concentrazione di tensioattivo 0 volte la CMC, solo che in questo caso gli oggetti grafici sono di colore rosso.



(a) 0 volte la CMC



(b) 2.7 volte la CMC

Figura 3.9: Le due immagini rappresentano i grafici dei valori sperimentali del volume efficace $\bar{V} = \frac{V}{w_c^2 h}$ (in nero) su Ca con i fit delle funzione (3.2.8). Entrambe le figure sono riferite alla serie di dati con $\frac{Q_C}{Q_D} = 0.1$, la figura (a) è riferita al caso di concentrazione di tensioattivo 0 volte la CMC, mentre la (b) all'altro caso. Per entrambe è evidenziato in rosso il fit della relazione (3.2.8). In figura (a) i punti con Ca inferiore a 0.0006 stati esclusi dal operazione di fitting per il motivo esposto precedentemente.

porta sicuramente un ulteriore errore sistematico. Si riporta in figura 3.10 per completezza l'analogo grafico dei valori di α fatto per la relazione (3.2.7), per quest'ultima analisi.

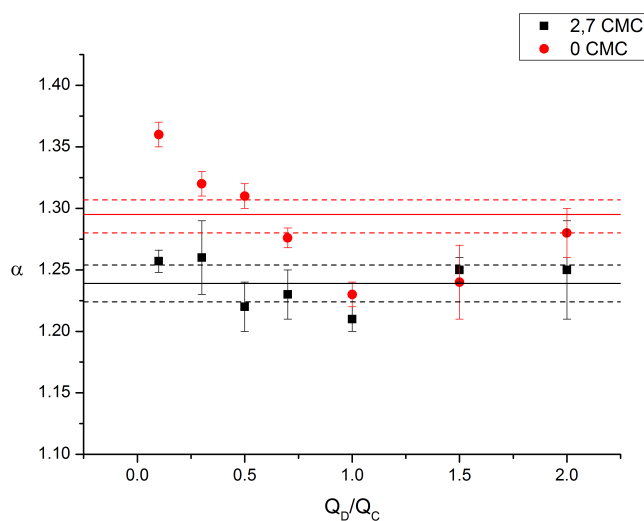


Figura 3.10: L'immagine rappresenta i valori di α ottenuti dall'analisi dei dati sperimentali ottenuti per fit della relazione (3.2.8). In nero è riportato il set di α per la concentrazione di tensioattivo 2.7 volte la CMC, con la sua media pesata (linea nera) e i valori a 3 volte l'errore della media (linee nere tratteggiate). Analogamente è presentato il set di α per la concentrazione di tensioattivo 0 volte la CMC, solo che in questo caso gli oggetti grafici sono di colore rosso.

Dalla figura 3.10 è evidente la minore qualità di questi valori rispetto a quelli riferiti all'analisi delle frequenze, ma come detto in precedenza l'approssimazione sul volume influisce molto questo risultato.

Infine in figura 3.11 sono rappresentati i risultati complessivi ottenuti per α (in particolare in questo grafico sono raffigurate le medie pesate $\bar{\alpha}$ per ogni set di α) presi da (3.2.7) e (3.2.8), con il valore ottenuto da Christopher.

Si evince la buona compatibilità tra tutti i valori con quello di Christopher per entrambe le concentrazioni, non dimenticando le approssimazioni fatte per la relazione (3.2.8). In ogni caso tutte le determinazioni di α sono compatibili entro 3 volte l'errore, σ , sul valore in [10]. In particolare si evidenzia come i valori determinati dalla relazione (3.2.7) siano compatibili entro 1 σ .

Si può, quindi, affermare che i nostri dati sperimentali confermino il modello di Christopher nell'intervallo di valori di Ca compresi tra 0.00079 e 0.016. Mentre al di sotto di questo intervallo, come discusso in precedenza, si necessita uno studio più mirato e approfondito per confermare o smentire la presenza di un diverso regime.

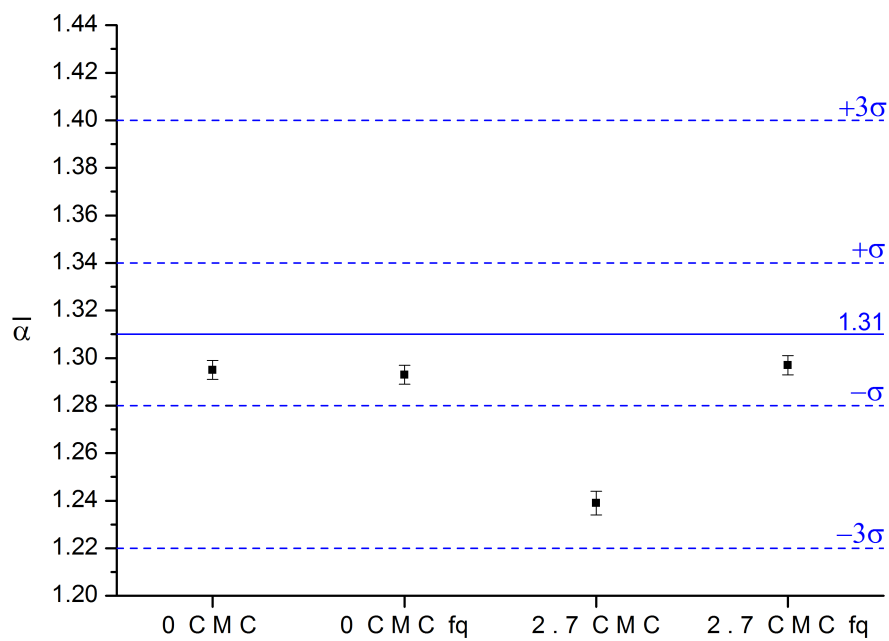


Figura 3.11: Il grafico riporta i valori medi di $\bar{\alpha}$ in ordinata e in ascissa il set a cui sono riferiti, con ovvio significato delle nomenclatura. La linea blu piena rappresenta il valore ottenuto in [10] (1.31), mentre quelle tratteggiate rappresentano le distanze dallo stesso in termini dell'errore σ di 0.03 riportato in [10].

Conclusioni

Gli obiettivi del presente lavoro erano la fabbricazione, la caratterizzazione di una T-junction in LiNbO_3 . Nonché il confronto dei dati sperimentali con i modelli teorici della letteratura. La fabbricazione è stata svolta in tre fasi: la prima ha compreso lo scavo nel campione di niobato dei canali e la loro caratterizzazione geometrica, la seconda è consistita nella chiusura del dispositivo con il PDMS e la terza nella funzionalizzazione delle superfici dei canali. Realizzato il circuito microfluidico lo si poi è caratterizzato, andando ad accertarsi delle performance e le potenzialità del dispositivo tramite le misure di lunghezza, frequenza e velocità delle gocce in funzione di vari parametri (il rapporto delle portate delle due fasi e la concentrazione di surfattanti nella fase dispersa).

Data l'innovazione del dispositivo (non è presente alcun riferimento in letteratura di circuito microfluidico integrato in LiNbO_3) già riuscire ad ottenere la produzione di gocce sarebbe stato un successo, invece in questo lavoro si è riusciti anche a raggiungere delle buone performance del dispositivo in campo microfluidico. I risultati da evidenziare sono da una parte la produzione di gocce senza l'aggiunta di surfattante, e dall'altro i relativamente bassi valori delle dispersioni sulle grandezze misurate (inferiore al 5% sulla lunghezza, al 7% sulla frequenza e al 10% sulla velocità, allineati con quelli presenti in letteratura). Il LiNbO_3 e tutta la procedura di lavorazione per ottenere la T-junction si sono quindi rivelati efficaci e funzionali, ed inoltre il dispositivo microfluidico in niobato si allinea con i generatori di gocce microfluidici citati in letteratura realizzati con altri materiali più tradizionali. Alla luce dei risultati ottenuti possiamo perciò confermare la validità, l'efficacia e la duttilità del niobato di litio utilizzato come substrato per un circuito microfluidico.

Infine il confronto con i modelli noti in letteratura ha portato alla riconferma dell'allineamento

del niobato con gli altri materiali microfluidici. Si è verificata, infatti, la buona compatibilità tra valore teorico e interpolato del parametro fondamentale α , che lega il volume e la frequenza tramite legge esponenziale al numero di Capillarità Ca (che compara la relativa importanza dello stress viscoso rispetto alla pressione di capillarità). La compatibilità è inferiore a 3σ per entrambe le concentrazioni di surfattante. Solo per alcuni particolari set di misure, caratterizzate da un Ca 0.0004 e 0.0006, si è evidenziato un andamento sistematico particolare. Considerate le buone performance del dispositivo e notato un trend sistematico comune a tutti questi set di misure anomale (visto anche l'utilizzo non comune in microfluidica di entrambe le fasi senza l'aggiunta di tensioattivo), si è ipotizzato un possibile sconfinamento in un regime di produzione di gocce non previsto dal modello. Dato lo scarso numero di punti, che presentano questa caratteristica, sono necessarie ricerche ed analisi più approfondite che indaghino sulla natura e le reali cause di questo andamento. Quindi questo lavoro di tesi ha raggiunto gli obiettivi prefissati, ma anche aperto nuove prospettive per ricerche e approfondimenti futuri sull'utilizzo del niobato in microfluidica. Per quel che riguarda gli scopi del progetto di ricerca in cui si inserisce questo lavoro, si sono soddisfatte le prerogative necessarie al sottosistema microfluidico del prototipo finale, in particolare la T-junction in niobato genera gocce di determinati volumi e ad una determinata frequenza, in funzione delle portate delle due fasi. Le gocce così realizzate potranno essere poi analizzate otticamente dal prototipo in realizzazione.

Bibliografia

- [1] T. Volk and M. Woehlecke. *Lithium Niobate*. Springer, 2008. (Citato alle pagine 2 e 4)
- [2] Yu.N. Korkishko and V.A. Fedorov. *Ion exchange in single crystals for integrated optics and optoelectronics*. Cambridge international science publishing, 1999. (Citato a pagina 4)
- [3] G. F. Christopher and S. L. Anna. Microfluidic methods for generating continuous droplet streams. *Journal of Physics D:Applied Physics*, 40, 2007. (Citato a pagina 6)
- [4] R. Seeman, M. Brinkmann, T. Pfhol, and S. Herminghaus. Droplet based microfluidics. *Report on progress in physics*, 75, 2011. (Citato a pagina 6)
- [5] G. Pozza, S. Kroesen, G. Bettella, A. Zaltron, M. Esseling, G. Mistura, P. Sartori, E. Chiarello, M. Pierno, C. Denz, and C. Sada. T-junction droplet generator realised in lithium niobate crystals y laser ablation. *Sottomesso a Optofluidics, Microfluidics and Nanofluidics*, 2014. (Citato a pagina 10)
- [6] Jessamine Ng Lee, Cheolmin Park, and George M. Whitesides. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *American Chemical Society*, 2003. (Citato a pagina 16)
- [7] J.H Xu, S. W. Li, Y. J. Wang, and G. S. Luo. Controllable preparation of monodisperse o/w and w/o emulsions in the same microfluidic device. *Langmuir*, 22, 2006. (Citato a pagina 20)
- [8] J. D. Wehking, M. Gabany, L. Chew, and R. Kumar. Effects of viscosity, interfacial tension, and flow geometry on droplet formation in a microfluidic t-junction. *Microfluid Nanofluid*, 2014. (Citato a pagina 31)

-
- [9] V. van Stejin, C. R. Kleijn, and M.T. Kreuzerb. Predictive model for the size of bubbles and droplets created in microfluidic. *Lab on chip*, 2010. (Citato a pagina 31)
- [10] Gordon F. Christopher, N. Nadia Noharuddin, Joshua A. Taylor, and Shelley L. Anna. Experimental observations of the squeezing-to-dripping transition in t-shaped microfluidic junctions. *Physical Review*, 78, 2008. (Citato alle pagine 32, 34, 38, 41 e 42)
- [11] P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone, and G.M Whitesides. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic t-junction— scaling and mechanism of break-up. *Lab on a Chip*, 6, 2006. (Citato alle pagine 32 e 33)
- [12] K.L. Mittal Girma Biresaw. *Surfactants in Tribology*. CRC Press, 2008. (Citato a pagina 35)