

# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Caratterizzazione di un sensore di indice di rifrazione  
realizzato in un dispositivo opto-microfluidico in  $\text{LiNbO}_3$

Relatore:

Prof.ssa Cinzia Sada

Correlatore:

Dr. Riccardo Zamboni

Laureando:

Marco Cavatorta

Anno Accademico 2017/2018



# Abstract

Il lavoro di tesi consiste nella caratterizzazione opto-microfluidica di un dispositivo realizzato in niobato di litio che integra uno stadio di guide di luce e uno stadio di generazione di gocce in canali microfluidici.

L'obiettivo è di testare le potenzialità e i limiti per misurare l'indice di rifrazione di micro-gocce al variare della loro composizione. Tale lavoro permetterà di definire i protocolli di misura ottimali per catalogare questo dispositivo come sensore.



# Indice

<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Introduzione</b>	<b>vii</b>
<b>1 Optofluidica</b>	<b>1</b>
1.1 Microfluidica . . . . .	2
1.2 Dispositivo in $\text{LiNbO}_3$ . . . . .	5
1.2.1 Fabbricazione delle guide d'onda . . . . .	5
1.2.2 Fabbricazione dei canali . . . . .	6
<b>2 Apparato e procedure</b>	<b>7</b>
2.1 Soluzioni e tensione superficiale . . . . .	8
2.1.1 Preparazione delle soluzioni . . . . .	8
2.1.2 Misure di tensione superficiale . . . . .	8
2.2 Set-up sperimentale . . . . .	13
2.2.1 Microfluidica . . . . .	13
2.2.2 Ottica . . . . .	14
2.3 Analisi del segnale . . . . .	16
<b>3 Presentazione e discussione dei risultati</b>	<b>21</b>
3.1 Parametri ottici . . . . .	22
3.2 Soluzioni di $\text{CaCl}_2$ . . . . .	23
3.3 Soluzioni di $\text{KCl}$ . . . . .	30
3.4 Soluzioni di etanolo . . . . .	38
3.5 Conclusioni . . . . .	43



# Introduzione

Negli ultimi anni si è sviluppato un grande interesse relativamente alle nuove proposte di risoluzione ai problemi medici tramite vari tipi di micro- e nano-tecnologie, tecnologie che permettono l'analisi di sistemi biologici complessi, come le cellule viventi, in tempi molto più brevi e a volte, se possibile, in tempo reale. In questo contesto spiccano le tecnologie opto-microfluidiche perché offrono la possibilità di integrare diverse funzionalità aprendo la strada alla realizzazione di un sistema lab-on-a-chip che permetta analisi veloci ed affidabili su ridottissime quantità di materiale. Ne consegue che la fabbricazione di micro- e nano-sistemi per analisi chimiche, per la manipolazione di fluidi e per l'integrazione di microsensori (chimici, biologici, ottici, fotonici, etc.) in dispositivi opto-microfluidici, sia stata ampiamente investigata.

Sono stati fatti passi da gigante da quando il primo dispositivo microfluidico venne realizzato: esso era un cromatografo a gas (GC) miniaturizzato, sviluppato alla Stanford University negli anni '70 [1]. Le potenzialità della microfluidica in fatto di applicazioni si sono rese evidenti agli inizi degli anni '80, quando l'affermarsi della biologia molecolare (lo studio dei genomi, del DNA, delle proteine ad esempio) richiese lo sviluppo di dispositivi molto sensibili per le analisi microscopiche. È in questo periodo che alcuni dispositivi microfluidici integrati con diverse funzionalità (ad esempio pretrattamento e rivelazione di campioni) hanno iniziato ad essere sviluppati. Fu così che la così detta Micro Total Analysis System (TAS) o Lab-on-a-Chip (LOC) divenne l'area a crescita più rapida per via dei vantaggi unici nel loro genere, come l'uso di quantità ridotte di fluidi, la migliore efficienza temporale nelle analisi, la taglia e il peso ridotti dei sistemi, il miglioramento nella trasportabilità e la decrescita dei costi di fabbricazione. Di conseguenza i sistemi microfluidici hanno trovato ampio range di applicazioni in ambiti come l'analisi molecolare, l'immunologia, la biologia molecolare, la microelettronica, la diagnostica, e la farmaceutica [2].

Le potenzialità della microfluidica vennero ad ogni modo espanso enormemente con l'aggiunta di componenti ottiche, come fonti di luce, specchi, reticoli, lenti e guide d'onda, che iniziarono ad essere incorporati nelle piattaforme microfluidiche. Nacque così il campo di ricerca denominato opto-microfluidica, che spinse ricercatori e compagnie a sperimentare varie tecniche ottiche per il sensing biochimico [3].

Tra gli altri, il bisogno di misurare l'indice di rifrazione (RI) e di sviluppare un sistema sensibile a questa proprietà dei materiali fu una delle prime sfide che la comunità scientifica cercò di affrontare. Sensori di indice di rifrazione sono infatti impiegati in svariate

aree, come la misura della salinità dell'acqua [4], l'analisi della qualità del carburante [5], oppure nei processi biotecnologici [6]. Inoltre venne mostrato che misure dirette dell'RI forniscono informazioni significative riguardo all'interazione farmaco/DNA e alla crescita delle cellule [7] [8]. A questo scopo vennero sperimentati molti approcci diversi, come gli interferometri di Mach-Zehnder [9], i risonatori a reticolo di fibre ottiche [10], oppure i sensori microstrutturati a fibre ottiche [11]. Al giorno d'oggi l'approccio più utilizzato per misurare l'RI è quello di sfruttare delle fibre ottiche da accoppiare con un apparato microfluidico così da creare una piattaforma opto-microfluidica. Solitamente vengono usati dei polimeri per modellare i circuiti microfluidici, in modo da ottenere materiali versatili a basso costo, nonostante la durata temporale e la riproducibilità delle misure non possano essere garantiti.

In questo contesto il lavoro di questa tesi vuole proporre un nuovo sistema capace di rilevare l'indice di rifrazione sfruttando i vantaggi dei sistemi microfluidici e l'alta sensibilità garantita dall'ottica integrata: il confinamento della luce in guide d'onda infatti permette un'alta potenza di trasmissione, mantenendo la compatibilità con un dispositivo trasportabile e ottimizzando l'accoppiamento con qualsiasi circuito microfluidico, specialmente se entrambi i sistemi sono integrati sullo stesso substrato. In questo lavoro i cristalli di niobato di litio vengono utilizzati come substrato grazie alle loro numerose proprietà elettroottiche, piezoelettriche e ottiche non lineari, che rendono possibile l'integrazione di molte altre funzionalità da essere accoppiate al sistema opto-microfluidico.

Il dispositivo usato in questo lavoro consiste in un substrato in  $\text{LiNbO}_3$  su cui sono state fabbricate delle guide d'onda accoppiate a dei canali microfluidici che permettono di generare gocce in configurazione a T-junction a flussi controllati nel range che va dai 10 ai 130  $\mu\text{l}/\text{min}$ . Sono state utilizzate soluzioni di  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  ed etanolo a diverse concentrazioni, con l'intento di testare il dispositivo con fluidi a diversi indici di rifrazione e variando anche parametri come la viscosità e la tensione superficiale. La tesi è organizzata come segue:

- capitolo 1: viene esposta brevemente la microfluidica, concentrandosi sul generatore di gocce a T-junction, del quale viene sinteticamente trattato un modello teorico. Viene poi presentato il cristallo di  $\text{LiNbO}_3$  e viene spiegata la fabbricazione del dispositivo.
- capitolo 2: vengono presentati nello specifico l'apparato di misura e la metodologia di analisi.
- capitolo 3: vengono discussi i risultati delle misure, da cui si ricavano i regimi di funzionamento. Si traggono infine le conclusioni di tutto il lavoro.

# Capitolo 1

## Optofluidica

In questo capitolo si descrive il modo in cui vengono generate le gocce nel dispositivo microfluidico usato, esponendo brevemente la teoria che regola il sistema. Si descrivono poi le caratteristiche principali del  $\text{LiNbO}_3$  e come i chip opto-microfluidici vengano fabbricati. Infine si espone l'effetto dell'indice di rifrazione sul segnale ottico di una guida di luce.

## 1.1 Microfluidica

La microfluidica è stato un ambito di grande interesse negli ultimi dieci anni per via delle sue numerose applicazioni in biologia, medicina e chimica. In particolare la microfluidica a gocce fornisce un ottimo strumento in quanto permette di controllare piccole quantità di fluido isolate da eventuali contaminazioni. Esistono molte tipologie di generatori di gocce in microfluidica, attivi e passivi. Tra quelli passivi sicuramente uno dei più citati in letteratura è la T-junction: essa è infatti la geometria più semplice realizzabile [12] [13].

Nella configurazione a T-junction due liquidi immiscibili scorrono in due canali separati che si incontrano ad un angolo di novanta gradi, il liquido che si vuole disperdere emerge nella giunzione e l'incrocio con l'altro flusso deforma l'interfaccia emergente fino alla rottura di gocce, come mostrato in Figura 1.1:

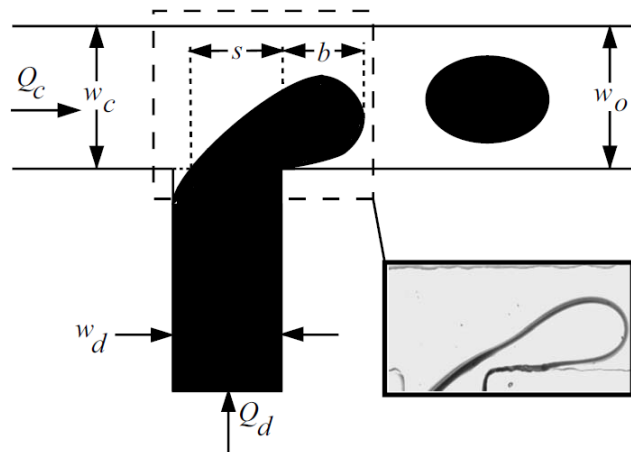


Figura 1.1: Schema della geometria a T-junction

In Figura 1.1  $w_d$ ,  $w_c$  e  $w_o$  sono rispettivamente le larghezze dei canali per la fase dispersa, la fase continua e di uscita, tipicamente (ed anche nel dispositivo usato) queste tre larghezze sono uguali. Con fase dispersa si intende il liquido del quale sono fatte le gocce, mentre con fase continua si intende il liquido di cui non sono fatte le gocce e che ha la funzione di disperdere l'altra fase appunto.

Nel nostro caso queste tre larghezze sono tutte uguali e dunque la frazione  $\frac{w_d}{w_c} = 1$ , condizione per la quale il regime di squeezing (cioè il regime in cui le gocce riempiono completamente il canale) è facilitato. In microfluidica i canali hanno dimensioni dell'ordine del centinaio di  $\mu m$ : questo implica bassi numeri di Reynolds e dunque una fluidodinamica in regime laminare <sup>1</sup>. La formazione delle gocce è dunque influenzata dalle viscosità dei due liquidi  $\eta_d$  e  $\eta_c$ , e dalla tensione superficiale  $\sigma$  tra le due fasi. Per questo motivo si è scelto di utilizzare liquidi che testino il dispositivo al variare proprio di queste due grandezze: il  $CaCl_2$  varia la viscosità col variare della concentrazione, mentre l'etanolo varia la tensione superficiale.

<sup>1</sup> $Re = \frac{\rho v w_{d/c}}{\eta}$ , dove  $\rho$ ,  $v$ ,  $\eta$  sono rispettivamente densità, velocità macroscopica del fluido, viscosità

Nella T-junction sono possibili tre regimi diversi: il regime di coflow, che vede i due liquidi fluire insieme nel canale di uscita senza formazione di gocce; il regime di squeezing, che vede la formazione di gocce grandi che riempiono tutto il volume del canale; il regime di dripping, che vede la formazione di gocce più piccole che non riempiono il canale. Gli altri due parametri importanti sono i valori del flusso in fase continua e dispersa, rispettivamente  $Q_c$  e  $Q_d$ , che regolano il volume delle gocce e il regime in cui il sistema si trova. Nello studio della T-junction, per descrivere il sistema, si usa spesso un parametro adimensionale che prende il nome di numero di capillarità, definito da:  $Ca = \frac{\eta_c Q_c}{\sigma w_c h}$ , dove  $h$  è la profondità del canale.

Il modello più utilizzato per la descrizione di una T-junction è quello di Christopher in [12], che divide la formazione di una goccia in due fasi: la prima in cui la parte emergente nel canale del flusso continuo aumenta di volume, la seconda in cui la lunghezza  $s$  si restringe fino a fare staccare la goccia. Riferendosi alla Figura 1.1, nella prima fase le forze in gioco sono principalmente tre:

- **forza di capillarità:** si oppone alla deformazione dell'interfaccia ed è dovuta alla differenza di pressione tra l'inizio e la fine della goccia, pressione calcolata grazie alla formula di Laplace in cui la curvatura è calcolata considerando una geometria sferica di diametro  $b$ :

$$F_\sigma \simeq \left[ -\sigma \left( \frac{2}{b} + \frac{2}{h} \right) + \sigma \left( \frac{1}{b} + \frac{2}{h} \right) \right] bh \simeq -\sigma h \quad (1.1)$$

sempre con  $h$  pari alla profondità del canale e  $\sigma$  alla tensione superficiale.

- **forza viscosa:** tende a staccare la goccia per via del trascinamento del flusso in fase continua sulla parte emergente in fase dispersa. Si indica con  $v_{gap}$  la velocità che ha la fase continua quando scorre nel restringimento tra la parete superiore del canale e la parte di fase dispersa che emerge:

$$F_\tau \simeq \eta_c \frac{v_{gap}}{(w_c - b)} bh = \eta_c \frac{Q_c}{(w_c - b)^2} b \quad (1.2)$$

- **forza di pressione:** è dovuta all'ostruzione del canale da parte della goccia in formazione e tende a schiacciare quest'ultima:

$$F_p \simeq \Delta p_c bh \simeq \frac{\eta_c Q_c b^2}{(w_c - b)^3} \quad (1.3)$$

dove  $\Delta p_c$  è la differenza di pressione che la fase continua esercita tra i due lati della goccia, mentre  $\eta_c$  è la viscosità della fase continua.

Quando la forza di capillarità non riesce pi a compensare le altre due, cioè quando  $F_\sigma + F_\tau + F_p = 0$ , allora inizia la seconda fase in cui la lunghezza  $s$  inizia a restringersi fino a quando non si annulla e la goccia non si stacca. Si può calcolare il volume accumulato dalla goccia durante questa prima fase trovando il diametro  $b$  nel punto di

transizione tra le due fasi. Imponendo dunque  $F_\sigma + F_\tau + F_p = 0$  si ottiene:

$$\left(1 - \frac{b}{w_c}\right)^3 = \frac{b}{w_c} Ca \quad (1.4)$$

Il contributo al volume della goccia dato dalla seconda fase si ottiene moltiplicando la velocità di crescita della goccia per il tempo che essa ci impiega per staccarsi. Indicando la prima come  $v_{growth}$  e il secondo come  $t_{squeeze}$ , si calcolano come:

$$v_{growth} \simeq \frac{Q_d}{bh} = \frac{v_d \Lambda}{b} \quad t_{squeeze} \simeq \frac{w_d}{v_{squeeze}} = \frac{w_d w_c h}{Q_c} \quad (1.5)$$

dove  $\Lambda = w_d/w_c$  e  $v_d = Q_d/w_d h$ . In definitiva per ottenere la lunghezza finale della goccia si sommano i due contributi ottenendo:

$$\bar{L} \simeq \bar{b} + \frac{\Lambda}{\bar{b}} \phi \quad (1.6)$$

dove  $\bar{b} = b/w_c$ ,  $\phi = Q_d/Q_c$  e  $\bar{L} = L/w_c$  è una lunghezza efficace.

## 1.2 Dispositivo in $\text{LiNbO}_3$

Il niobato di litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) è un materiale sintetico, trasparente e resistente agli attacchi chimici, che venne descritto per la prima volta da Zachariassen nel 1928. Esso è uno dei quattro composti del sistema pseudo-binario  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  insieme a  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$  e  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ . Normalmente viene cresciuto da solidificazione controllata in forma cristallina tramite la tecnica Czochralski.

La struttura cristallina del  $\text{LiNbO}_3$  è tale da conferirgli molte proprietà fisiche come la piroelettricità e la piezoelettricità, cioè il movimento di cariche elettriche nelle zone rispettivamente sottoposte a gradiente di temperatura o a pressione. Esso inoltre presenta proprietà elettroottiche e ottiche non lineari, come la birifrangenza negativa. Esso è dunque caratterizzato da due diversi indici di rifrazione, uno ordinario, lungo gli assi x e y del cristallo, e uno straordinario, lungo l'asse z. Per questi indici è stata osservata una dipendenza dalla temperatura e dalla presenza di droganti, in particolare per l'indice di rifrazione straordinario. È anisotropo, uniassico e trasparente nell'intervallo spettrale compreso tra  $0.35 \mu\text{m}$  e  $5 \mu\text{m}$ . Un'ultima proprietà molto rilevante è l'effetto fotorefrattivo che comporta una variazione dell'indice di rifrazione se il materiale viene sottoposto a illuminazione non omogenea con luce visibile. Tutte queste proprietà, e in particolare quest'ultima, rendono il niobato di litio un materiale molto conosciuto nell'ambito dell'ottica integrata per la realizzazione di vari dispositivi tra cui: reticoli olografici, filtri interferenziali e dispositivi per la manipolazione di particelle.

Il chip utilizzato in questo lavoro nasce con l'idea di coniugare le potenzialità ottiche del niobato di litio alle potenzialità tecnologiche della microfluidica, con lo scopo di fornire un'alternativa più integrabile e riproducibile rispetto agli altri dispositivi microfluidici. La fabbricazione dei chip dunque si divide in fabbricazione delle guide d'onda e in fabbricazione dei canali microfluidici per la generazione di gocce.

### 1.2.1 Fabbricazione delle guide d'onda

Essa si compone dei seguenti passaggi:

- **Fotolitografia:** il *photoresist* utilizzato è S1813 dalla serie S1800 della Microposit ed è stata impiegata una maschera per l'esposizione a raggi UV con un pattern di strisce a  $5 \mu\text{m}$ .
- **Deposizione del titanio:** successivamente è stato depositato uno strato di 40 nm di titanio avvalendosi di un magnetron sputtering.
- **Diffusione termica:** il titanio è stato diffuso all'interno del niobato a una temperatura di  $1030^\circ\text{C}$  per due ore in atmosfera di ossigeno.
- **Lappatura e lucidatura:** il campione è infine stato lucidato con una lucidatrice Logitech fino a raggiungere una rugosità delle superfici inferiore a un decimo della lunghezza d'onda.

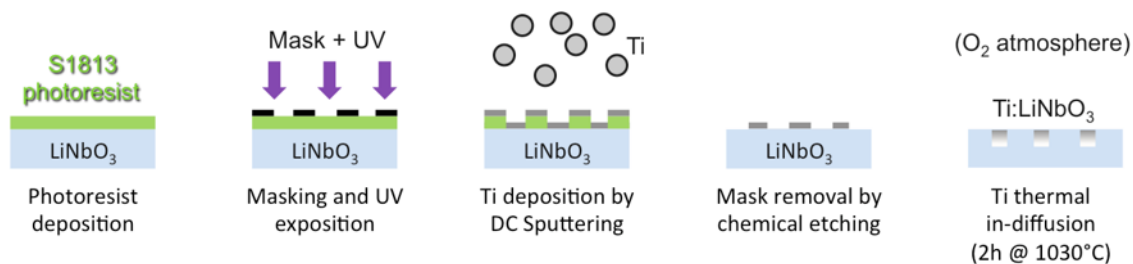


Figura 1.2: Fabbricazione delle guide d'onda

### 1.2.2 Fabbricazione dei canali

Ci sono varie procedure possibili per la fabbricazione dei canali, una delle più vantaggiose, oltre che quella utilizzata per la fabbricazione del chip usato, è la microlavorazione meccanica [14].

Questo metodo non è adatto alla creazione di strutture complesse, ma per strutture semplici come la cross-junction è il migliore dal punto di vista della riproducibilità. Si usa una lama di precisione DISCO DAD 321 autolucidante che scava nel campione dei canali di larghezza  $(201 \pm 1)\mu\text{m}$  e profondità pari a  $(98 \pm 1)\mu\text{m}$ . La rugosità delle pareti laterali è di  $(6.8 \pm 0.5)\text{nm}$  e permette quindi una buona trasmissione della luce.

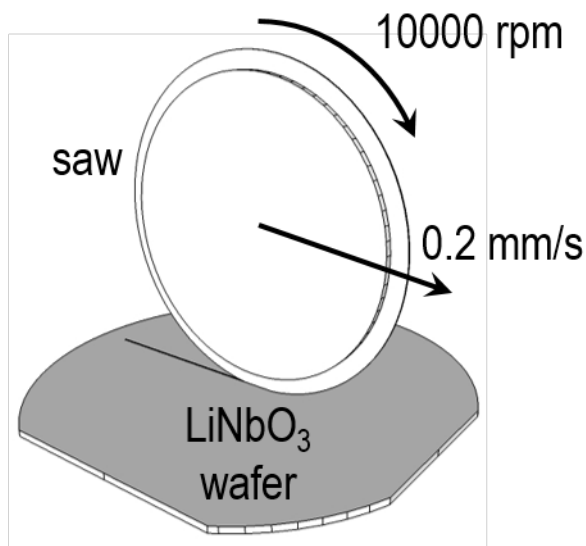


Figura 1.3: Fabbricazione dei canali attraverso microlavorazione meccanica

## Capitolo 2

# Apparato e procedure

In questo capitolo si descrivono gli aspetti fondamentali dell'apparato di misura e del relativo protocollo di misura. In particolare si presenta la metodologia di analisi, incluso il funzionamento dei software utilizzati per essa, spiegando come le misure vengono ottenute, la loro origine fisica, e come vengono rielaborate.

## 2.1 Soluzioni e tensione superficiale

### 2.1.1 Preparazione delle soluzioni

Innanzitutto sono stati preparati i liquidi poi utilizzati e analizzati nel circuito microfluidico. Per la fase continua si è usata una soluzione di esadecano <sup>1</sup> e SPAN<sup>®</sup>80 <sup>2</sup> al 3%, un tensioattivo. Per la fase dispersa invece sono stati preparati tre tipi di soluzioni acquose a varie concentrazioni di soluto (7 per ogni tipo). I tre soluti usati sono: cloruro di calcio <sup>3</sup>, cloruro di potassio <sup>4</sup> ed etanolo <sup>5</sup>; mentre il solvente utilizzato è acqua distillata MilliQ<sup>®</sup>.

Si è proceduto allo stesso modo per la preparazione di ognuna delle soluzioni nominate, valendosi di una bilancia di precisione con sensibilità pari a  $10^4 g^{-1}$ . Scegliendo la concentrazione di soluto che si vuole ottenere e sapendo che  $C = \frac{m}{M+m}$  (dove C è la concentrazione, m la massa del soluto e M quella del solvente) si ottiene

$$m = \frac{CM}{1-C} \text{ e } M = \frac{m(1-C)}{C}$$

e quindi, tarando volta per volta la bilancia, sapere quanto soluto o solvente aggiungere per ottenere la concentrazione esatta.

### 2.1.2 Misure di tensione superficiale

È stato necessario misurare la tensione superficiale tra la fase continua e quella dispersa, dal momento che essa è un parametro fondamentale per la creazione di gocce, tanto da, come si mostrerà in seguito, determinarne l'avvenuta o mancata formazione; è stato necessario misurarla. Si è utilizzato il "pendent drop method" che consiste nell'utilizzare un set-up molto semplice: una siringa riempita del liquido a densità maggiore (nel nostro caso la soluzione di etanolo) immersa in un piccolo recipiente colmo del liquido a densità minore (nel nostro caso l'esadecano), una sorgente di luce alle loro spalle, una telecamera con obiettivo telecentrico collegata ad un computer. Si riesce ad evacuare piccoli volumi di soluzione grazie ad una micropompa a siringa; a questo punto, quando sul computer si vede l'immagine stabile di una goccia in procinto di staccarsi dall'ago della siringa, allora si prende una foto.

Le immagini così ottenute, come quella mostrata in Figura 2.2 <sup>6</sup>, vengono poi analizzate grazie ad un Plugin del software *ImageJ* che ricava un fit della superficie della goccia e sfruttando la fisica del sistema riesce a ricavarne la tensione superficiale; per una trattazione completa si veda [15]. Nello specifico, sapendo che le forze di coesione del

<sup>1</sup>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>3</sub>, CAS number: 533-76-3, viscosità: 3 mPa s, densità: 0.77 g cm<sup>-3</sup> (a 20°C)

<sup>2</sup>C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>, CAS number: 1338-43-8, viscosità 1200-2000 mPa s, densità: 0.99 g ml<sup>-1</sup> (a 20°C)

<sup>3</sup>CaCl<sub>2</sub>

<sup>4</sup>KCl

<sup>5</sup>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

<sup>6</sup>Si noti che la parte centrale della goccia è bianca perché la luce arriva perpendicolarmente e non viene rifratta. In ogni caso l'importante è che sia evidente il contrasto tra goccia e olio sulla superficie, in modo che il software sia in grado di fittarne la forma.

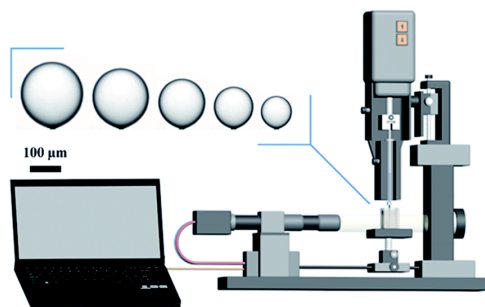


Figura 2.1: pendant drop method's set-up



Figura 2.2: goccia di etanolo al 7% in esadecano

liquido che evitano il distacco della goccia sotto il suo peso sono descritte dal contributo della tensione superficiale  $\gamma dS$ ,<sup>7</sup> si sfruttano fondamentalmente due leggi: la formula di Young-Laplace e quella di Stevino. All'equilibrio idrostatico la legge di Young-Laplace afferma che la pressione di curvatura, cioè la differenza di pressione tra interno della goccia ed esterno, è:

$$\Delta p(z) = \gamma \bar{\kappa}(z) \quad (2.1)$$

dove  $\bar{\kappa}$  è la curvatura media. Al contempo, prendendo il punto più basso della goccia come origine della coordinata  $z$ , Stevino dice che

$$p_{in}(z) = p_{in}(z=0) - \rho_{in}gz \quad p_{out}(z) = p_{out}(z=0) - \rho_{out}gz \quad (2.2)$$

con  $g$  l'accelerazione gravitazionale e  $\rho$  le densità dei due liquidi. È chiaro quindi che

$$\Delta p(z) = \Delta p_0 - \Delta \rho gz \quad (2.3)$$

dove  $\Delta p_0$  è la differenza di pressione sulla "punta" della goccia, cioè nel punto più basso. All'equilibrio, il salto di pressione trovato con Laplace deve uguagliarsi con quello trovato con Stevino, ottenendo:

$$\Delta p_0 - \Delta \rho gz = \gamma \bar{\kappa}(z) \quad (2.4)$$

Ora, parametrizzando la superficie della goccia in coordinate cilindriche ( $R(s)$ ,  $Z(s)$ ) con  $s$  la distanza curvilinea dalla punta, si può esprimere la curvatura media come funzione di  $R$ ,  $Z$  e l'angolo  $\psi$  compreso tra la tangente alla goccia nel punto e l'orizzontale; in questa parametrizzazione la 2.4 diventa:

$$-\frac{1}{l_c^2} \sin \psi = \frac{d}{ds} \left( \frac{d\psi}{ds} + \frac{\sin \psi}{R} \right) \quad (2.5)$$

Dove  $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta \rho g}}$  è chiamata *capillary length*.

<sup>7</sup>dove  $dS$  è l'infinitesimo di area considerato e  $\gamma$  la tensione superficiale

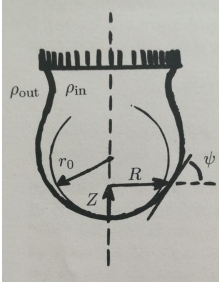


Figura 2.3: Schema in coordinate cilindriche

Le condizioni al contorno impongono:

$$\psi(0) = 0 \quad \frac{d\psi(0)}{ds} = \frac{p(0)}{2\gamma} = \frac{1}{r_0} \quad (2.6)$$

con  $r_0$  il raggio di curvatura della goccia sulla punta, cioè dove essa è localmente a simmetria sferica. Riscalando le lunghezze con  $l_c$  la 2.5 diventa

$$-\sin \psi = \frac{d}{ds} \left( \frac{d\psi}{ds} + \frac{\sin \psi}{R} \right) \quad (2.7)$$

e le condizioni al contorno 2.6 diventano ovviamente:

$$\psi(0) = 0 \quad \frac{d\psi(0)}{ds} = \frac{p(0)}{2\gamma} = \frac{l_c}{r_0} \quad (2.8)$$

A questo punto si nota che tutte le soluzioni di 1.3 sono completamente determinate dalla scelta di  $\frac{d\psi(0)}{ds}$  che come mostrato dipende dalla tensione superficiale. Questa corrispondenza biunivoca tra la forma della goccia e la tensione superficiale permette al software di ricavare quest'ultima dall'interpolazione della superficie: basta infatti inserire nel programma il prodotto di  $\Delta\rho$  per  $g$ . L'equazione 2.7 viene risolta con un'espansione analitica nell'intorno della punta della goccia mentre viene integrata con metodi numerici oltre. Il contorno così ottenuto viene confrontato con l'immagine sovrapponendolo ad essa in accordo con i vari parametri come posizione della punta, curvatura, direzione della gravità. Il software calcola quindi, per ogni riga di pixel, lo scarto quadratico tra la posizione teorica del contorno e quella effettiva e somma su tutte le righe di pixel:

$$\chi^2 = \sum_z |x_{T,left}(z) - x_{O,left}(z)|^2 + |x_{T,right}(z) - x_{O,right}(z)|^2 \quad (2.9)$$

dove  $x_{T,left/right}(z)$  è la posizione del contorno teorico sul lato sinistro/destro alla riga  $z$ -esima di pixel, mentre  $x_{O,left/right}(z)$  è il contorno osservato. Una volta calcolata questa funzione il software la minimizza sfruttando un algoritmo che varia i parametri fino a trovare il miglior fit. É anche possibile fissare alcuni parametri e lasciare che vengano variati solo gli altri ma solitamente non è necessario. Una volta che si ha l'interpolazione del contorno, si ha il valore di  $\frac{d\psi(0)}{ds}$  e di conseguenza quello della tensione superficiale grazie alla formula:

$$\gamma = \Delta\rho g l_c^2 \quad (2.10)$$

Perché il programma riesca a trovare il bordo è importante che l'immagine sia ben definita e che il contrasto tra goccia e sfondo sia molto alto. É infine necessario riscalare il risultato ottenuto per la dimensione reale descritta da un pixel: dopo una calibrazione di ottiene che un pixel corrisponde a 425 nm, anche a causa dell'obiettivo che ingrandisce

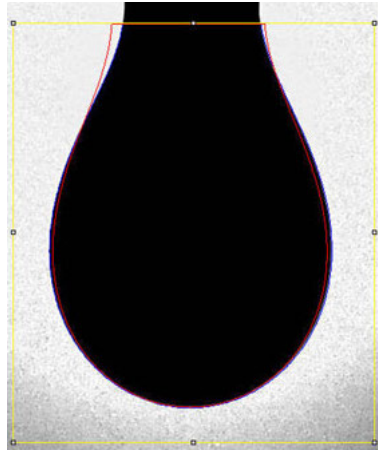


Figura 2.4: fit prima di minimizzare il  $\chi^2$

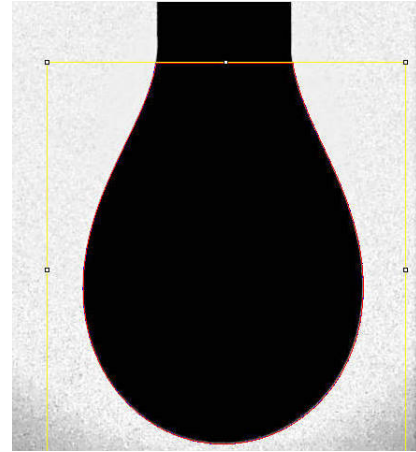
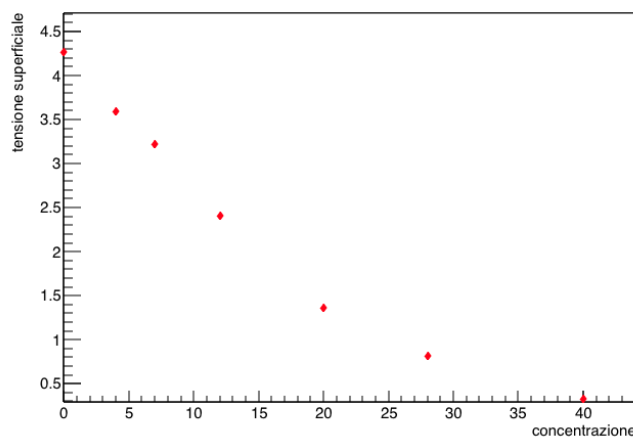


Figura 2.5: fit dopo aver minimizzato il  $\chi^2$

l'immagine.

Si è usato questo metodo per ottenere l'andamento della tensione superficiale della soluzione di acqua ed etanolo a varie concentrazioni. Per le altre due soluzioni si è assunto che la tensione superficiale non vari significativamente con la concentrazione.

Di seguito, in Figura 2.6, i valori di tensione superficiale in funzione della concentrazione:



C (%)	$\gamma(\frac{mN}{m})$	$\sigma_{\gamma}(\frac{mN}{m})$
0	4,27	0,04
4	3,59	0,03
7	3,22	0,03
12	2,41	0,03
20	1,36	0,01
28	0,811	0,003
40	0,329	0,007

Figura 2.6: tensioni superficiali su percentuale di etanolo in acqua

I valori presentati sono stati calcolati come media di misure ripetute e gli errori come errore sulla media. Si nota un netto andamento discendente tanto che, anticipo già, le ultime due concentrazioni al 28 ed al 40 % hanno tensioni superficiali troppo basse perché si potessero creare delle gocce nel circuito. La tensione superficiale infatti, come mostrato prima, rappresenta l'energia necessaria a formare superficie: una tensione superficiale così bassa dunque rende il costo energetico di creare interfaccia praticamente nullo: i due liquidi dunque preferiscono scorrere in coflow senza che si crei il jetting e dunque la formazione di gocce.

Per quanto riguarda gli altri due tipi di soluzioni, è stata misurata la tensione super-

ficiale del cloruro di potassio al 24% (cioè la concentrazione più alta) ottenendo un valore di  $2.35 \pm 0.06$  mN/m, che non è compatibile con quello dell'acqua, però è nettamente maggiore rispetto al corrispondente valore di etanolo a concentrazione massima. Questo significa che nel range di concentrazioni considerato per il cloruro di potassio la tensione superficiale varia, ma con una pendenza non significativa, tanto da non essere un parametro importante in gioco nel circuito microfluidico. Nel seguito si assume che valga la stessa cosa per il cloruro di calcio anche se non si è potuto, con questo metodo, misurarne il valore di tensione superficiale nemmeno per il campione più concentrato, dal momento che, avendo esso un indice di rifrazione molto simile a quello dell'esadecano, l'immagine della goccia ottenuta col metodo usato è risultata possedere un contrasto molto basso rispetto allo sfondo, non sufficiente al software per riuscire ad estrapolare un fit.



Figura 2.7: goccia di CaCl al 40% in esadecano



Figura 2.8: goccia di KCl al 24% in esadecano

## 2.2 Set-up sperimentale

L'apparato sperimentale si compone fondamentalmente di due parti: quella microfluidica e quella ottica. Il segnale finale invece si ottiene grazie ad un fotodiodo che raccoglie la luce in uscita dal chip <sup>8</sup> e la trasforma in segnale di tensione. Questo segnale a sua volta passa attraverso un circuito di transimpedenza (con il relativo amplificatore operazionale a  $\pm 12V$ ) per venir amplificato a piacere di  $10^5$ ,  $10^6$  o  $10^7$  volte. Il segnale così ottenuto viene letto da un software apposito di nome *Main* sul quale è impostabile la frequenza di acquisizione.

### 2.2.1 Microfluidica

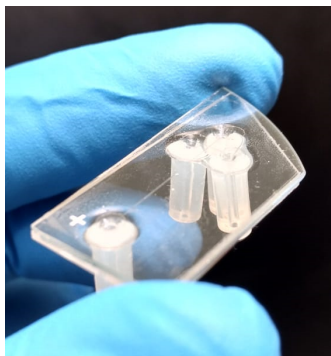


Figura 2.9: Chip in LiNbO<sub>3</sub>. Si notano i tre ingressi in cima e lo scarico in fondo.

Nella parte microfluidica l'attore protagonista è chiaramente il chip in LiNbO<sub>3</sub> in cui sono stati scavati i canali. Per questo lavoro è stato utilizzato un chip con configurazione di canali a croce, ma usato in T-junction, flussando esadecano nel canale centrale e l'altra soluzione in quello laterale. In questo lavoro la configurazione microfluidica del chip non ci interessa più di tanto perché si vuole studiare l'interazione delle gocce con la luce, non la produzione di esse.

Nel chip vengono immessi i flussi dei due liquidi usati grazie alla pompa controllata in pressione ELVENFLOW OBI Mk3, accoppiata ai due sensori di flusso mini-CoriFlow BRONKHORST. Questi funzionano sulla base della forza di Coriolis secondo il seguente meccanismo: il tubicino viene fatto oscillare nella direzione trasversale al flusso, se c'è un flusso non nullo esso oscilla (per via della forza di Coriolis) anche nella direzione longitudinale e, misurando la pulsazione, se ne può ricavare il valore del flusso. Tutto questo sistema serve a controllare in flusso i liquidi inseriti nel chip e viene gestito da un software apposito di nome *Elvenflow*. Esso permette di lavorare in pressione oppure in flusso: nel primo caso si imposta semplicemente una pressione alla pompa; nel secondo caso il software usa degli algoritmi che in base al feedback dei sensori regolano la pressione. Per ottimizzare il meccanismo si possono impostare alcuni parametri come la pendenza massima di variazione del flusso, il flusso massimo, la pressione massima.

I sensori di flusso sono collegati al chip da un lato e alle provette contenenti le soluzioni dall'altro, attraverso dei tubicini flessibili in polietilene forniti dalla Deutsche & Neumann <sup>9</sup> che in corrispondenza del chip sono inseriti in tubi Masterflex®silicone più

<sup>8</sup>passando attraverso i dovuti filtri e lenti che spiegherò nella parte ottica

<sup>9</sup>ID=0.5 mm, OD=1.0 mm, resistenti agli acidi, alle basi, alcohol e soluzioni saline fin sopra gli 80°C

larghi <sup>10</sup>, in modo da proteggere il chip <sup>11</sup>.

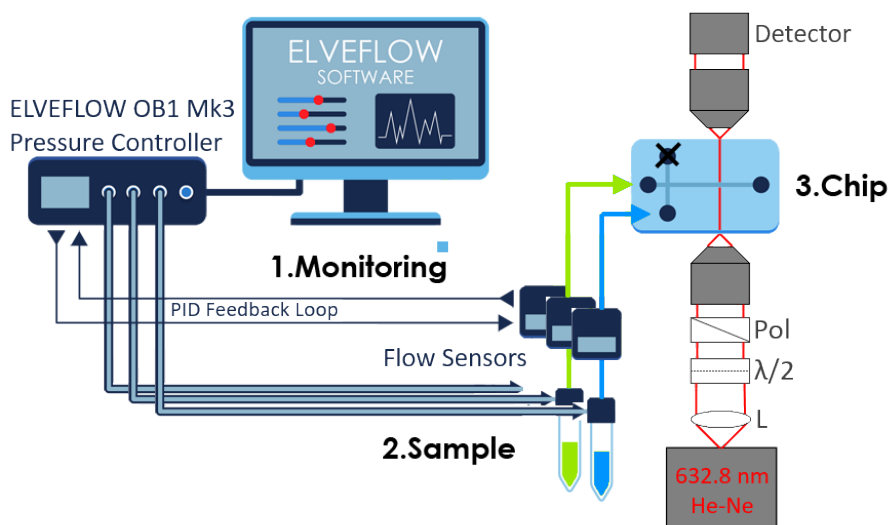


Figura 2.10: set-up microfluidico

### 2.2.2 Ottica

La parte ottica è al contempo la più semplice (si tratta di ottica del tutto elementare) e la più articolata, sicuramente in termini di spazio. Inoltre, in questo contesto, c'è da sottolineare l'upgrade che in questo lavoro è stato fatto rispetto ai lavori precedenti. Le configurazioni precedenti infatti utilizzavano un vidicon <sup>12</sup> per raccogliere la luce uscente dal chip. Il vidicon aveva la sola e unica funzione di magnificare l'immagine, ma rendeva molto meno agevole il banco ottico dal momento che è lungo circa 40 cm e pesa circa 1 kg. La nuova configurazione invece utilizza semplicemente un obiettivo per raccogliere la luce, uno shutter per schermare dal rumore e un filtro (rosso) per eliminare eventuali effetti luminosi estranei al laser.

Il vantaggio netto del nuovo assetto è senza dubbio l'integrabilità e la comodità di lavorare con un set-up più maneggevole; gli altri aspetti sono da valutare a seconda degli obiettivi. Più precisamente, avendo la vidicon un effetto magnificante, fa in modo che il fotodiode raccolga praticamente solo luce proveniente dalla guida, permettendo in questo modo di vedere nel segnale finale i dettagli locali delle gocce. Senza vidicon l'area del fotodiode non raccoglie solo il segnale in guida ma anche rumore, cioè segnale con il vidicon andrebbe perso perché al di fuori dell'angolo solido di accettazione. Si ottiene in questo modo un segnale che non ritorna i dettagli, ma che mostra gli effetti globali che ha l'interazione della luce con le gocce. Per questo motivo il segnale ottenuto

<sup>10</sup>OD = 4 mm; ID = 0.8 mm

<sup>11</sup>infatti in caso di pressioni troppo elevate si staccerebbero questi tubi dagli altri, appunto perché più larghi, evitando di sottoporre il chip a stress troppo elevati

<sup>12</sup>un telescopio molto grande con un sistema ottico al suo interno

con vidicon mostra l'effetto lente mentre il segnale ottenuto senza non lo mostra. Dal momento che in questo lavoro non ci interessano i dettagli di forma delle gocce ma solamente gli effetti puramente ottici di oscuramento correlati all'indice di rifrazione, il nuovo set-up è più che adatto (ed anzi vantaggioso), nella misura in cui questi effetti siano visibili (e lo sono).

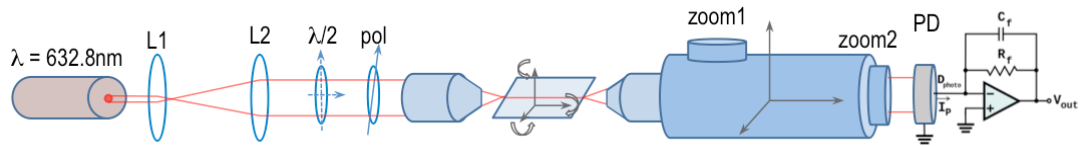


Figura 2.11: configurazione con vidicon

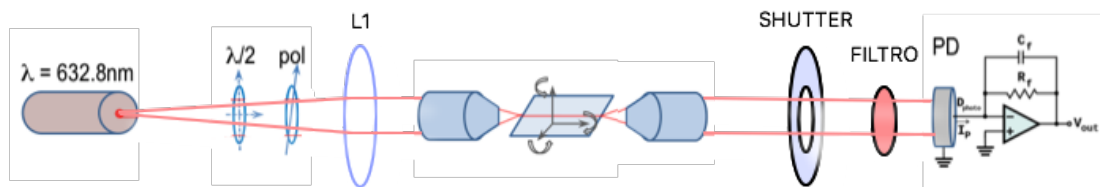


Figura 2.12: configurazione senza vidicon

La Figura 2.12 mostra tutti gli oggetti ottici: il laser a He-Ne con lunghezza d'onda di 632.8 nm, la lente per collimare la luce, gli obiettivi per mettere a fuoco il chip e raccogliere l'output, il  $\lambda/2$  per ruotare la polarizzazione della luce e il polarizzatore per eliminarne una componente.

La lente L1 ha una focale molto lunga (2 m): ci si avvale dunque di due specchi per permettere al laser di percorrere una distanza così lunga all'interno del banco ottico.

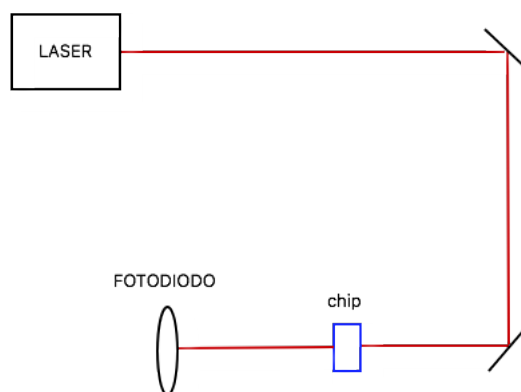


Figura 2.13: schema banco ottico

## 2.3 Analisi del segnale

Il segnale in voltaggio ottenuto è stato analizzato con un programma apposito scritto in python dal dottor Riccardo Zamboni. Il programma è il perfezionamento di un programma analogo scritto per analizzare il segnale ottenuto con la configurazione precedente, cioè con vidicon. La funzione del programma è dare un significato ai file di output in modo da riuscire estrapolarne dei parametri. Dare un significato ai file di output significa partire dal segnale che riporta il voltaggio uscente dal fotodiode in funzione del tempo, e isolarne le gocce. Quello mostrato in Figura 2.14 è il tipico segnale in voltaggio che il programma legge:

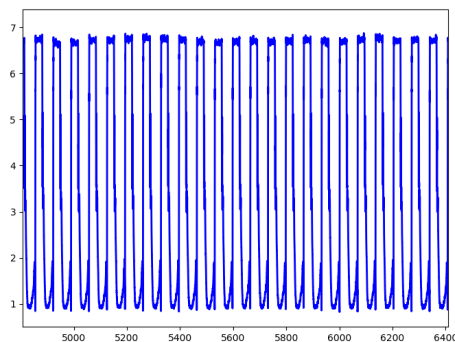


Figura 2.14: Segnale MilliQ

Le gocce sono evidentemente le cadute di voltaggio periodiche, mentre le risalite rappresentano l'esadecano presente tra una goccia e l'altra. Per riuscire a caratterizzare le gocce nel programma si definiscono due strutture: `Droplet` e `Oil`, che raccolgono tutti gli elementi con le caratteristiche della goccia o dell'olio. Per riuscire a fare questo si usano delle funzioni che, sfruttando delle variabili assegnate dall'utilizzatore, riescono a trovare i punti caratteristici di inizio/fine goccia/olio. A questo punto è facile per la `main` estrapolare i parametri caratteristici del campione di misure come: frequenza delle gocce, lunghezza, integrale, media, minimo. É inoltre possibile plottare gli istogrammi di questi parametri che, specifico, sono tutti normalizzati (almeno quelli che esprimono valori di voltaggio) rispetto alla media in voltaggio dell'olio, dal momento che il valore assoluto non ha alcun significato: esso infatti dipende dall'amplificazione impostata alla transimpedenza e da quanto bene si è accoppiata la guida.

Si capisce che il lavoro più dispendioso è quello di caratterizzare le gocce dal momento che può essere estremamente lungo impostare variabili globali che vadano bene per così tante gocce. Esse possono infatti presentare svariate irregolarità, come picchi al loro interno o rumori di qualsiasi tipo, bisogna dunque che il programma abbia a disposizione dei parametri per bypassare questo genere di problemi: l'analisi può diventare arbitrariamente complessa via via che il segnale diventa rumoroso ed i parametri necessari aumentano.

Nel caso in cui il segnale sia pulito e regolare questo è l'iter per analizzarlo:

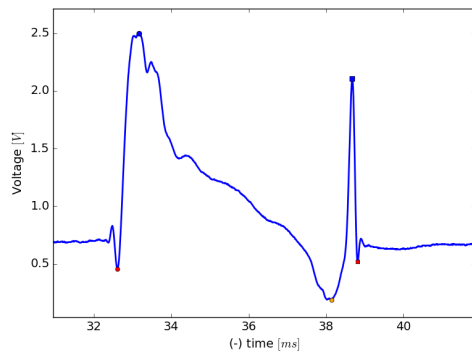


Figura 2.15: Segnale con vidicon

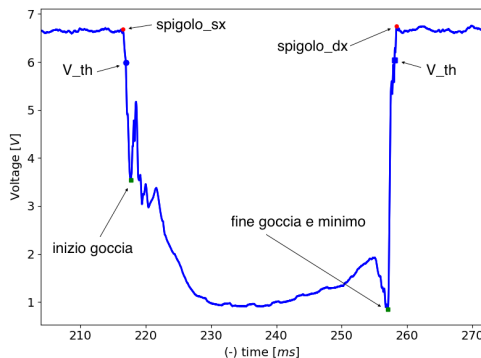


Figura 2.16: Segnale senza vidicon

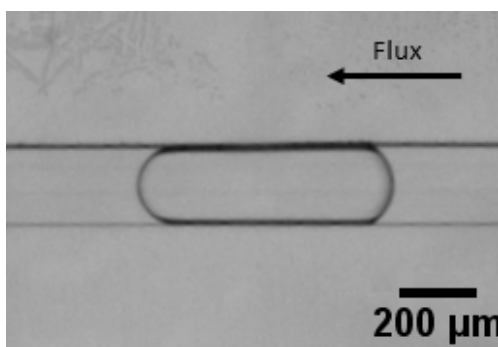


Figura 2.17: Immagine della goccia

l'immagine non si riferisce ai segnali mostrati sopra, nel set-up di questo lavoro infatti non è presente la telecamera. L'immagine è stata inserita solo per rendere l'idea della corrispondenza goccia-segnale.

Innanzitutto il programma richiede un valore di soglia, chiamato  $V_{th}$ , che è il voltaggio a cui va a ricercare le discese e le risalite del segnale, indicate in Figura 2.16 rispettivamente con il cerchietto e il quadratino blu. Dai punti di  $V_{th}$  poi il programma trova i punti di fine e inizio olio andando a cercare il massimo in un intervallo che si imposta rispettivamente tramite le variabili  $taglio_{dx}$  e  $taglio_{sx}$ . Questi punti di spigolo sono indicati in rosso Figura 2.16 e possono anche essere trovati accendendo, se si ritiene opportuno, le variabili booleane  $deriv_{dx}$  e  $deriv_{sx}$  che hanno la funzione di imporre al programma di trovare gli spigoli come primi punti a derivata nulla rispettivamente a destra e a sinistra di  $V_{th}$ . A questo punto il programma va alla ricerca dei punti di inizio e fine goccia, indicati in verde in Figura 2.16, trovandoli come punti di minimo in un intervallo dai punti di spigolo impostato tramite le variabili  $salto_{dx}$  e  $salto_{sx}$ . In ultimo il programma trova il punto di minimo all'interno della goccia, indicato in giallo ma che in figura non si vede perché al punto di fine goccia in verde.

Come si nota, il numero di operazioni da compiere solo nel caso più semplice, cioè quello di segnale pulito, è elevato; numero di operazioni molto più elevato rispetto a quello che il prototipo di questo programma deve svolgere per analizzare il segnale della configurazione con vidicon. È chiaro dalla Figura 2.15 che la caratterizzazione del segnale acquisito con vidicon è molto più immediata grazie alla presenza dei picchi relativi all'effetto lente, che rappresentano i due naturali punti di inizio e fine goccia. La nuova configurazione senza vidicon dunque paga lo scotto di un'analisi più pesante in cambio dei vantaggi già descritti. Sacrificare un po' di fatica in sede di analisi per risparmiarne in sede di misure vale la pena fino a quando l'analisi non richiede talmente tanti parametri da contaminare la fisica delle misure. Non è questo il caso dal momento che i parametri inseriti, pur sembrando talvolta arbitrari, non servono a ricavare la fisica, che è evidente nel segnale (nessuno metterebbe in dubbio la presenza di gocce), ma solo a circoscriverla, cioè a

fornire dei modi per descriverla: basta la coerenza<sup>13</sup>.

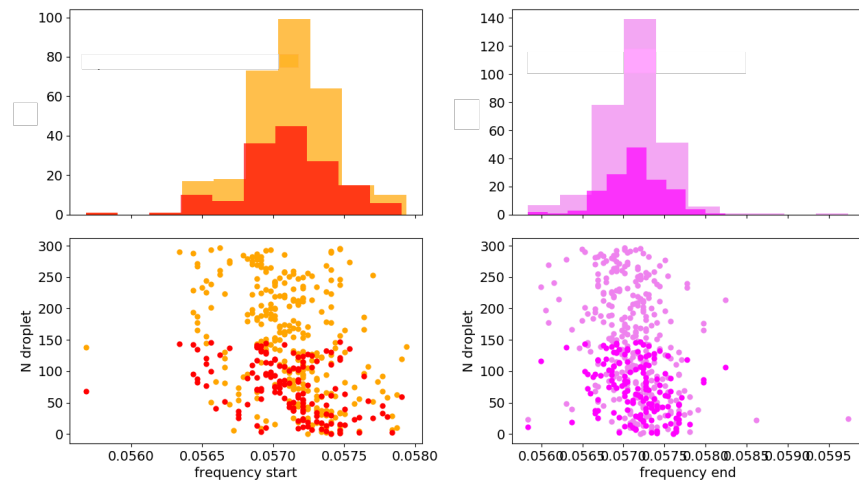
Per quanto riguarda l'analisi di segnali rumorosi, come già detto, le cose si complicano: oltre a tutto il procedimento descritto è necessario andare a lavorare più nello specifico, guardare le particolarità delle singole gocce che danno problemi per cercare dei metodi di risolverli o in extremis per eliminare le le gocce problematiche dall'analisi. Ad esempio se ci sono gocce con picchi di intensità che potrebbero interferire con la determinazione dei punti `V_th` e di conseguenza su tutti gli altri parametri, è utile la variabile `skip_point` che definisce l'intervallo minimo che separa un punto di `V_th` dall'altro. C'è anche la possibilità di definire un intervallo, tramite la variabile `interval`, da ignorare nell'analisi se ad esempio si tratta di una zona troppo rumorosa (solitamente questo metodo non viene adottato). È infine possibile imporre un minimo alla distanza che devono avere due spigoli grazie alla variabile `dist_spigoli`, utile per affrontare i casi in cui i plateaux d'olio siano rumorosi.

Se non si riesce ad aggiustare la forma delle gocce giocando con i parametri <sup>14</sup>, allora è necessario eliminare dall'analisi le gocce che per via di proprie singolarità danno problemi e non riescono ad essere analizzate in modo coerente con le altre. Questo è possibile farlo impostando alcuni filtri che eliminano dall'analisi le gocce che rispondo a certe caratteristiche, ad esempio: i filtri `L_max` e `L_min` eliminano rispettivamente le gocce più lunghe e più corte dei valori impostati. Si possono impostare dei filtri anche sulle frequenze e sui minimi. Nel processo di filtraggio bisogna stare attenti a non falsare la statistica, ma solo ad eliminare quelle gocce che chiaramente non sono state lette nel modo corretto dal programma. Per far questo sono utili i plot che il software restituisce, poiché, oltre a mostrare con gli istogrammi i valori fuori dalla distribuzione, permettono, grazie a dei grafici di dispersione, di individuare dove questi valori si trovino e dunque di andare a verificare se siano fluttuazioni statistiche o mala lettura del segnale.

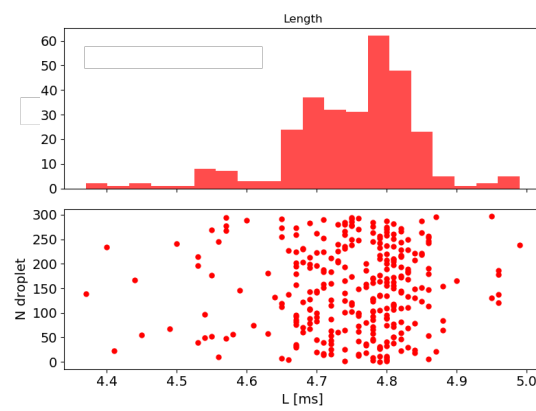
---

<sup>13</sup>ad esempio se si decide che l'inizio della goccia è il primo minimo dopo lo spigolo allora è necessario che tutte le gocce siano analizzate in questo modo e che questo standard non venga cambiato durante l'analisi.

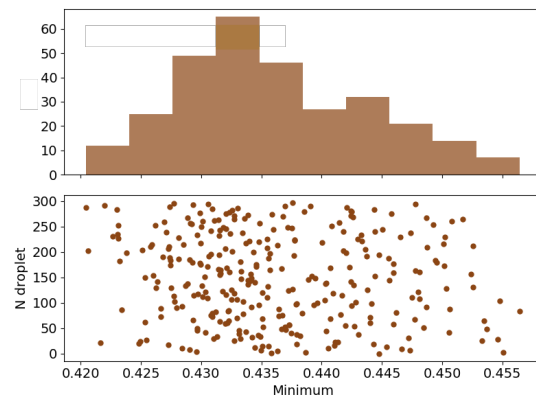
<sup>14</sup>magari provando ad alzare o abbassare il valore di soglia, oppure restringere/allargare il `taglio` o il `salto`



(a) frequenza



(b) lunghezza



(c) minimo

Figura 2.18: Istogrammi e grafici di dispersione di etanolo al 4%



## Capitolo 3

# Presentazione e discussione dei risultati

In questo capitolo si presentano i dati raccolti e l'elaborazione dei valori ottenuti dall'analisi descritta in precedenza. Ci si pone in particolar modo l'obiettivo di trovare i parametri che meglio descrivano l'andamento dell'indice di rifrazione e i limiti entro i quali il dispositivo può essere usato con questo scopo.

### 3.1 Parametri ottici

L'analisi del segnale restituisce tre parametri ottici che hanno lo scopo di quantificare l'interazione della luce con le gocce.

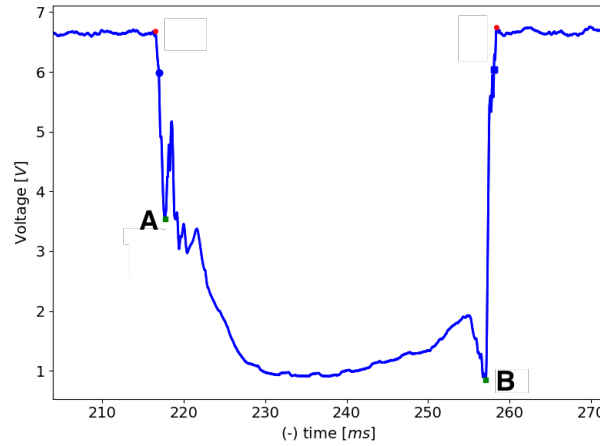


Figura 3.1: Tipico segnale in voltaggio per la goccia j-esima

Riferendosi alla Figura 3.1, si consideri di avere  $N$  gocce da analizzare e si indichi con  $V_{oil}$  la media in voltaggio dei plateau d'olio, allora i tre parametri ottici sono descritti come segue:

- $V_{medio}$  : è una proprietà globale della goccia, chiamando  $V_j$  il voltaggio medio della goccia j-esima si definisce

$$V_j = \sum_{i=A}^B \frac{V_i}{V_{oil}(B-A)}$$

allora  $V_{medio}$  sarà la media sui voltaggi medi di tutte le gocce analizzate e rappresenta l'intensità media che viene trasferita:

$$V_{medio} = \sum_{j=1}^N \frac{V_j}{N}$$

- $Min$ : è una proprietà locale della goccia, ma ha la qualità di essere indipendente dal modo in cui si è scelto di analizzare la goccia. Si definisce  $Min_j$  come il minimo in voltaggio all'interno della goccia j-esima, normalizzato rispetto a  $V_{oil}$ :

$$Min_j = \min_{[A,B]} \frac{V_i}{V_{oil}} \quad Min = \sum_{j=1}^N \frac{Min_j}{N}$$

- $Int$ : è l'integrale del segnale trasferito e rappresenta la potenza trasmessa:

$$Int_j = \sum_{i=A}^B \frac{V_i}{V_{oil}} \quad Int = \sum_{j=1}^N \frac{Int_j}{N}$$

### 3.2 Soluzioni di $\text{CaCl}_2$

Si mostrano le matrici di valori ottenuti in funzione della concentrazione di  $\text{CaCl}_2$  e del flusso dell'olio (quello della fase dispersa rimane sempre costante a  $10\mu\text{l}/\text{min}$ ):

$Q_c(\mu\text{l}/\text{min})$	0%	1%	3%	5%	7%	10%	16%	26%	40%
<b>10</b>	49,6	54	40,8	55,62	55,6	55,1	58,3	65	X
<b>40</b>	8,25	8,57	5,9	6,77	8,66	8,67	8,78	10,06	X
<b>70</b>	3,65	3,89	3,25	2,48	3,88	3,92	3,9	3,6	X
<b>100</b>	2,084	2,24	1,99	1,21	2,19	2,22	2,26	2,2	X
<b>130</b>	1,38	1,428	1,33	0,62	1,33	1,48	1,47	1,305	X

Tabella 3.1: lunghezze delle gocce in ms. Le X indicano il fatto che quei valori mancano perché a quella concentrazione non si sono formate le gocce, così anche in seguito.

$Q_c(\mu\text{l}/\text{min})$	0%	1%	3%	5%	7%	10%	16%	26%	40%
<b>10</b>	12,4	12,2	17,1	11,1	11,17	11,0	10,9	9,0	X
<b>40</b>	35,1	34,3	56,6	42,2	37,4	34,4	36,0	35,3	X
<b>70</b>	53,2	49,5	64,7	78,1	49,6	50,1	51,8	54,5	X
<b>100</b>	69,6	65,7	95,7	164	65,2	65,1	70,4	72,8	X
<b>130</b>	90,0	82,3	135,1	236	82,2	82,5	85,9	91,4	X

Tabella 3.2: frequenze delle gocce in Hz

$Q_c(\mu\text{l}/\text{min})$	0%	1%	3%	5%	7%	10%	16%	26%	40%
<b>10</b>	0,235	0,196	0,167	0,12	0,1246	0,14	0,164	0,253	X
<b>40</b>	0,394	0,389	0,435	0,406	0,377	0,393	0,45	0,505	X
<b>70</b>	0,416	0,412	0,436	0,405	0,408	0,426	0,444	0,67	X
<b>100</b>	0,6	0,617	0,634	0,666	0,603	0,614	0,672	0,795	X
<b>130</b>	0,69	0,705	0,731	0,693	0,703	0,731	0,769	0,827	X

Tabella 3.3: media di voltaggio delle gocce normalizzata alla media dell'olio

$Q_c(\mu\text{l}/\text{min})$	0%	1%	3%	5%	7%	10%	16%	26%	40%
<b>10</b>	0,139	0,07	0,064	0,039	0,044	0,054	0,078	0,202	X
<b>40</b>	0,202	0,16	0,199	0,154	0,149	0,173	0,262	0,316	X
<b>70</b>	0,37	0,359	0,385	0,358	0,35	0,38	0,412	0,453	X
<b>100</b>	0,37	0,355	0,387	0,367	0,359	0,375	0,434	0,682	X
<b>130</b>	0,48	0,458	0,407	0,43	0,474	0,496	0,573	0,769	X

Tabella 3.4: minimo del segnale all'interno delle gocce normalizzato alla media dell'olio

Innanzitutto si nota che i valori relativi al  $\text{CaCl}_2$  al 40% mancano: la formazione di gocce non è avvenuta per questa soluzione. Il  $\text{CaCl}_2$  al 40% ha infatti una viscosità troppo elevata, pari a  $8.997 \text{ mPa s}$ <sup>1</sup>, come tabulato<sup>2</sup> tra le caratteristiche di questa soluzione. Questo permette di fissare il regime di lavoro del dispositivo: il chip, utilizzato in configurazione T-junction, non funziona con liquidi in fase dispersa di viscosità superiore o uguale ad  $8.997 \text{ mPa s}$ . Con tutta probabilità la soglia di funzionamento è ancora più bassa, ma per il momento ci accontentiamo di avere un limite superiore; di sicuro si sa che il liquido più viscoso con cui il dispositivo lavora bene è stato il  $\text{CaCl}_2$  al 26%, che ha una viscosità di  $2.645 \text{ mPa s}$ : la viscosità massima a cui il chip può lavorare sarà quindi tra i  $2.645$  e gli  $8.997 \text{ mPa s}$ .

Si mostra in Figura 3.2 la dipendenza delle lunghezze delle gocce dai flussi: evidentemente, con l'aumentare del flusso dell'olio diminuisce molto la lunghezza delle gocce. Si sottolinea che le lunghezze indicate sono in realtà il tempo di passaggio della goccia (per questo sono indicate in ms), cioè il rapporto tra la lunghezza effettiva della goccia e la sua velocità.

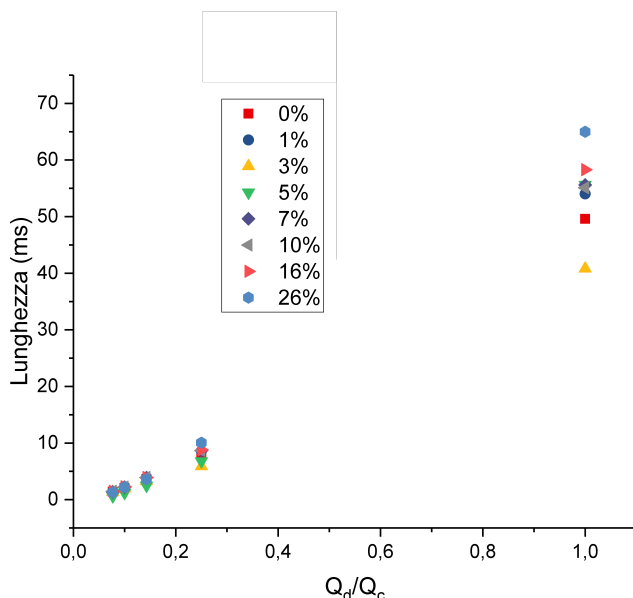


Figura 3.2: Lunghezza gocce in funzione di  $\phi = Q_d/Q_c$ . Il grafico mostra l'andamento generale delle lunghezze in funzione dei flussi e il suo scopo è unicamente questo, non quello di essere leggibile distinguendo l'andamento di ogni concentrazione

Si nota che per i primi quattro valori di  $\phi = Q_d/Q_c$  c'è una buona linearità e che, sempre per questi valori di  $\phi$ , la lunghezza dipende unicamente dai flussi e non dalle concentrazioni, dal momento che i punti a concentrazioni diverse ma con stessi flussi, si sovrappongono. L'unico punto in cui questo non accade è quello in cui l'olio ha flusso minimo, cioè di  $10 \mu\text{l}/\text{min}$  uguale al  $\text{CaCl}_2$ , in cui le gocce sono molto lunghe e dunque è normale aspettarsi una dispersione maggiore.

<sup>1</sup>a  $20^\circ\text{C}$ . Quella dell'acqua è ad esempio  $1.002 \text{ mPa s}$ , sempre alla stessa temperatura

<sup>2</sup>I valori sono presi da tabelle che rimandano a Wolf, A. V., *Aqueous Solutions and Body Fluids*, Hoeber, 1966; Soehnel, O., and Novotny, P., *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances*, Elsevier, Amsterdam, 1985.

Si mostra anche l'andamento di un parametro ottico, in questo caso il voltaggio medio delle gocce, in funzione dei flussi. Questo andamento rispecchia anche quello degli altri parametri ottici, e mostra come questi crescano col crescere del flusso dell'olio:

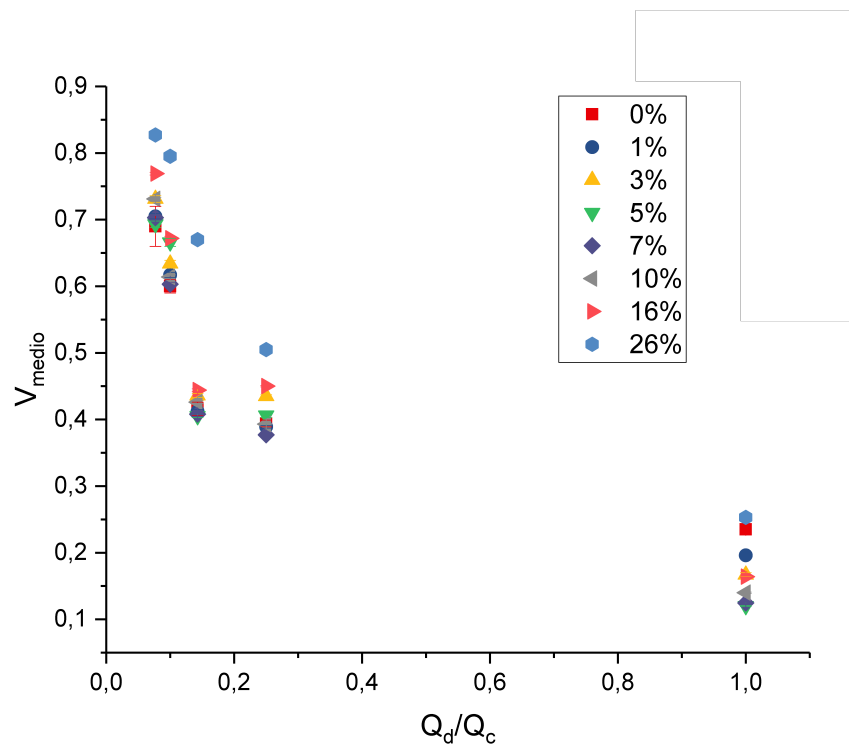


Figura 3.3: Voltaggio medio gocce in funzione di  $\phi = Q_d/Q_c$ . Come prima il grafico mostra l'andamento generale del voltaggio in funzione dei flussi e il suo scopo è unicamente questo, non quello di essere leggibile.

Questo andamento dei parametri ottici è dovuto alla transizione di forma che subiscono le gocce con l'aumentare dei flussi. Come mostrato in Figura 3.2 infatti a flussi dell'olio bassi corrispondono gocce molto lunghe, mentre a flussi dell'olio alti corrispondono gocce molto corte. Le gocce lunghe hanno riempiono quasi completamente il canale (si è in regime di squeezing) e dunque offrono un angolo di interazione con la luce molto grande, che fa sì che la luce venga rifratta o riflessa fuori dal chip. Le gocce corte invece sono molto più sferiche (sono in regime di dripping e non riempiono il canale) ed offrono per questo un interfaccia con la luce ad angoli più piccoli, con la conseguenza che essa viene rifratta all'interno del chip e quindi raccolta, aumentando quindi i valori del segnale e causando un effetto lente.

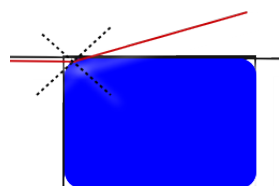


Figura 3.4: interazione della luce con goccia lunga

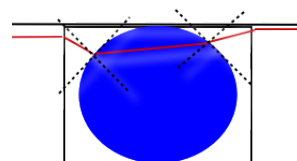


Figura 3.5: interazione della luce con goccia corta

Arrivati a questo punto, è il momento di mostrare la correlazione tra i parametri ricavati e l'indice di rifrazione. Per prima cosa è necessario mostrare la linearità tra indice di rifrazione e concentrazione di  $\text{CaCl}_2$  nella soluzione. Gli indici di rifrazione utilizzati in Figura 3.6 sono stati prese dalle stesse tabelle da cui sono state prese le viscosità.

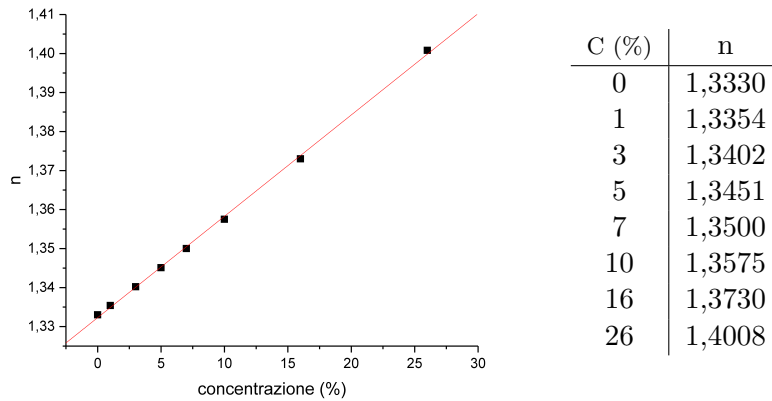


Figura 3.6: concentrazioni-indice di rifrazione  $\text{CaCl}_2$

Interpolando l'equazione  $n = a + bC$  si ottiene:

$$a = 1,3323 \pm 0,0004; b = 0,00260 \pm 0,00003; R\text{-Square}(\text{COD})=0,9991.$$

La linearità è evidente: questo ci permette di interpretare ogni relazione dei parametri ottici in funzione della concentrazione, come una relazione degli stessi in funzione degli indici di rifrazione.

Per andare a studiare dunque le relazioni tra concentrazioni e parametri in Figura 3.7 si mostra il voltaggio medio delle gocce in funzione delle concentrazioni di  $\text{CaCl}_2$ :

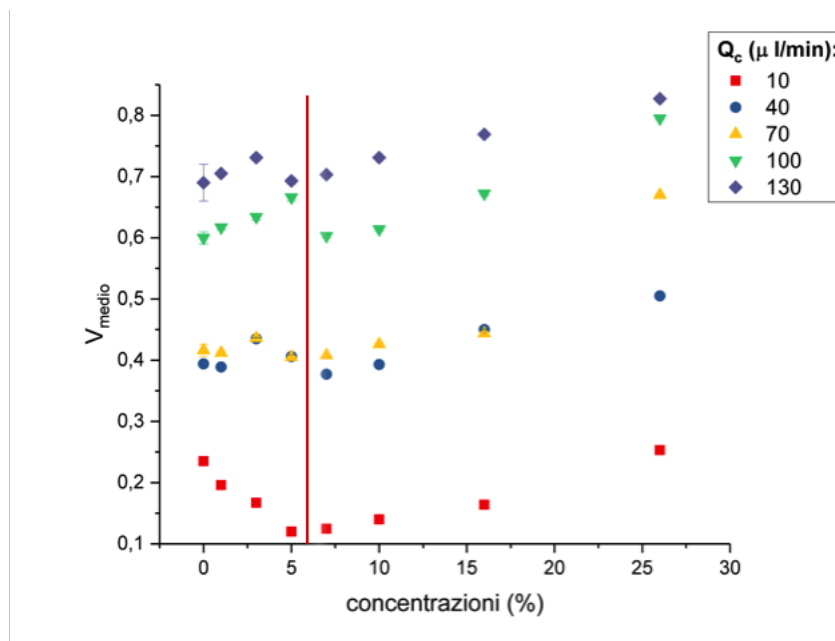


Figura 3.7:  $V_{medio}$  su concentrazione per ogni valore di  $\phi$ . Si ricorda che  $V_{medio}$  non ha unità di misura perchè normalizzato rispetto al voltaggio medio dell'olio

Si nota subito che l'andamento è chiaro da un certo valore di concentrazione in poi, precisamente dal 5% dove si trova la linea rossa. Questo è dovuto al fatto che sotto al 5% gli indici di rifrazione variano di molto poco, troppo poco per la sensibilità di queste misure. Nonostante questo fatto possa sembrare un problema, in realtà ci permette di raggiungere uno degli scopi del lavoro, cioè ricavare un altro limite del dispositivo: esso non discrimina tra indici di rifrazione troppo vicini tra loro, per l'esattezza dev'essere  $\Delta n > 0.0049$ .

A questo punto si possono andare a studiare le linee di tendenza per i valori sopra il 5%, in Figura 3.8 è riportato il fit lineare per il flusso  $Q_c = 130 \mu\text{l}/\text{min}$ :

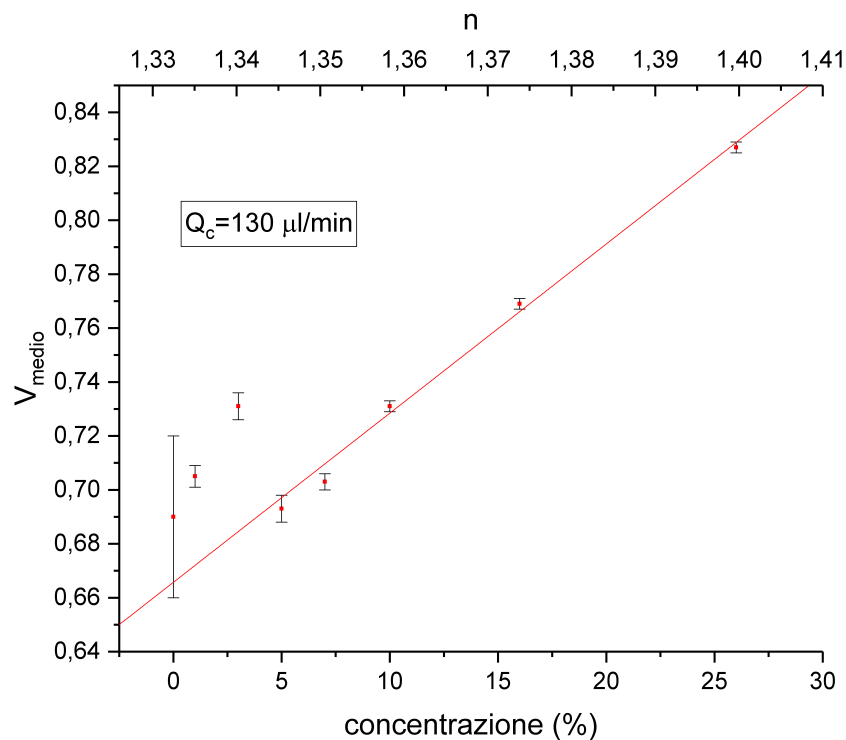


Figura 3.8: fit lineare di  $V_{medio}$  su concentrazione per  $\phi = Q_d/Q_c = 0.08$

La Figura 3.8 è un esempio in cui l'andamento lineare descrive in modo accettabile i dati; i dati presi con altri valori di  $\phi$  invece non sono così ben descritti da un fit lineare: spesso un fit parabolico sarebbe più adatto per descrivere bene come i dati sotto il valore del 5% si schiaccino verso il valore dell'acqua. In ogni caso si è preferito fare dei fit lineari come quello di Figura 3.8, sottolineando il fatto che essi rappresentano solo delle linee di tendenza senza alcuna ambizione di essere delle leggi di scala: l'obiettivo di questo lavoro è infatti solo quello di verificare la sensibilità del dispositivo agli indici di rifrazione dei liquidi utilizzati.

In Tabella 3.5 sono riportati i parametri estrapolati dai fit per ogni valore di  $\phi$ , è stata fittata l'equazione  $V_{medio} = a + bC$ , dove  $C$  è la concentrazione, per i punti con concentrazione superiore al 5%.

$Q_c(\mu l/min)$	a	$\sigma_a$	b	$\sigma_b$	R-Square(COD)
10	0,08	0,01	0,0051	0,0009	0,940
40	0,33	0,01	0,0073	0,0008	0,978
70	0,32	0,01	0,0073	0,0008	0,978
100	0,51	0,02	0,0106	0,0008	0,988
130	0,666	0,005	0,0063	0,0003	0,993

Tabella 3.5: fit lineari di  $V_{medio}$  su concentrazione. Si fa notare che i parametri di interpolazione sono tutti senza unità di misura perché riferiti a grandezze pure, cioè una concentrazione e un voltaggio normalizzato rispetto ad un altro voltaggio

I coefficienti angolari trovati dai fit risultano tutti tra loro con compatibilità ottima o buona, l'unico non compatibile con gli altri è quello con  $Q_c = 100\mu l/min$ . La compatibilità tra le pendenze dimostra che la dipendenza di  $V_{medio}$  dagli indici di rifrazione è coerente, confermando l'andamento lineare per concentrazioni superiori al 5%. Inoltre il test della correlazione mostra che le linee di tendenza sono statisticamente valide e non sono semplicemente una forzatura sull'interpretazione dei dati.

Si conclude che il voltaggio medio delle gocce è un buon parametro per il sensing di indici di rifrazione.

Si è svolto lo stesso identico lavoro usando come parametro ottico il minimo in voltaggio all'interno delle gocce: si sono ottenuti risultati analoghi come si mostra di seguito.

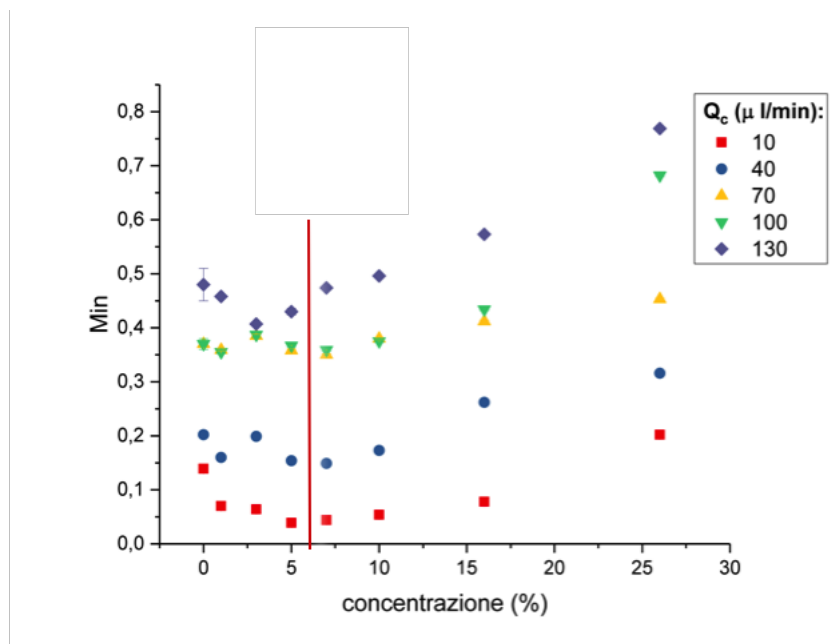


Figura 3.9: Min su concentrazione per ogni valore di  $\phi$ . Si ricorda che anche il valore del minimo non ha unità di misura perché normalizzato rispetto al voltaggio medio dell'olio

Anche in Figura 3.9, come in Figura 3.7, il limite alla sensibilità del dispositivo è lo stesso; come per il voltaggio medio si è dunque svolto uno studio delle linee di tendenza per i punti a concentrazione maggiore del 5%. Si mostra in Figura 3.10 il fit relativo al valore di flusso  $Q_c = 130\mu l/min$ . Anche in questo caso si riscontra un aumento della linearità con l'aumento di  $Q_c$ : questo è un fatto generale che si risconterà anche successivamente.

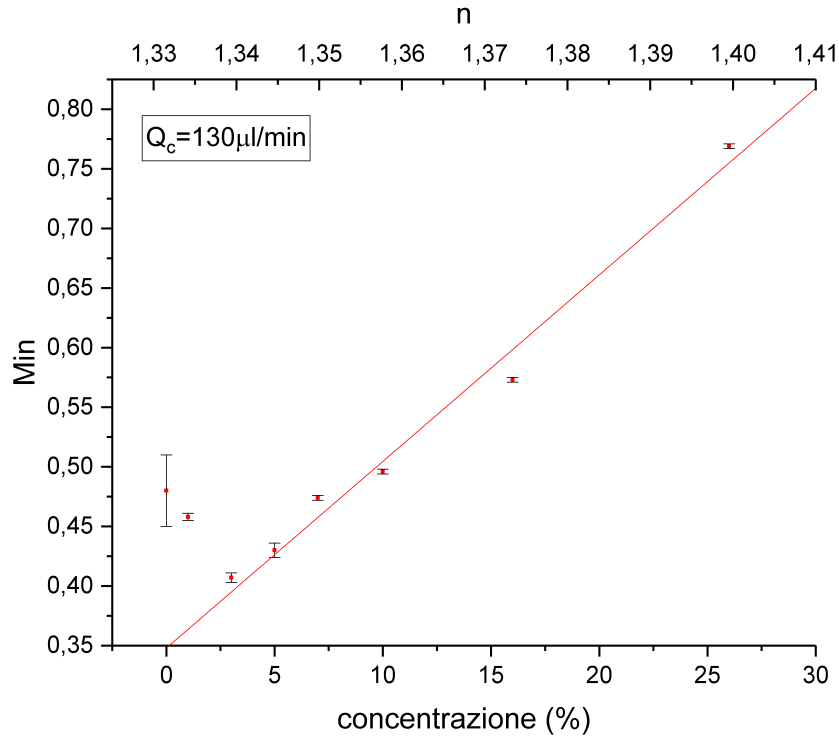


Figura 3.10: fit lineare di  $Min$  su concentrazione per  $\phi = Q_d/Q_c = 0.08$

In Tabella 3.6 sono riportati i parametri estrapolati dai fit per ogni valore di  $\phi$ , è stata fittata l'equazione  $Min = a + bC$  dove  $C$  è la concentrazione.

$Q_c(\mu l/min)$	a	$\sigma_a$	b	$\sigma_b$	R-Square(COD)
10	0	0,01	0,005	0,002	0,841
40	0,08	0,02	0,010	0,002	0,957
70	0,32	0,01	0,0052	0,0006	0,971
100	0,21	0,05	0,017	0,003	0,939
130	0,35	0,02	0,016	0,001	0,981

Tabella 3.6: fit lineari di  $Min$  su concentrazione. Si fa notare che i parametri di interpolazione sono tutti senza unità di misura perché riferiti a grandezze pure, cioè una concentrazione e un voltaggio normalizzato rispetto ad un altro voltaggio

In questo caso i valori di pendenza non presentano buone compatibilità tra loro come nel caso precedente: gli unici valori compatibili sono quello di  $Q_c = 100\mu l/min$  con quello di  $Q_c = 130\mu l/min$ , mentre  $Q_c = 10\mu l/min$  e  $Q_c = 40\mu l/min$  sono almeno confrontabili. Anche i test di correlazione, nonostante confermino la dipendenza del  $Min$  dall'indice di rifrazione, sono peggiori rispetto al caso precedente, infatti le fluttuazioni di R-square vanno in un range compreso tra 0.84 e 0.98, mentre prima si sono sempre tenute al di sopra dello 0.98.

Da questi due fatti si conclude che il  $Min$  ha un andamento meno lineare rispetto a  $V_{medio}$  e che dunque quest'ultimo è un parametro più significativo per il sensing di indice di rifrazione, come si poteva già ipotizzare dal fatto che il primo è un parametro locale mentre il secondo uno globale della goccia.

### 3.3 Soluzioni di KCl

Si mostrano le matrici di valori ottenuti in funzione della concentrazione di KCl e del flusso dell'olio (quello della fase dispersa rimane sempre costante a  $10\mu\text{l}/\text{min}$ ):

$Q_c(\mu\text{l}/\text{min})$	0%	2%	4%	6%	8%	12%	18%	24%
<b>10</b>	50	54	52	54	67	62	60	X
<b>40</b>	8,25	5,95	5,2	6,76	9,76	8,99	9,48	X
<b>70</b>	3,65	2,43	2,42	5,3	4,5	4,55	4,5	X
<b>100</b>	2,084	1,65	1,51	2,34	2,71	2,63	2,8	X
<b>130</b>	1,38	1,14	1,06	1,66	1,77	1,76	1,78	X

Tabella 3.7: lunghezze delle gocce in ms. Le X stanno ad indicare dei valori che mancano per qualche motivo che verrà poi spiegato, così è sempre.

$Q_c(\mu\text{l}/\text{min})$	0%	2%	4%	6%	8%	12%	18%	24%
<b>10</b>	0,235	0,156	0,188	0,198	0,204	0,186	0,194	X
<b>40</b>	0,395	0,393	0,476	0,448	0,4	0,411	0,444	X
<b>70</b>	0,416	0,404	0,458	0,466	0,464	0,454	0,442	X
<b>100</b>	0,56	0,635	0,625	0,515	0,587	0,626	0,652	X
<b>130</b>	0,685	0,664	0,7	0,713	0,71	0,741	0,764	X

Tabella 3.8: media di voltaggio delle gocce normalizzata alla media dell'olio

$Q_c(\mu\text{l}/\text{min})$	0%	2%	4%	6%	8%	12%	18%	24%
<b>10</b>	0,139	0,054	0,071	0,077	0,078	0,078	0,088	X
<b>40</b>	0,202	0,148	0,296	0,204	0,151	0,186	0,216	X
<b>70</b>	0,37	0,385	0,355	0,333	0,345	0,383	0,394	X
<b>100</b>	0,37	0,357	0,361	0,373	0,356	0,391	0,404	X
<b>130</b>	0,48	0,372	0,421	0,437	0,447	0,493	0,536	X

Tabella 3.9: minimo del segnale all'interno delle gocce normalizzato alla media dell'olio

	0%	2%	4%	6%	8%	12%	18%	24%
<b>10 <math>\mu\text{l}/\text{min}</math></b>	0,097	0,084	0,098	0,107	0,137	0,115	0,116	X
<b>40 <math>\mu\text{l}/\text{min}</math></b>	0,028	0,023	0,025	0,03	0,039	0,037	0,042	X
<b>70 <math>\mu\text{l}/\text{min}</math></b>	0,011	0,01	0,011	0,025	0,021	0,021	0,02	X
<b>100 <math>\mu\text{l}/\text{min}</math></b>	0,007	0,01	0,009	0,012	0,016	0,016	0,018	X
<b>130 <math>\mu\text{l}/\text{min}</math></b>	0,005	0,008	0,007	0,012	0,013	0,013	0,014	X

Tabella 3.10: integrale del segnale all'interno della goccia normalizzato alla media dell'olio

I valori del KCl al 24% mancano perché il segnale acquisito non era analizzabile: le gocce si erano formate ed erano evidenti nel segnale, però il voltaggio era tanto basso da non permettere un'analisi che distinguesse il segnale dal rumore. Il chip, per questo campione, ha perso l'accoppiamento in guida e dunque il segnale ricavato, pur mostrando le gocce, è risultato troppo rumoroso: questo esempio evidenzia come sia necessario stare attenti agli aspetti ottici per ottenere dei risultati significativi.

Si mostrano in Figura 3.11 le lunghezze delle gocce (sempre rappresentate dai tempi di percorrenza in ms) in funzione di  $\phi$ : i valori ricalcano l'andamento che avevano anche con il  $\text{CaCl}_2$ , assicurando così lo stesso comportamento del dispositivo.

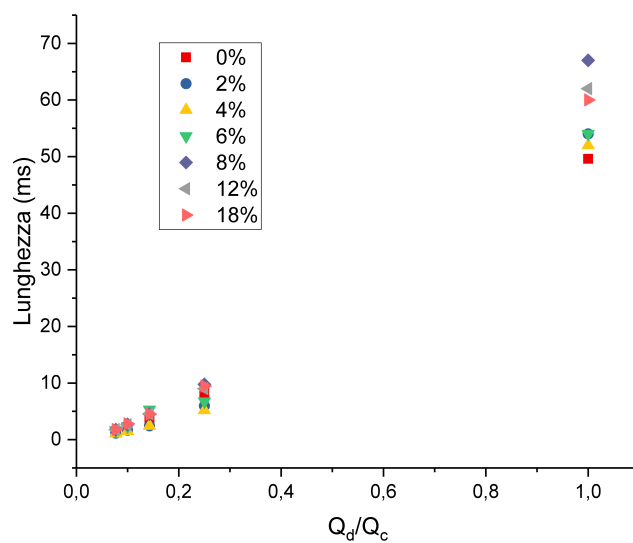


Figura 3.11: Lunghezza gocce in funzione di  $\phi = Q_d/Q_c$

In Figura 3.12 si mostra la linearità dell'indice di rifrazione con la concentrazione di KCl, utilizzando nuovamente i valori di indice di rifrazione tabulati:

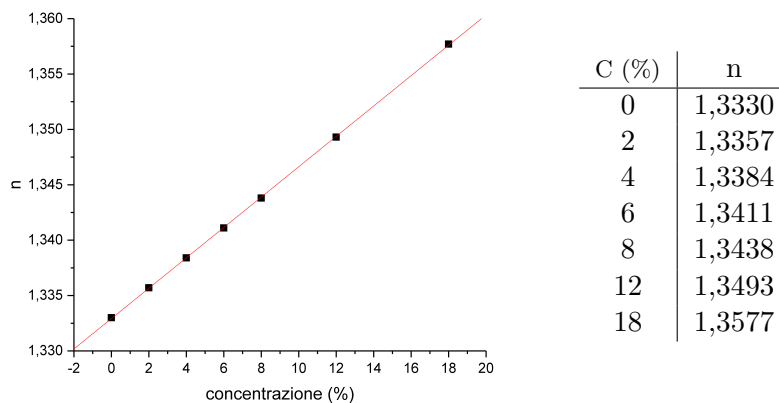


Figura 3.12: concentrazioni-indice di rifrazione KCl

Interpolando l'equazione  $n = a + bC$  si ottiene:

$$a = 1,33292 \pm 5 * 10^{-5}; b = 0,001370 \pm 5 * 10^{-6}; R\text{-Square(COD)}=0,9999.$$

La linearità è ovviamente verificata e questo di nuovo consente di trattare una correlazione parametri-concentrazione come una correlazione parametri-indice di rifrazione; si nota però un particolare: la pendenza ottenuta in questo caso è pari a 0.00137, circa la metà rispetto a quella ottenuta nel caso precedente col  $CaCl_2$ , pari invece a 0.0026. Questo fatto implica che nel caso del KCl l'indice di rifrazione varia molto meno con la concentrazione. È naturale aspettarsi a questo punto che sia molto più difficile trovare una correlazione tra i parametri e le concentrazioni di KCl e che servano concentrazioni molto più distanti fra loro. È infatti stato stabilito che la sensibilità del dispositivo riesce a discriminare differenze di indice di rifrazione tali che  $\Delta n > 0.0049$ : con il  $CaCl_2$  questa sensibilità corrispondeva a una differenza di concentrazione  $\Delta C$  del 2% ( $\Delta C = \frac{\Delta n}{b}$ ), mentre col KCl questa sensibilità corrisponde a una differenza di concentrazione di circa il 4%. Questo significa che il dispositivo non dovrebbe discriminare tra soluzioni a concentrazioni troppo vicine: i valori in concentrazione utilizzati per il KCl sono però tutti molto vicini.

Per verificarlo si mostrano gli andamenti di  $V_{medio}$  in funzione delle concentrazioni:

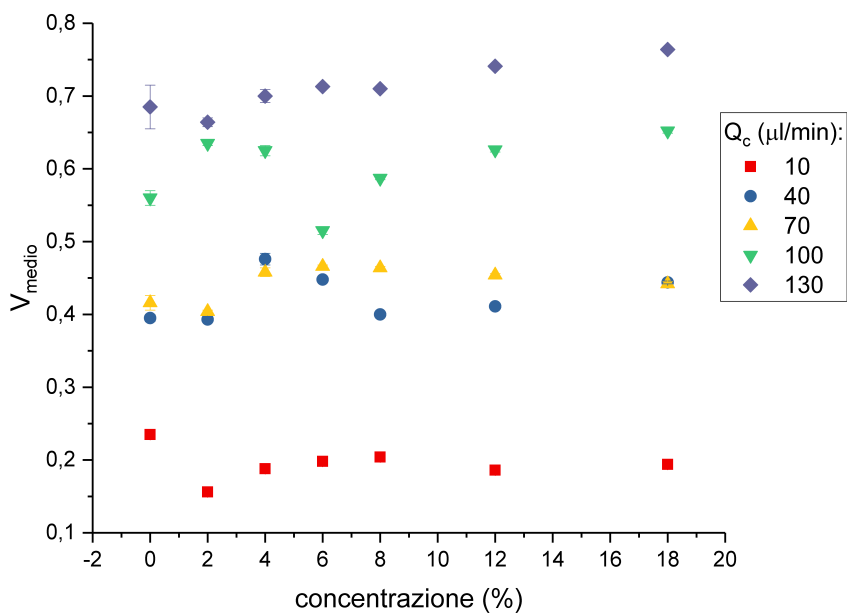
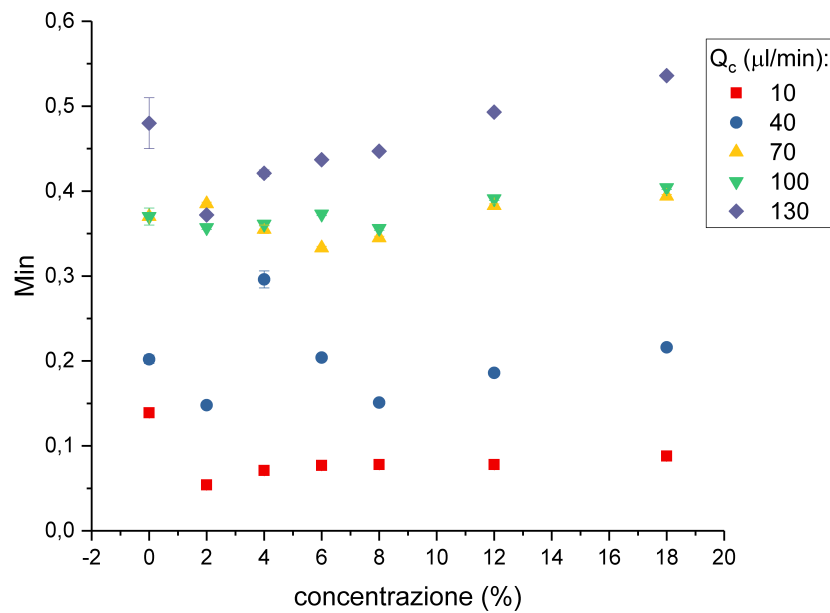


Figura 3.13:  $V_{medio}$  su concentrazione per ogni valore di  $\phi$

Come c'era da aspettarsi si nota una disposizione casuale dei valori, gli unici andamenti netti sono tra valori di concentrazione molto distanti oppure per flussi in fase dispersa molto alta.

Si mostrano allora, in Figura 3.14, anche gli andamenti di  $Min$  in funzione delle concentrazioni; andamenti che, come ci si aspettava, sono simili a quelli di  $V_{medio}$ , cioè fondamentalmente casuali.

Figura 3.14: Min su concentrazione per ogni valore di  $\phi$ 

Per verificare ulteriormente che il range di concentrazioni utilizzato è troppo piccolo per la sensibilità del dispositivo, si sono fatte delle interpolazioni lineari con l'obiettivo di mostrare la bassa correlazione tra concentrazioni e parametri ottici. Di seguito i risultati ottenuti dalle interpolazioni, dove "a" è l'intercetta mentre "b" è la pendenza:

$Q_c(\mu l/min)$	a	$\sigma_a$	b	$\sigma_b$	R-Square(COD)
10	0,07	0,01	0,001	0,001	0,0688
40	0,16	0,02	0,003	0,002	0,1926
70	0,35	0,02	0,002	0,002	0,1909
100	0,35	0,01	0,003	0,001	0,8056
130	0,37	0,01	0,010	0,001	0,9630

Tabella 3.11: fit lineari di Min su concentrazione

$Q_c(\mu l/min)$	a	$\sigma_a$	b	$\sigma_b$	R-Square(COD)
10	0,17	0,01	0,002	0,002	0,1691
40	0,39	0,01	0,003	0,002	0,0451
70	0,43	0,02	0,002	0,002	0,1946
100	0,58	0,03	0,01	0,03	0,1625
130	0,673	0,007	0,0052	0,0006	0,9406

Tabella 3.12: fit lineari di Min su concentrazione

Risulta chiaro ora quanto detto in precedenza: in questo range di concentrazioni non si riesce a vedere una dipendenza marcata dei parametri ottici. Questo è confermato in particolare grazie a due verifiche: le pendenze sono tutte compatibili con lo zero (o al massimo entro i  $2\sigma$ ); i test di correlazione sono tutti molto bassi, in un range tra lo 0.01 allo 0.19. Tutto ciò è vero a parte che per i valori relativi a flussi della

fase continua molto alti: si nota infatti che a  $Q_c = 130\mu\text{l}/\text{min}$  la pendenza non è più compatibile con lo zero e i test di correlazione si portano a valori molto più alti, tutti superiori allo 0.9. Si ripresenta dunque un fatto già osservato col  $\text{CaCl}_2$ : a flussi alti gli andamenti sono molto più marcati e lineari. A questo punto risulta evidente che la sensibilità del dispositivo è maggiore con  $Q_c = 130\mu\text{l}/\text{min}$ , tanto maggiore da permettere di interpolare l'andamento degli indici di rifrazione, indici che a flussi più bassi non si distinguevano nemmeno. Si mostra quanto detto nei grafici seguenti:

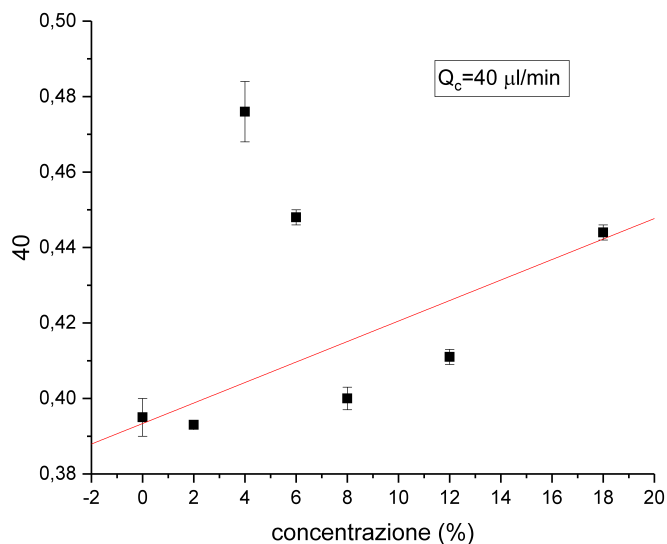


Figura 3.15: fit lineare di  $V_{medio}$  su concentrazione per  $\phi = Q_d/Q_c = 0.25$ . Si nota la disposizione casuale dei valori.

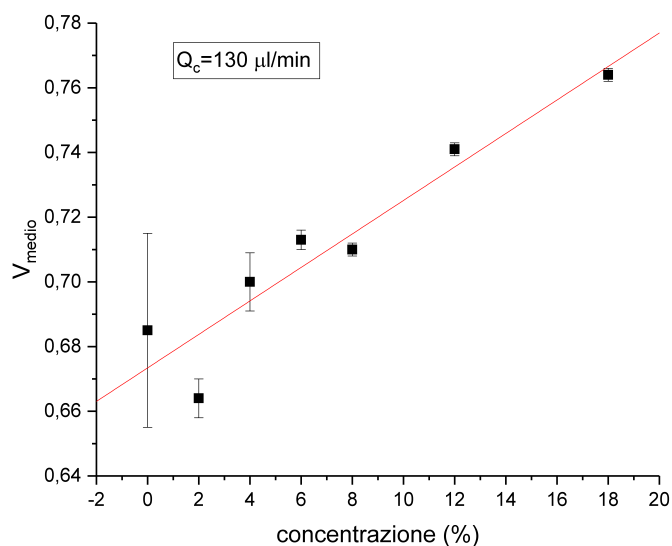


Figura 3.16: fit lineare di  $V_{medio}$  su concentrazione per  $\phi = Q_d/Q_c = 0.08$ . Si nota la disposizione lineare dei valori.

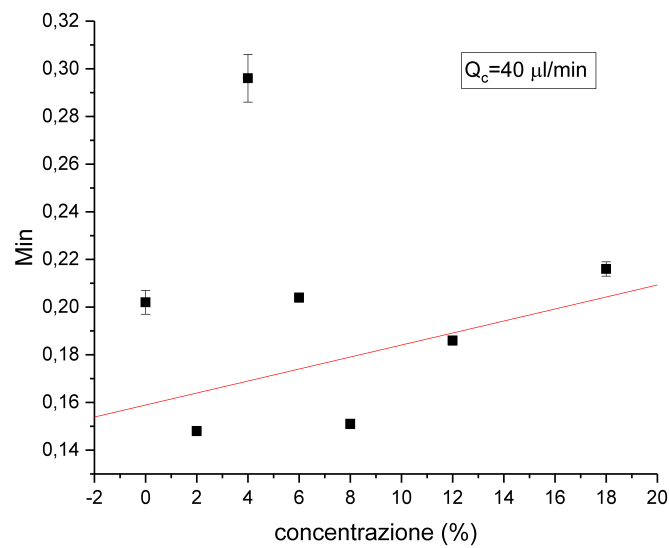


Figura 3.17: fit lineare di  $Min$  su concentrazione per  $\phi = Q_d/Q_c = 0.25$ . Si nota la disposizione casuale dei valori.

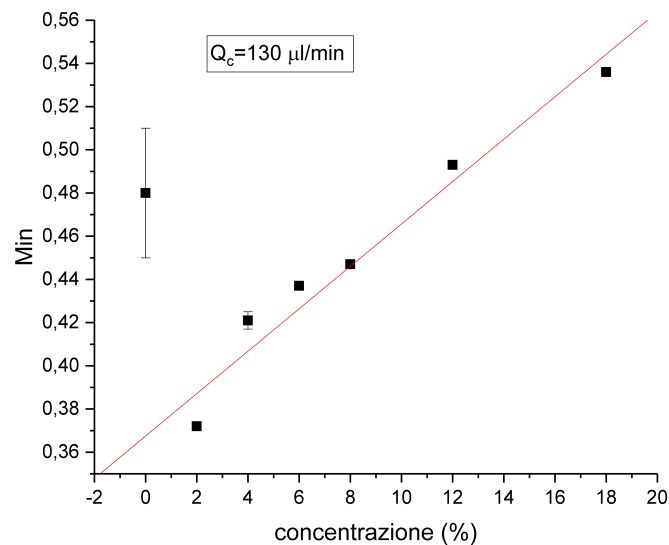


Figura 3.18: fit lineare di  $Min$  su concentrazione per  $\phi = Q_d/Q_c = 0.08$ . Si nota la disposizione lineare dei valori.

Si è appena dimostrato che i parametri ottici usati per il  $\text{CaCl}_2$  ( $Min$  e  $V_{medio}$ ) sono, a parte che per  $Q_c = 130 \mu\text{l/min}$ , troppo poco sensibili nel range di concentrazione del KCl. Stando così le cose, si prova a vedere se sfruttando l'altro parametro ottico a disposizione, cioè l'integrale ( $Int$ ), la sensibilità aumenta.

Si mostra allora in Figura 3.19 l'andamento di  $Int$  in funzione di  $\phi$ , notando che esso, a differenza degli altri parametri ottici, cresce con la  $\phi$ , in modo simile a quanto fanno le lunghezze. Questo si spiega col fatto che l'integrale è l'unico parametro ottico che, per come definito, dipende proporzionalmente dalle lunghezze.

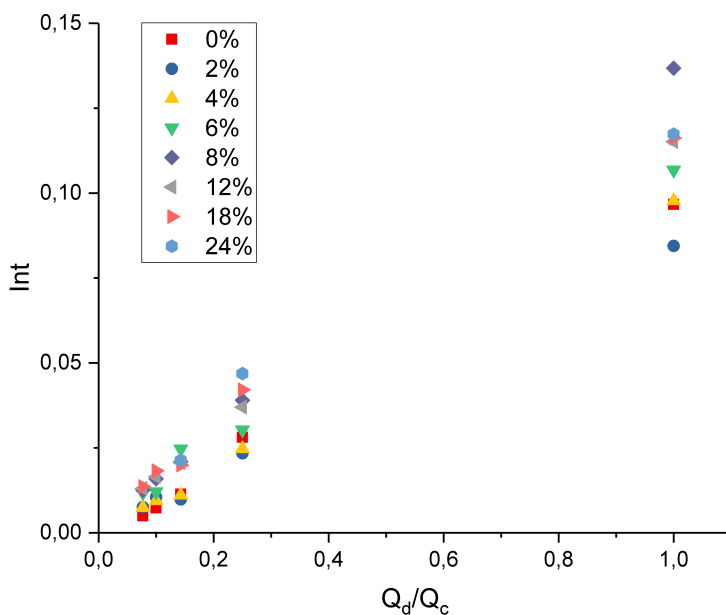


Figura 3.19: Integrale in funzione di  $\phi = Q_d/Q_c$ . Si ricorda che anche l'integrale è normalizzato rispetto alla media dell'olio, dunque non ha unità di misura

Per verificare se  $Int$  è un parametro più sensibile all'indice di rifrazione, si mostra in Figura 3.20 il suo valore in funzione della concentrazione di KCl:

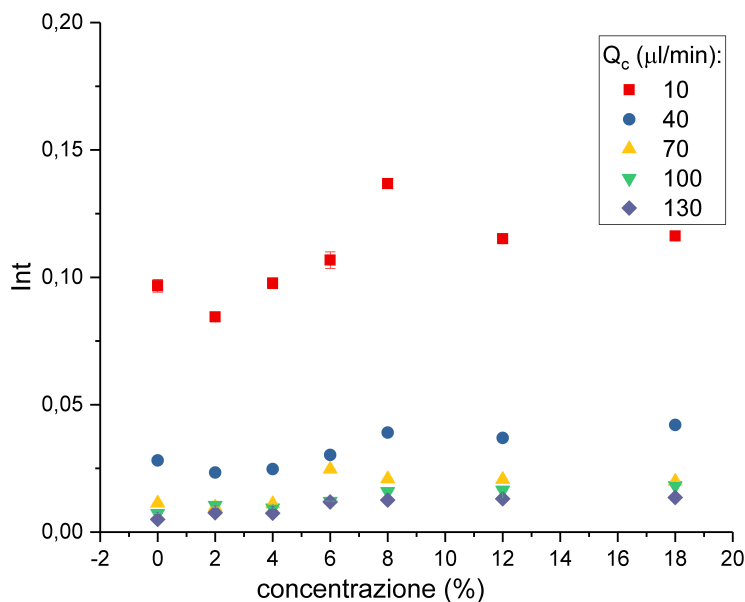


Figura 3.20: Integrale su concentrazione per ogni valore di  $\phi$ . Si ricorda che anche il valore dell'integrale è un numero puro perché anch'esso normalizzato rispetto alla media dell'olio

La disposizione dei valori in Figura 3.20 non sembra essere migliore rispetto a quella riscontrata per gli altri parametri ottici, questo si può vedere meglio mostrando i valori

per ogni valore di  $\phi$ . Non si riportano i valori delle interpolazioni lineari per questo parametro perché non riportano nulla di diverso di quanto constatato fino ad ora.

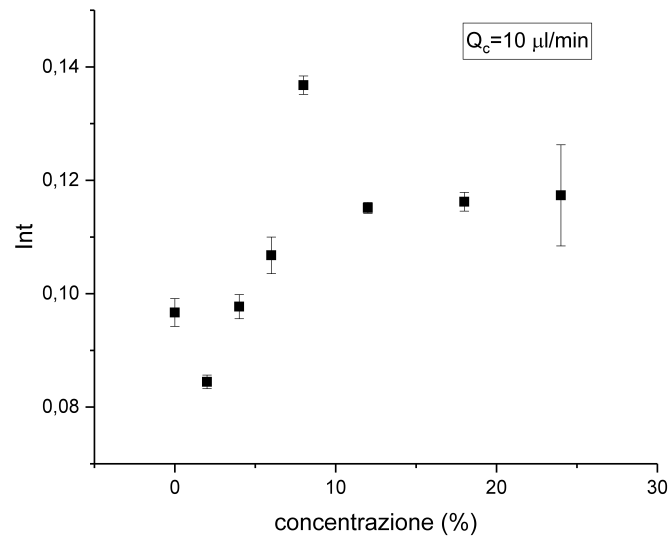


Figura 3.21: fit lineare di  $Int$  su concentrazione per  $\phi = Q_d/Q_c = 1$

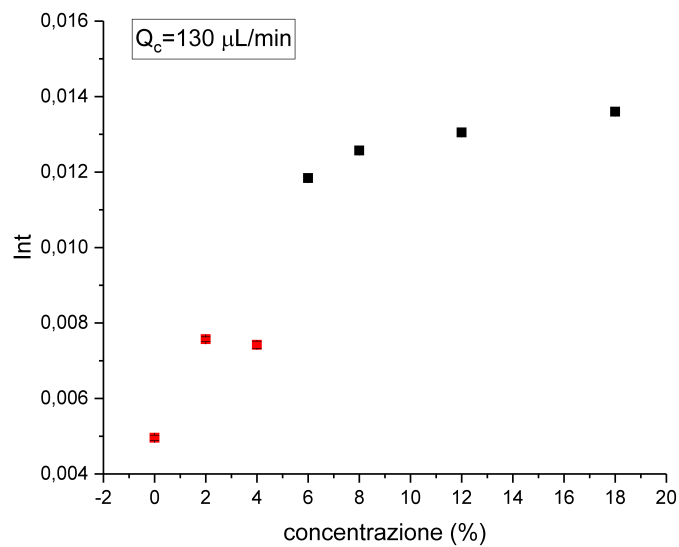


Figura 3.22: fit lineare di  $Int$  su concentrazione per  $\phi = Q_d/Q_c = 0.08$

Si nota ancora una volta che l'andamento in Figura 3.22, relativo a  $Q_c = 130\mu\text{l}/\text{min}$ , è più lineare (almeno nei punti neri) rispetto a quello in Figura 3.21, relativo a  $Q_c = 40\mu\text{l}/\text{min}$ .

### 3.4 Soluzioni di etanolo

Si mostrano le matrici di valori ottenuti in funzione della concentrazione di etanolo e del flusso dell'olio (quello della fase dispersa rimane sempre costante a  $10\mu l/min$ ):

$Q_c(\mu l/min)$	0%	4%	7%	12%	20%	28%	40%
<b>10</b>	42,6	44,0	40,0	44,3	X	X	X
<b>40</b>	5,2	9,9	21,98	8,1	6,5	X	X
<b>70</b>	1,9	4,8	15,46	3,25	2,14	X	X
<b>100</b>	1,1	3	X	1,92	1,022	X	X
<b>130</b>	0,72	2,2	X	1,06	0,554	X	X

Tabella 3.13: lunghezze delle gocce in ms

$Q_c(\mu l/min)$	0%	4%	7%	12%	20%	28%	40%
<b>10</b>	0,227	0,191	0,41	0,359	X	X	X
<b>40</b>	0,543	0,539	0,36	0,45	0,412	X	X
<b>70</b>	0,60	0,62	0,338	0,549	0,659	X	X
<b>100</b>	0,667	0,85	X	0,665	0,755	X	X
<b>130</b>	0,69	1,18	X	0,697	0,808	X	X

Tabella 3.14: media di voltaggio delle gocce normalizzata alla media dell'olio

$Q_c(\mu l/min)$	0%	4%	7%	12%	20%	28%	40%
<b>10</b>	0,127	0,127	0,21	0,153	X	X	X
<b>40</b>	0,363	0,286	0,151	0,342	0,296	X	X
<b>70</b>	0,466	0,436	0,15	0,318	0,503	X	X
<b>100</b>	0,448	0,45	X	0,48	0,623	X	X
<b>130</b>	0,468	0,52	X	0,57	0,706	X	X

Tabella 3.15: minimo del segnale all'interno delle gocce normalizzato alla media dell'olio

$Q_c(\mu l/min)$	0%	4%	7%	12%	20%	28%	40%
<b>10</b>	0,097	0,084	0,164	0,159	X	X	X
<b>40</b>	0,028	0,053	0,079	0,036	0,027	X	X
<b>70</b>	0,011	0,029	0,052	0,018	0,014	X	X
<b>100</b>	0,007	0,026	X	0,013	0,008	X	X
<b>130</b>	0,005	0,026	X	0,007	0,004	X	X

Tabella 3.16: integrale del segnale all'interno della goccia normalizzato alla media dell'olio

La soluzione di acqua ed etanolo è stata utilizzata soprattutto per testare la risposta del dispositivo alla variazione di tensione superficiale tra fase dispersa e fase continua. Come mostrato nel secondo capitolo infatti la tensione superficiale diminuisce con la concentrazione di etanolo fino ad arrivare a valori molto bassi. È già stato spiegato che questo parametro regola l'energia necessaria per formare superficie e che se troppo basso porta al coflow impedendo dunque la creazione di gocce. Questo è esattamente quello che è successo e che ci si aspettava accadesse, ma grazie alle misure di tensione superficiale esposte nel secondo capitolo si è in grado di caratterizzare il dispositivo anche sotto questo punto di vista, determinandone il range di lavoro. Nelle tabelle appena mostrate i valori di etanolo al 28 e 40 % mancano proprio per questo motivo: si è duque, ancora una volta, in possesso di un limite inferiore al regime di funzionamento del dispositivo rispetto alla tensione superficiale. La tensione superficiale tra esadecano e soluzione con etanolo al 28% è infatti stata misurata essere pari a  $(0.811 \pm 0.003)mNm^{-1}$ . Perché dunque il dispositivo generi gocce, serve che il valore di tensione superficiale sia superiore a questo. Si vede inoltre che mancano anche i valori relativi all'etanolo al 20% con flusso di esadecano pari a  $10\mu l/min$ : anche questo è dovuto al valore troppo basso di tensione superficiale, che con flussi così bassi impedisce la formazione di gocce. Bisogna infatti aumentare il flusso dell'esadecano a  $40\mu l/min$  per riuscire a generare gocce: la tensione superficiale dell'etanolo al 20% è di  $(1.36 \pm 0.01)mNm^{-1}$ . Il dispositivo dunque genera gocce ad ogni valore di  $\phi$  per valori di tensione superficiale superiori a quest'ultimo.

I dati dell'etanolo al 7% con flussi di esadecano pari a 100 e 130  $\mu l/min$  sono assenti non perché il dispositivo non generasse gocce, ma perché il segnale ottenuto è risultato impossibile da analizzare con il metodo utilizzato fino adesso. In questo caso infatti l'effetto lente era talmente importante che il programma non aveva modo di isolare i punti caratteristici della goccia descritti nel capitolo 2. Il problema in questo caso dunque non sta nel dispositivo ma nell'analisi software.

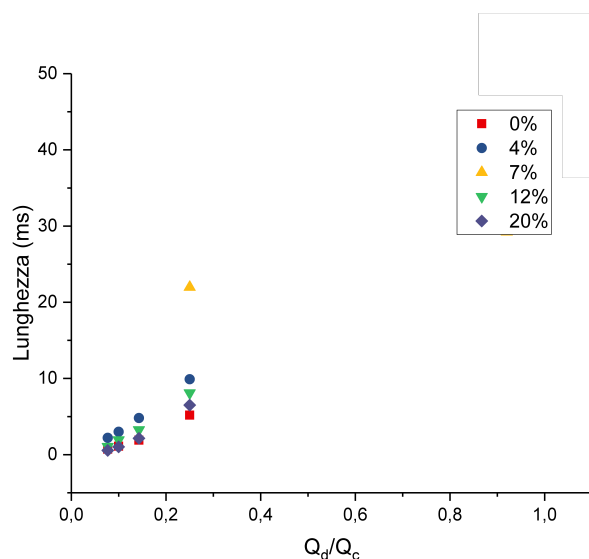


Figura 3.23: Lunghezza gocce in funzione di  $\phi = Q_d/Q_c$

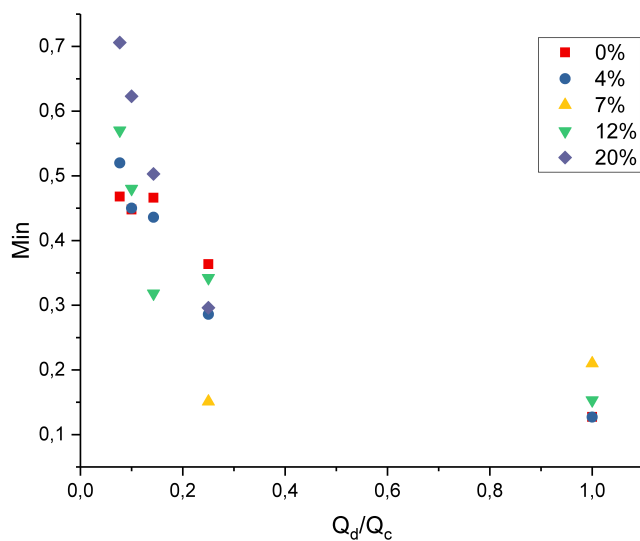


Figura 3.24: Integrale in funzione di  $\phi = Q_d/Q_c$

Come è stato fatto per il  $\text{CaCl}_2$  e del  $\text{KCl}$ , in Figura 3.23 e Figura 3.24 si sono messi in grafico, in funzione di  $\phi = Q_d/Q_c$ , i valori presentati nelle matrici. In particolare si mostra l'andamento delle lunghezze e del minimo, che rispecchiano quelli già ottenuti per  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{KCl}$ .

Si mostra nuovamente la linearità tra concentrazione di etanolo e indice di rifrazione (i valori di indice sono sempre quelli tabulati):

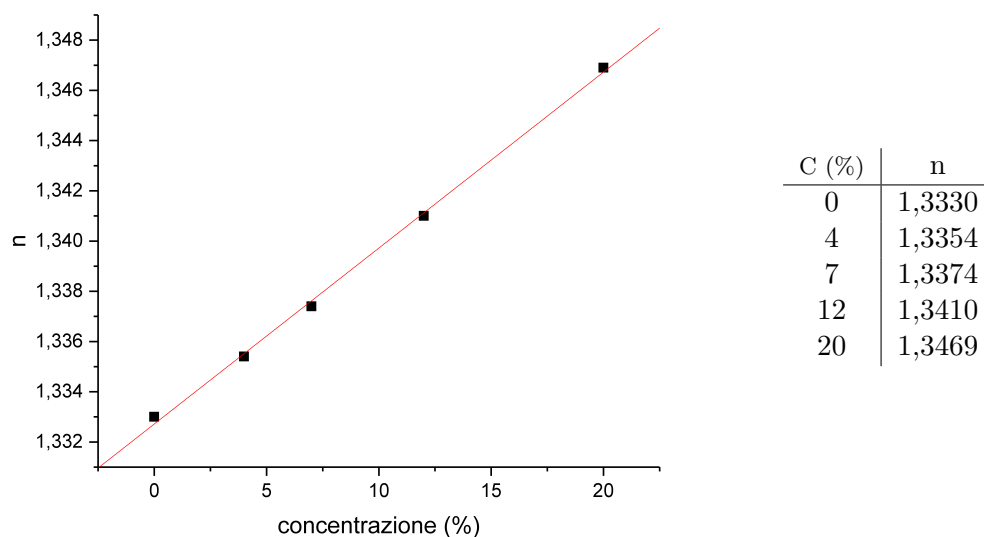


Figura 3.25: concentrazioni-indice di rifrazione etanolo

Interpolando l'equazione  $n = a + bC$  si ottiene:

$a = 1,3327 \pm 0,0002$ ;  $b = 0,00070 \pm 0,00002$ ;  $R\text{-Square}(\text{COD})=0,9984$ .

La pendenza è ancora più piccola di quella trovata per KCl: 0.00070 contro 0.00137. A maggior ragione dunque, per lo stesso motivo valido per il KCl, ci si aspetta che i parametri ottici non varino nel range di concentrazioni usate per l'etanolo (range obbligato dai limiti della tensione superficiale). Per verificarlo si mettono in grafico i parametri ottici in funzione delle concentrazioni di etanolo:

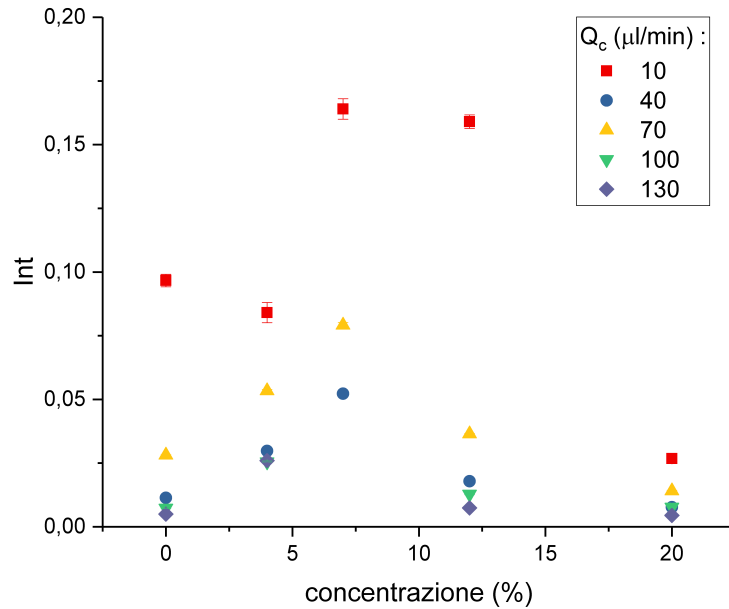


Figura 3.26: Integrale su concentrazione per ogni valore di  $\phi$

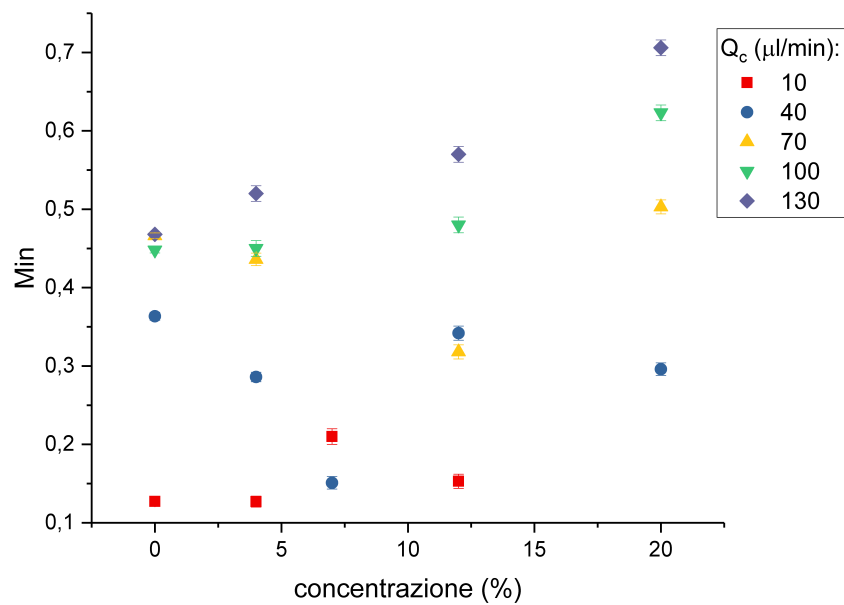


Figura 3.27: Min su concentrazione per ogni valore di  $\phi$

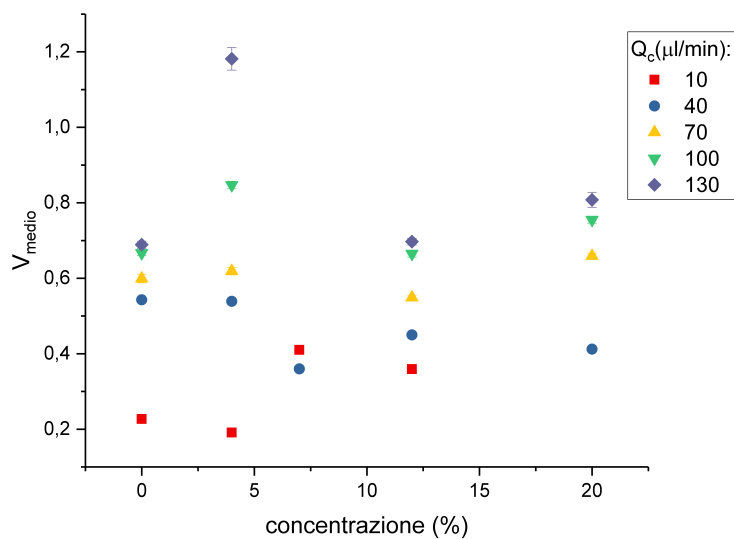


Figura 3.28:  $V_{medio}$  su concentrazione per ogni valore di  $\phi$

É evidente la disposizione casuale dei valori che certifica ancora una volta il limite di sensibilità trovato per il dispositivo. Si è preferito non ricalcare quanto fatto per il KCl, evitando di interpolare i valori per ogni  $\phi$  per via dei pochi punti a disposizione. Ancora una volta si riscontra l'aumento di sensibilità per flussi alti in fase continua come si mostra in Figura 3.29:

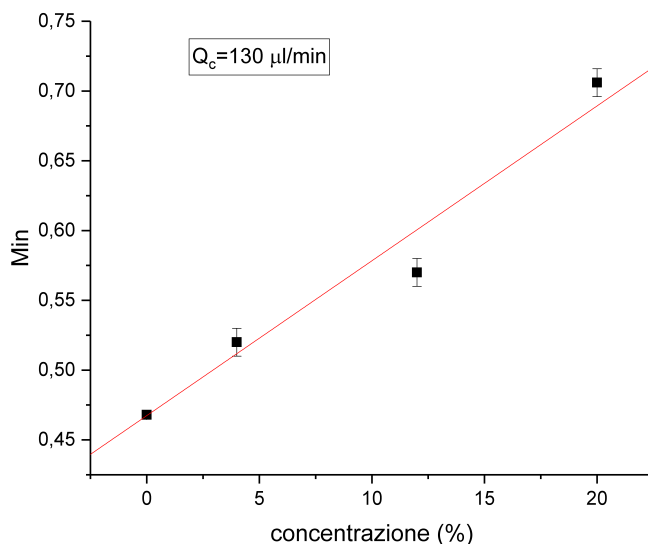


Figura 3.29: fit lineare di Min su concentrazione per  $\phi = Q_d/Q_c = 0.08$

Interpolando l'equazione  $Min = a + bC$  si ottiene:

$$a = 0.467 \pm 0.008; b = 0,011 \pm 0,001; R\text{-Square(COD)}=0,97787.$$

L'interpolazione mostra ancora una volta l'andamento lineare per  $Q_c = 130 \mu\text{l}/\text{min}$ .

### 3.5 Conclusioni

Il lavoro svolto ha portato al raggiungimento dell'obiettivo prefissato, cioè quello di caratterizzare i regimi di lavoro del dispositivo in niobato di litio per il sensing di indice di rifrazione. Si è infatti trovata la sensibilità del dispositivo (dev'essere  $\Delta n > 0.0049$ ) e il range di funzionamento per quanto riguarda viscosità della fase dispersa (dev'essere  $\eta_d < 8.997 \text{ mPa s}$ ) e tensione superficiale tra fase dispersa e fase continua (dev'essere  $\sigma > (0.811 \pm 0.003) \text{ mNm}^{-1}$ ).

Si è infine trovato un risultato molto importante: si è infatti trovato che il funzionamento del dispositivo è ottimizzato a flussi alti della fase continua (in questo caso  $Q_c = 130 \mu\text{l}/\text{min}$ ). Questo fatto indica che il dispositivo è più sensibile all'indice di rifrazione utilizzando gocce piccole e veloci: si apre dunque la strada per ulteriori test volti a verificare l'aumento di sensibilità per valori di  $Q_c$  ancora più alti, in modo da stabilire il regime ottimale per fare sensing di indice di rifrazione.

Ci si può fare un'idea del motivo per cui la sensibilità aumenti con l'aumentare di  $Q_c$  nello stesso modo in cui si è spiegato l'andamento dei parametri ottici in funzione della  $\phi$ . Come si è mostrato nelle immagini che riportano il valore di  $V_{medio}$  e di  $Min$  in funzione di  $\phi$ , oltre che negli schemi che riportano l'interazione della luce con la goccia, le gocce lunghe (cioè quelle generate con  $Q_c$  basso) rifrangono la luce al di fuori delle guide d'onda, mentre le gocce corte (cioè quelle generate con  $Q_c$  alto) fanno sì che venga raccolta più luce. Il dispositivo dunque, a flussi bassi di esadecano, non è in grado di discriminare tra indici di rifrazione troppo vicini perché la luce viene rifratta "a prescindere" fuori dalla guida d'onda; a flussi alti di esadecano invece la sensibilità è più alta perché la luce viene raccolta e il parametro che ne regola l'intensità è proprio l'indice di rifrazione.



# Bibliografia

- [1] Terry, S.C.; Jerman, J.H.; Angell, J.B. *A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer*. IEEE Trans. Electron. Dev. 1979, 26, 1880-1886.
- [2] Whitesides, G.M. *The origins and the future of microfluidics*. Nature 2006, 442, 368-373
- [3] Zhu, H.; White, I.M.; Suter, J.D.; Dale, P.S.; Fan, X. *Analysis of biomolecule detection with optofluidic ring resonator sensors*. Opt. Express 2007, 15, 9139-9146
- [4] Pereira, D.A.; Frazão, O.; Santos, J.L. *Fibre. Bragg grating sensing system for simultaneous measurement of salinity and temperature*. Opt. Eng. 2004, 43, 299?304.
- [5] Osorio, J.H.; Mosquera, L.; Gouveia, C.J.; Biazoli, C.R.; Hayashi, J.G.; Jorge, P.A.S.; Cordeiro, C.M.B. *High sensitivity LPG Mach-Zehnder sensor for real-time fuel conformity analysis*. Meas. Sci. Technol. 2013, 24, 015102.
- [6] Jiménez-Márquez, F.; Vázquez, J.; Úbeda, J.; Sánchez-Rojas, J.L. *Low-cost and portable refractive optoelectronic device for measuring wine fermentation kinetics*. Sens. Actuators B Chem. 2013, 178, 316?323.
- [7] Zibaii, M.I.; Kazemi, A.; Latifi, H.; Azar, M.K.; Hosseini, S.M.; Ghezelaiagh, M.H. *Measuring bacterial growth by refractive index tapered fiber optic biosensor*. J. Photochem. Photobiol. B Biol. 2010, 3, 313?320.
- [8] Zibaii, M.I.; Latifi, H.; Karami, M.; Gholami, M.; Hosseini, S.M.; Ghezelayagh, M.H. *Non-adiabatic tapered optical fiber sensor for measuring the interaction between alpha-amino acids in aqueous carbohydrate solution*. Meas. Sci. Technol. 2010, 21, 105801.
- [9] Lu, P.; Men, L.; Sooley, K.; Chen, Q. *Tapered fiber Mach-Zehnder interferometer for simultaneous measurement of refractive index and temperature*. Appl. Phys. Lett. 2009, 94, 131110.
- [10] Liang, W.; Huang, Y.; Xu, Y.; Lee, R.K.; Yariv, A. *Highly sensitive fiber Bragg grating refractive index sensors*. Appl. Phys. Lett. 2005, 86, 151122
- [11] Lu, P.; Chen, Q. *Femtosecond laser microstructured fibre refractive index sensor with temperature compensation*. Elect. Lett. 2010, 46, 1616-2617.

- [12] G.F.Christopher, N.N. Noharuddin, J.Taylor, S.L.Anna. *Experimental observations of the squeezing-to-dripping transition in t-shaped microfluidic junctions*. Physical Review, 78, 2008.
- [13] 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.
- [14] Bettella G., Pozza G., Kroesen S., Zamboni R, Baggio E., Montevecchi C., Zaltron A., Gauthier-Manuel L., Mistura G., Chauvet M., Denz C., Sada C. *Lithium niobate micromachining for the fabrication of microfluidic droplet generators*. 2017
- [15] Daerr A., Mogné A.. *Measuring liquid surface tension through the pendent drop method: description of a measurement bench and an ImageJ Plugin*