



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

**Università degli Studi di Padova**

---

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA  
Corso di Laurea triennale in Fisica

TESI DI LAUREA

# Produzione di gocce di olio in liquidi non newtoniani con una giunzione a T

Candidato:  
**Ruggero Giacomazzi**

Relatore:  
**Prof. Giampaolo Mistura**

---

Anno Accademico 2015/2016



# Indice

<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>1 Introduzione</b>	<b>4</b>
1.1 Cos'è la Microfluidica . . . . .	4
1.2 Lab-On-a-Chip . . . . .	5
1.3 Produzione di gocce . . . . .	5
1.3.1 Dispositivi microfluidici . . . . .	5
1.3.2 Regimi della giunzione a T . . . . .	6
1.3.3 Fluidi newtoniani e non newtoniani . . . . .	8
<b>2 Apparato e Misure</b>	<b>10</b>
2.1 Apparato Sperimentale . . . . .	10
2.1.1 Componenti essenziali . . . . .	10
2.1.2 Strumenti di acquisizione dei dati . . . . .	11
2.2 Misure effettuate e procedura di misura . . . . .	11
2.2.1 Misure principali . . . . .	11
2.2.2 Misura della tensione superficiale . . . . .	14
<b>3 Risultati</b>	<b>16</b>
3.1 Analisi dei dati e grafici . . . . .	16
<b>Conclusioni</b>	<b>21</b>
<b>A Costruzione del canale microfluidico</b>	<b>22</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>23</b>



# Abstract

La microfluidica è un campo di ricerca giovane nell'ambito della fluidodinamica. In essa si considerano quantità di fluido nell'ordine del microlitro che scorrono in canali del centinaio di micrometro. Quindi, una prima importante caratteristica è la condizione di regime laminare in cui si trova il sistema, che permette un alto controllo sui flussi in esame. Le tecniche di costruzione di sistemi di questo tipo derivano direttamente da quelle utilizzate in microelettronica e, grazie a queste, è possibile riprodurre sulla microscala varie componenti in grado di manipolare i flussi (si parla di Lab-On-a-Chip). La compattezza dei sistemi, assieme alla ridotta quantità di reagenti e di tempo necessario alla produzione e al funzionamento di questi, rende particolarmente attraente questa tecnologia e questo ambito di ricerca. Recentemente l'attenzione si è concentrata sulla microfluidica a gocce, in cui si hanno due o più liquidi immiscibili. Tramite generatori di gocce si possono produrre dispersioni altamente monodisperse di gocce di un liquido immerse in un secondo liquido. Un generatore molto diffuso e studiato è il dispositivo a giunzione a T, in cui le due fasi scorrono su due canali posti ortogonalmente tra di loro interagendo sul punto di intersezione. Le forze coinvolte nel processo, la loro entità e la geometria del sistema determinano tutte le caratteristiche osservabili delle gocce (taglia, velocità, frequenza). Studi sulla produzione di gocce nella giunzione a T sono già stati ampiamente effettuati [3] nel caso di fluidi newtoniani ed è già stato effettuato qualche lavoro anche nel caso di fluidi non newtoniani. In particolare si è osservato che, per fluidi shear-thinning (ossia fluidi per cui la viscosità diminuisce all'aumentare del tasso di deformazione), la forma e le caratteristiche quantitative delle gocce prodotte non si discostano molto dal caso newtoniano, se si considerano delle opportune correzioni [4].

L'oggetto di questa tesi è lo studio della produzione di gocce nei fluidi viscoelastici, nello specifico in fluidi di Boger. Questi ultimi hanno la proprietà di mantenere la viscosità costante al variare del tasso di deformazione, come avviene per i fluidi newtoniani, e al contempo presentano effetti e proprietà simili a quelle osservate per solidi elastici. In particolare si cercherà di capire se, in questo caso, la produzione di gocce presenta lo stesso comportamento osservato con i fluidi newtoniani.

La tesi è strutturata in tre capitoli. Nel **capitolo 1** si introduce il lettore alla microfluidica in generale, ai sistemi di produzione di gocce e ai tipi di fluidi esistenti in natura. Nel **capitolo 2** si descrive l'apparato sperimentale utilizzato e le misure effettuate. Nel **capitolo 3** infine si espongono e si discutono i risultati dei dati analizzati e i grafici elaborati.



# Capitolo 1

## Introduzione

In questo capitolo viene approfondita la microfluidica, nello specifico i sistemi di produzione di gocce (in particolare il dispositivo a giunzione a T) e le caratteristiche dei fluidi non newtoniani.

### 1.1 Cos'è la Microfluidica

Per *Microfluidica* si intende l'ambito di ricerca e la tecnologia su sistemi fluidici in cui si considerano quantità volumetriche di fluido dell'ordine del microlitro in canali aventi dimensioni che vanno dalle decine al centinaio di micrometri.

Con queste quantità in gioco, possiamo inanzitutto notare che il *Numero di Reynolds*:

$$R_e = \frac{\rho LU}{\mu} \quad (1.1)$$

(dove  $\rho$  e  $\mu$  sono rispettivamente la densità e la viscosità del fluido considerato,  $U$  e  $L$  invece la velocità media e la larghezza del canale) sarà in generale molto basso per il tipo di sistema che stiamo trattando, cioè ci si trova in un sistema a regime *laminare*. In altre parole, grazie a questa tecnologia è possibile controllare finemente concentrazione e trasporto di molecole nello spazio e nel tempo. Questo offre la capacità di usare e controllare quantità molto piccole di campioni e reagenti (quindi anche bassi costi e sprechi e ridotti tempi di analisi), il che rende la microfluidica molto attraente per l'analisi chimica in generale, ma in particolar modo per la biochimica, per la difesa militare in caso di attacchi chimici e per la biologia molecolare [1]. Ad esempio, una delle applicazioni più sviluppate e utilizzate della microfluidica è quella del monitoraggio delle condizioni necessarie (come il pH, la composizione o la concentrazione) per la cristallizzazione delle proteine. Questa tecnologia infatti offre la possibilità di controllare un ampio spettro di condizioni, di separare la nucleazione e la crescita dei cristalli e di minimizzare i danni a questi stessi avendo la capacità di controllarli una volta formati ([6], [7], [8]).

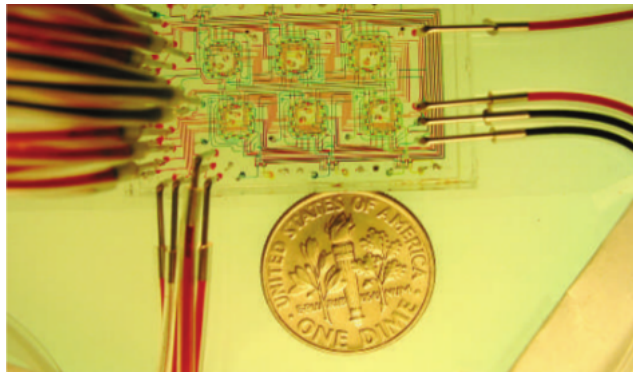


Figura 1.1: Un esempio di chip microfluidico. In questo caso viene implementato un chemiostato usato per studiare la crescita di microrganismi.

## 1.2 Lab-On-a-Chip

Il modo in cui questa tecnologia viene implementata è attraverso i cosiddetti *Lab-On-a-Chip*. Questi chip (esempio in figura [1.1]) sono pensabili come l'analogo dei circuiti integrati usati in microelettronica. In essi infatti vi possono essere, oltre ai canali di trasporto, anche componenti dalla funzione specifica come pozzi, valvole, produttori di gocce, centri di mescolamento realizzando così a tutti gli effetti l'idea di poter processare e analizzare per vari passaggi il campione considerato (*lab*), il tutto in un unico supporto compatto (*on a chip*).

Tramite le tecnologie di litografia sviluppate nella produzione dei circuiti microelettronici è possibile produrre canali dell'ordine delle centinaia di micrometri. Tuttavia i dispositivi microfluidici usano materiali diversi dal silicio. Nello specifico la maggior parte della produzione è stata effettuata con polimeri. Molto usato è il *polidimetilsilossano* (o PDMS). Il PDMS è un elastomero trasparente, di bassa tossicità e altamente permeabile all'ossigeno e all'anidride carbonica. In più produrre un chip in PDMS richiede poche risorse e tempo (rispetto all'analogo microelettronico in silicio). L'elevata compatibilità biologica e la facilità di prototipazione di chip con questo materiale spiegano dunque il largo utilizzo in ambito di ricerca [1].

## 1.3 Produzione di gocce

### 1.3.1 Dispositivi microfluidici

Particolarmente interessante è la facilità con cui si è in grado di manipolare fluidi multifase tramite questi chip, nella fattispecie la produzione e il controllo di gocce di liquido o di bolle di gas altamente monodisperse in un flusso continuo di liquido (si parla infatti di *fase dispersa* e *fase continua*, che dovranno essere due fluidi immiscibili). Queste gocce possono essere utili ad esempio per produrre emulsioni e schiume in modo altamente controllato, oppure possono essere viste come celle di reazione isolate, facilmente producibili e trasportabili.

Queste gocce sono producibili in diversi modi, ma tra i dispositivi microfluidici all'interno dei chip che svolgono questo compito i più diffusi sono [2]:



- co-flow;
- flow-focusing;
- T-junction;

Si possono differenziare per il modo in cui le due fasi interagiscono conseguentemente alla disposizione e la geometria dei microcanali in cui i fluidi scorrono.

Nei dispositivi a **co-flow** (figura [1.2a]) la fase continua scorre nel canale principale mentre la fase dispersa scorre parallelamente ad essa in un canale capillare posto all'interno del canale principale. Si è osservato [2] che le gocce si formano nella zona successiva al capillare e che esistono due regimi in cui queste vengono formate. In un caso (regime detto di *dripping*) la formazione della goccia (o in gergo, il *break-up*) avviene nelle immediate vicinanze del tubo capillare, mentre nell'altro (regime detto di *jetting*) il break-up avviene più a valle a partire da un filetto di fluido allungato nel canale. La transizione da un regime all'altro avviene ad una certa velocità critica  $U^*$  della fase continua, la quale dipende anche dal flusso della fase dispersa, dalle viscosità dei fluidi utilizzati e dalla loro tensione superficiale [2].

I dispositivi a **flow-focusing** (figura [1.2b]) sono più complicati. In questi il break-up si ottiene schiacciando la fase dispersa con due flussi di fase continua opposti e diretti ortogonalmente alla fase dispersa. Come si può osservare la geometria del dispositivo introduce più parametri nel sistema.

Infine nel dispositivo a **T-junction** (figura [1.2c]) i flussi scorrono in direzione ortogonale e si incontrano nella zona della giunzione dei canali. Il break-up della goccia avviene nella giunzione e anche in questo caso si possono osservare vari regimi di formazione, la cui manifestazione dipende dal rapporto tra la larghezza dei canali e i flussi delle due fasi.

### 1.3.2 Regimi della giunzione a T

Dato che il dispositivo utilizzato per questo lavoro è quello a giunzione a T è opportuno approfondire maggiormente le caratteristiche di questo sistema. Come già accennato, il dispositivo è costituito da due canali delle dimensioni del centinaio di micrometri intersecantisi nella cosiddetta “giunzione a T”. I parametri geometrici che si possono individuare sono quindi: la larghezza del canale principale in cui scorre la fase continua (generalmente indicata con  $w_{out}$ ), la larghezza del canale ortogonale da cui si immette la fase dispersa ( $w_{in}$ ) e l'altezza  $h$  dei due canali, che usualmente è la stessa. Sono da considerare poi, almeno preliminarmente, come in ogni altro sistema fluidico, le densità ( $\rho_c$  e  $\rho_d$ ), le viscosità ( $\mu_c$  e  $\mu_d$ ) e le velocità caratteristiche dei fluidi (in realtà si considerano le portate  $Q_c$  e  $Q_d$  dei due flussi).

Per poter capire come avviene il break-up della goccia è necessario esaminare le forze coinvolte nel processo. In linea generale è possibile fare questo considerando dei numeri adimensionali come il già citato *Numero di Reynolds* [1.1], che stima il rapporto tra forze inerziali e quelle di origine viscosa, e il *Numero capillare*:

$$C_a = \frac{\mu_c Q_c}{\gamma h w_{out}} \quad (1.2)$$

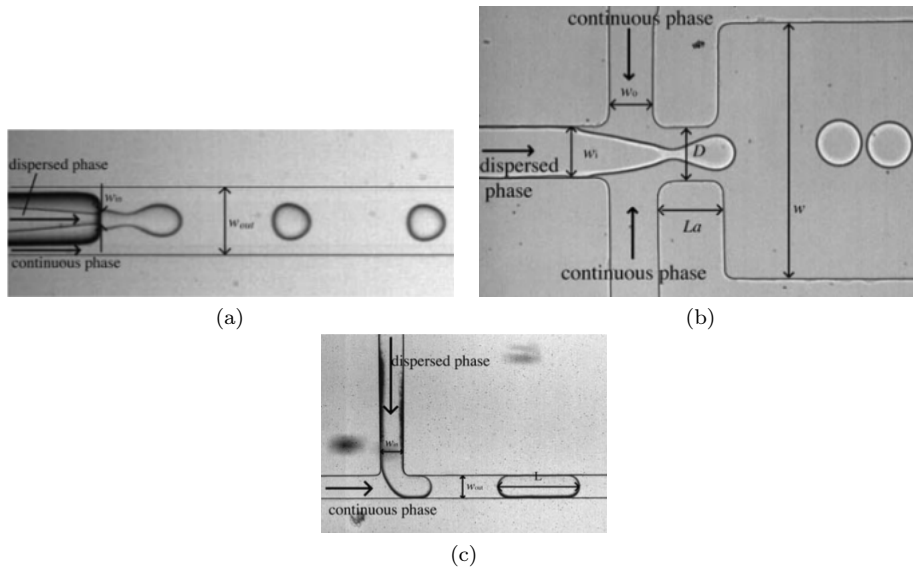


Figura 1.2: Esempi di dispositivi per la produzione di gocce: (a) dispositivo a co-flow, (b) dispositivo a flow-focusing, (c) dispositivo a T-junction.

che invece stima il rapporto tra le forze viscosi e quelle dovute alla capillarità. Per le dimensioni tipiche coinvolte in microfluidica, il numero di Reynolds sarà piccolo e quindi le forze inerziali saranno trascurabili rispetto a quelle viscosi nel processo di break-up. Saranno invece importanti le forze originate dalla pressione di Laplace  $\Delta P = \gamma C$  (dove  $C$  è la curvatura della superficie individuata dal menisco che si forma tra i due fluidi a contatto) e le forze di shear viscoso. La possibile prevalenza di una forza rispetto all'altra, la presenza di eventuali instabilità e la geometria rettangolare del sistema rendono questo sistema altamente non lineare, il che ci porta ad osservare la presenza di vari regimi in cui le gocce prodotte sono qualitativamente diverse, poiché il meccanismo di break-up è diverso. Per la giunzione a T si individuano *tre* regimi: *squeezing*, *dripping* e *jetting*.

Il regime di squeezing (figura [1.3a]) generalmente si trova per  $C_a < 10^{-2}$ , il che significa che gli sforzi di shear sono molto bassi. In questo caso si osserva che la fase dispersa occupa, in un tempo proporzionale al flusso  $Q_c$ , quasi completamente il canale della fase continua, formando un "collo" che collega la fase dispersa ancora nel canale di immissione a quella già presente nel canale principale. Questo blocco fa sì che ci sia un aumento di pressione nella zona della giunzione, il che contribuisce ad assottigliare questo collo al punto da spezzarlo e formare così la goccia, che poi verrà trasportata a valle. Il tempo in cui avverrà quest'ultimo processo sarà invece proporzionale al flusso  $Q_d$ . A partire da queste considerazioni è possibile dare una legge per la lunghezza delle gocce prodotte [3]:

$$\frac{L}{w_{out}} = 1 + \alpha \frac{Q_d}{Q_c} \quad (1.3)$$

dove  $\alpha$  è una costante di ordine 1 dipendente dalle caratteristiche geometriche della giunzione a T. È importante notare che la dimensione minima della goccia

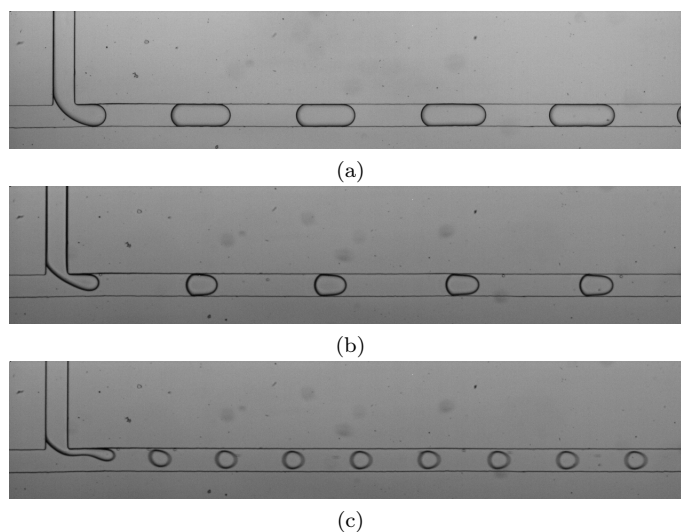


Figura 1.3: I tre regimi della giunzione a T: (a) squeezing, (b) dripping, (c) jetting.

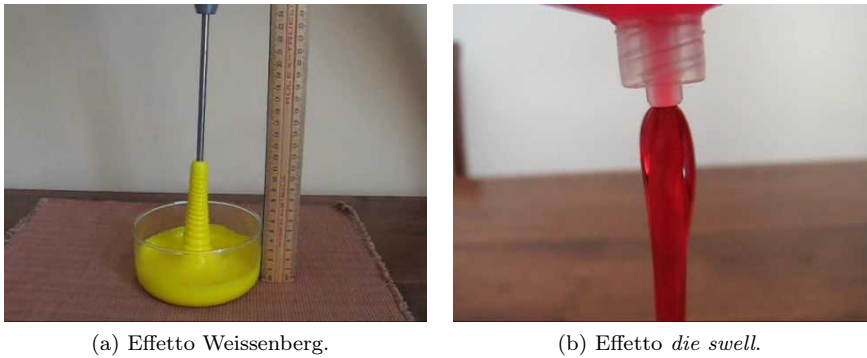
è pari alla larghezza del canale principale  $w_{out}$  (quindi la geometria gioca un ruolo fondamentale nella morfologia delle gocce) e che in questo regime non c'è dipendenza dalla natura dei fluidi utilizzati ma solamente dal rapporto  $\phi = \frac{Q_d}{Q_c}$  dei flussi delle fasi. Questa formula è stata verificata sperimentalmente in varie situazioni geometriche e fluidodinamiche [3].

A  $Q_c$  più alti, in particolare oltre il valore critico  $C_{a_{CR}} \approx 10^{-2}$  (trovato tramite simulazioni numeriche, vedi [5]), si ha un regime simile al dripping (figura [1.3b]) osservato per i dispositivi a co-flow. In particolare si avrà che in questo caso gli sforzi di shear sono comparabili o dominanti rispetto agli effetti capillari e quindi si osserveranno delle deviazioni rispetto all'equazione [1.3] a causa delle deformazioni che subiscono le gocce. È possibile osservare sperimentalmente che la fase dispersa, negli stadi preliminari della formazione della goccia, non riesce più ad occupare per intero il canale e si rompe prima. Come risultato si osservano delle gocce sensibilmente più corte in termini di lunghezza.

Infine, aumentando ulteriormente il flusso, si arriva ad un'instabilità del sistema. Ciò che si osserva è un *co-flow* della fase dispersa nella fase continua (ossia che i due fluidi scorrono parallelamente nel canale senza mescolarsi) con un'eventuale produzione di gocce, che avviene molto lontano dalla giunzione. Questo è il regime di jetting (figura [1.3c]) e in quest'ultimo caso la produzione delle gocce avviene per l'instabilità di Rayleigh-Plateau, ossia il sistema preferisce produrre gocce piuttosto che mantenere il flusso di fase dispersa integra nel canale.

### 1.3.3 Fluidi newtoniani e non newtoniani

Le figure mostrate nella sezione precedente fanno riferimento al caso in cui i fluidi all'interno dei canali siano newtoniani. In natura però troviamo prevalentemente fluidi *non newtoniani*, ossia fluidi in cui la viscosità *dipende* dal tasso



(a) Effetto Weissenberg.

(b) Effetto *die swell*.

Figura 1.4: Esempi di effetti elastici

di deformazione (o *shear rate*). In questa macrocategoria rientrano i fluidi cosiddetti *shear-thinning*, la cui viscosità diminuisce con il tasso di deformazione (es. la maionese, il sangue, il gel...), i fluidi *shear-thickening*, che hanno il comportamento opposto (es. una soluzione acquosa sovrasatura di amido di mais) e infine i *fluidi di Boger*, i quali mantengono la viscosità costante con lo *shear rate* ma presentano effetti *elastici*, ossia sono in grado di immagazzinare energia se sottoposti ad una deformazione costante e di rilascerla quando questa deformazione cessa, come farebbe una molla o in generale come un solido elastico. In particolare si possono presentare effetti di risposta *normale* allo *shear rate*. Ad esempio, un fluido di questo tipo se sottoposto ad uno sforzo di taglio radiale (come avviene in un viscosimetro a piatti paralleli, in cui il fluido da esaminare viene posto fra le due superfici di cui una ruota rispetto all'altra) reagisce con una forza ortogonale al piano su cui giacciono le linee di flusso (nel caso del viscosimetro a piatti si può a tutti gli effetti misurare una forza verso l'alto applicata dal fluido sul piatto superiore). Effetti notevoli di questo tipo sono l'effetto *Weissenberg* (figura [1.4a], in cui si può osservare la risalita del fluido su un cilindro posto in rotazione all'interno di una vasca contenente il fluido stesso), oppure l'effetto del *die swell* (figura [1.4b]), che si può osservare nei casi in cui fluidi di questo tipo vengono estrusi da un foro. Ciò che si vede è un "ingrossamento" del fluido nelle vicinanze del foro.

Chiaramente questi sono casi estremi, in generale in natura si osservano fluidi che possono presentare solo alcuni di questi fenomeni o anche tutti (l'entità dipenderà dalla natura del fluido). Ad esempio, una soluzione acquosa di Xanthan, un polisaccaride utilizzato come additivo alimentare, è prevalentemente *shear-thinning* (ma può presentare anche effetti viscoelastici ad alte concentrazioni), mentre una soluzione acquosa di Poliacrilammide (o PAA, un polimero ottenuto dall'ammide acrilica molto usato per l'elettroforesi) è sia *shear-thinning* che elastica. Una soluzione acquosa di glicerolo (che è newtoniana) e PAA, a basse concentrazioni, ha bassa dipendenza della viscosità dallo *shear rate* e al contempo le proprietà elastiche del polimero disciolto in essa, il che la rende in buona approssimazione un fluido di Boger.

## Capitolo 2

# Apparato e Misure

In questo capitolo si illustra l'apparato sperimentale nelle sue componenti principali e la loro disposizione. Successivamente si esporranno le misure e la metodologia con la quale queste sono state effettuate.

### 2.1 Apparato Sperimentale

#### 2.1.1 Componenti essenziali

Iniziamo con il descrivere la componente essenziale di questo esperimento: il chip microfluidico in PDMS. Questo chip è prodotto con la tecnica della *soft lithography* (nello specifico si parla di *replica molding*), vale a dire che i canali micrometrici che si intende produrre vengono incisi nell'elastomero tramite l'utilizzo di un *master* in cui sono presenti i rilievi del circuito microfluidico da costruire (che rappresenterebbe lo "stampo" con cui si realizzano i chip). Operativamente quindi quello che si fa è di versare il PDMS (opportunamente trattato, si rimanda all'appendice A per ulteriori dettagli) sul master e di favorirne la solidificazione riscaldandolo tramite l'utilizzo di un forno. Successivamente si stacca la replica prodotta dal master e si chiude il canale su un vetrino da microscopio. Il legame chimico tra le due componenti lo si ottiene esponendole per qualche secondo a plasma di ossigeno. Infine si vanno a praticare tre fori sul PDMS tramite un tubo metallico capillare per poter inserire dei tubi di teflon, nei quali poi all'interno verranno fatte fluire la fase continua e quella dispersa (il terzo foro serve da scarico). Prima però è necessario far fluire all'interno di tutto il circuito una soluzione acquosa di PVP (*polivinilpirrone*). Questo trattamento (detto *funzionalizzazione* del chip) è necessario dal momento che il PDMS di per se è *idrofobo*, mentre in questa esperienza si usano come fase continua principalmente soluzioni acquose. Nel fluire questo polimero nei canali quindi si rende idrofilo il canale. La figura [2.1a] mostra una replica del chip utilizzato.

Per immettere i fluidi all'interno del chip, considerando le piccole quantità che si intende manipolare, si vanno ad inserire alle estremità opposte dei tubi di teflon delle siringhe (di capacità nominale  $500 \mu\text{l}$  e diametro  $3.26 \text{ mm}$ ). Lo stantuffo di queste viene mosso da apposite pompe (Harvard Apparatus Syringe Pump PHD 2000 Infuse/Withdraw, in figura [2.1b]) tramite le quali è possibile controllare finemente la portata del fluido che si desidera far scorrere nel canale,



Figura 2.1: (a) Replica in PDMS del chip e (b) pompe microfluidiche.

quindi creare i vari regimi dinamici già descritti nel capitolo introduttivo. Queste pompe inoltre sono dotate di porte RS-232, che le rende controllabili da remoto con un computer.

### 2.1.2 Strumenti di acquisizione dei dati

Procediamo con la strumentazione con la quale si osserva la dinamica e si misurano le grandezze del sistema in esame. Una volta prodotto e funzionalizzato il chip, inserite le siringhe e impostate le pompe, il chip viene posto su un microscopio invertito (Nikon ECLIPSE Ti, figura [2.2]) con un ingrandimento 4X e, mediante la regolazione del diaframma di campo, si opera in condizione di illuminazione omogenea di Köhler. Grazie a questi accorgimenti, è stato possibile osservare in dettaglio la sezione della giunzione all'interno del chip e parte del canale di scarico, quindi il break-up delle gocce ed eventuali fluttuazioni nella forma di queste nel procedere verso l'uscita dal canale. In questo microscopio è stata poi inserita una fotocamera ad alta velocità di acquisizione Mikrotron EoSens MC1362 e i video prodotti sono stati salvati su disco rigido per essere successivamente analizzati.

Principalmente sono stati utilizzati due programmi per controllare le pompe, l'acquisizione delle immagini e la produzione dei dati che poi sono stati elaborati. Con il programma MCControl è stato possibile impostare il frame-rate (il numero di immagini acquisite al secondo), il tempo di esposizione e la grandezza delle immagini in output, mentre per il controllo delle pompe e l'elaborazione delle immagini e l'acquisizione dei dati è stato utilizzato un programma in LabVIEW prodotto internamente (dal Dott. Enrico Chiarello). Questo programma, oltre ad impostare i flussi di fase continua e dispersa sulle pompe, analizza in tempo reale le immagini in arrivo dalla fotocamera ed è in grado di fornire grandezze proporzionali alla lunghezza delle gocce e alla frequenza di produzione.

## 2.2 Misure effettuate e procedura di misura

### 2.2.1 Misure principali

Come già detto, lo scopo di questo lavoro è osservare che differenza presenta il sistema a giunzione a T nel caso in cui si utilizzino fluidi viscoelastici co-

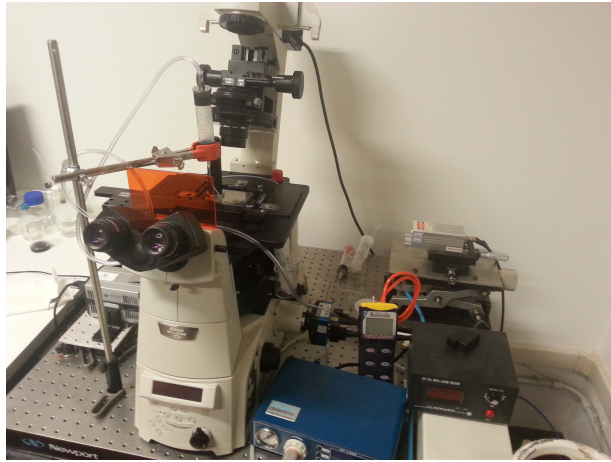


Figura 2.2: Il microscopio Nikon ECLIPSE Ti. Alla base, sul lato destro, è inserita la fotocamera digitale.

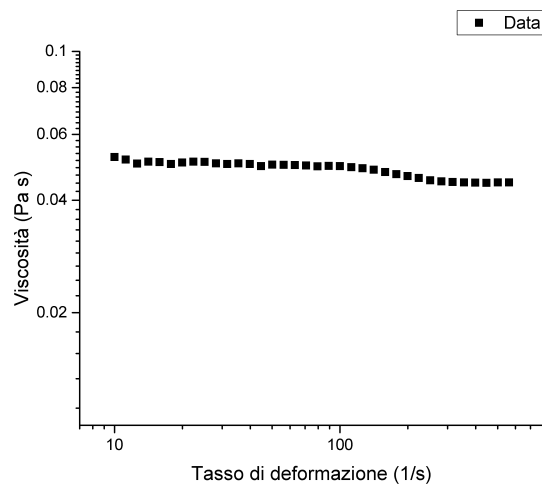
me fase continua invece che fluidi newtoniani. Per poter fare un confronto è innanzitutto necessario analizzare le proprietà reologiche dei fluidi non newtoniani che si intendono studiare e cercare poi dei fluidi newtoniani (nel caso di fluidi di Boger) con proprietà comparabili. In questo modo è possibile, confrontando direttamente i dati ottenuti tramite fotocamera e programmi per i due fluidi, evidenziare in maniera ottimale le possibili differenze tra i due sistemi considerati.

Sono state quindi considerate le stesse grandezze (fornite dal programma delle gocce) sia per il fluido viscoelastico in esame che per il corrispettivo newtoniano, e si è inoltre considerato il volume delle gocce, definibile come:

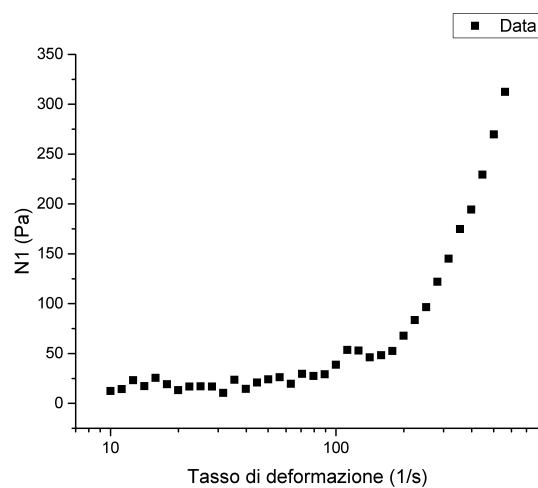
$$V_{gocce} = Q_d \cdot T \quad (2.1)$$

dove  $T$  è la frequenza di produzione. Siccome la quantità è espressa in termini di *frames*, andrà opportunamente convertito in  $s^{-1}$  moltiplicando per gli FPS di acquisizione utilizzati nella fotocamera per la particolare misura presa in considerazione. È una stima utile in caso le gocce siano troppo deformate nel canale, rendendo la lunghezza  $L$  delle gocce una misura poco attendibile della loro taglia.

Come fluido viscoelastico è stata scelta una soluzione di PAA a 300 ppm in glicerina (80% m/m) e acqua che, dalla sua reologia, appare essere in buona approssimazione un fluido di Boger (vedi figure [2.3a] e [2.3b]). A causa della bassa concentrazione di PAA la viscosità a temperatura ambiente non differisce molto da quella del fluido di base newtoniano. Ne consegue che come fluido newtoniano di confronto sia stata scelta una soluzione acquosa di glicerina in acqua all' 80% (m/m).



(a)



(b)

Figura 2.3: Reologia della soluzione di PAA 300 ppm in glicerina 80% (m/m) e acqua. **(a)** Grafico della viscosità in funzione del tasso di deformazione. Entrambi gli assi sono in scala logaritmica in base 10. Notare che la viscosità resta praticamente costante su due decadi di tasso di deformazione. **(b)** Grafico del normal stress ( $N1$ ) in funzione del tasso di deformazione. Il tasso di deformazione è in scala logaritmica in base 10. Questa grandezza quantifica gli effetti elastici di un fluido e si può notare come nel nostro caso siano molto pronunciati.

A queste soluzioni poi è stato aggiunto un tensioattivo per favorire la produzione delle gocce e preservare il trattamento al PVP effettuato sul chip, dal momento che questo degrada con il tempo e l'usura. Questo garantisce sempre la perfetta bagnabilità del canale. Come tensioattivo è stato scelto il Tween 20, a differenza di lavori effettuati in passato [4], in cui è stato utilizzato il Triton X-100, a causa delle alte concentrazioni di glicerina usate. Il Triton X-100 infatti



non è solubile a soluzioni di glicerina maggiori del 60%. Si riassumono in tabella [2.1] le proprietà reologiche dei fluidi scelti come fase continua in aggiunta alle proprietà dell'olio di semi di soia, che è stato scelto come fase dispersa in questo esperimento.

Tabella 2.1: Tabella dei fluidi messi a confronto. I dati sono riferiti alla temperatura di 25 °C.

Fluidi	Densità (g/cc)	Viscosità (mPa s)
GLY 80%+ $H_2O$	1.205	43
PAA 300 ppm+GLY 80%+ $H_2O$	1.205	53
Soybean Oil	0.917	54

## 2.2.2 Misura della tensione superficiale

Come abbiamo già detto, il numero capillare [1.2] è di fondamentale importanza per poter descrivere la dinamica del sistema in esame. Aiuta a capire in che regime ci si trova ed è utile per fare confronti con il caso newtoniano. Questo numero dipende dalla tensione superficiale  $\gamma$  tra i due liquidi iniettati nel circuito, quindi risulta necessario misurarlo per capire in che situazione fisica ci si trova. Esistono varie tecniche basate sulla determinazione della curvatura  $C$  del menisco che si forma tra i due liquidi, che è direttamente proporzionale alla differenza di pressione  $\Delta P$  secondo la già citata legge di Laplace [1.3.2]. Nel nostro caso si vanno a generare delle gocce di soluzione di fase continua in fase dispersa. La goccia, se sufficientemente grande, sarà soggetta anche alla forza gravitazionale e quindi apparirà allungata verso il basso. Naturalmente nel sistema sarà presente anche la spinta di Archimede, che dipende dalla densità del liquido in cui la goccia è immersa e, controbilanciandosi alla forza gravitazionale, contribuisce a ridurre la deformazione subita dalla goccia. Quindi, noti tutti i parametri caratterizzanti i fluidi e misurata la curvatura, è possibile ricavare una stima di  $\gamma$ . Questa procedura è nota come la tecnica della *pendant drop*.

Operativamente si prende una siringa contenente fase continua dotata di un ago di metallo di precisione (200  $\mu\text{m}$  di diametro) e la si inserisce in posizione verticale in un supporto collegato ad una pompa per siringhe simile a quelle utilizzate per la produzione di gocce nel canale microfluidico. Successivamente si riempie una cuvetta con la fase dispersa, la si posiziona su un ulteriore supporto mobile di elevazione controllabile e si fa immergere l'ago all'interno della fase dispersa. Tramite la pompa si gonfia la goccia per step successivi in modo da non perturbare troppo il sistema e in modo da riuscire ad ottenere una goccia più grande possibile all'equilibrio. Infine si acquisiscono delle immagini (esempio in figura [2.4]) con delle fotocamere ad alta definizione e con un programma per computer si vanno a fittare, con un algoritmo Runge-Kutta, delle curve ai profili di varie gocce ottenuti dalle immagini e se ne estraggono i parametri da cui poi si ricava la curvatura della goccia. Per garantire che le immagini acquisite non siano soggette a possibili deformazioni prospettiche dovute alle lenti si usa un obiettivo telecentrico, che raccoglie solo i raggi di luce paralleli all'asse del sistema. Per il calcolo della tensione superficiale si considera una media sui parametri ottenuti dalle immagini.

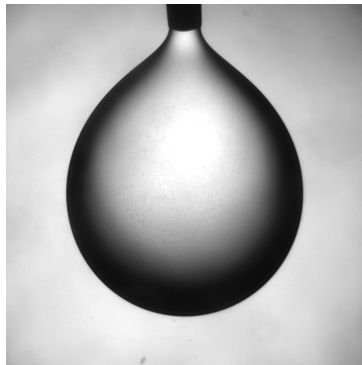


Figura 2.4: Un esempio di immagine acquisita per misurare la tensione superficiale.

Questo metodo è tanto più efficace quanto più alta è la differenza di densità tra le due fasi. La deformazione della goccia infatti dipende da questo parametro. Se questo fosse zero la goccia sarebbe sferica ma, dato che qualunque fluido è in grado di produrre gocce sferiche nelle giuste condizioni, sarebbe difficile associare univocamente un valore della tensione superficiale al fluido analizzato. Nel nostro caso la differenza tra la densità dell'olio di semi di soia e quella della soluzione acquosa di glicerina soddisfa questo requisito (come si può vedere in tabella [2.1]).

La formula che lega i parametri del fit al sistema è la seguente:

$$\gamma = g \frac{\Delta\rho}{c} \quad (2.2)$$

dove  $c$  è la curvatura del profilo della goccia vicino all'ago e  $g$  è l'usuale costante di accelerazione gravitazionale. Riportiamo di seguito i risultati ottenuti:

Tabella 2.2: Tensioni interfacciali per i fluidi utilizzati.

Fluidi	$\gamma$ (mN/m)
GLY 80%+ $H_2O$	$6.5 \pm 0.5$
PAA 300 ppm+GLY 80%+ $H_2O$ +Tween 20	$8.2 \pm 0.9$

## Capitolo 3

# Risultati

In questo capitolo si espongono i risultati ottenuti. Una prima parte è dedicata da una breve descrizione sul funzionamento del programma di acquisizione dei dati, poi si passa all'esposizione dei risultati ottenuti da questi e dei grafici.

### 3.1 Analisi dei dati e grafici

Per poter interpretare correttamente i risultati e i grafici che andremo a mostrare è necessario approfondire il funzionamento del programma in LabVIEW utilizzato per l'analisi delle gocce. Innanzitutto in questo programma, dovendo compiere numerose operazioni in tempo reale per una considerevole quantità di immagini prodotte dalla fotocamera, era possibile impostare solo una zona ristretta dell'immagine su cui fare l'analisi, in modo da non appesantire troppo l'elaborazione. Naturalmente il riquadro di restrizione è stato posizionato a valle rispetto alla giunzione ed è stato ridimensionato in modo da contenere una singola goccia. Dopodichè, prima di avviare le pompe, è stato calcolata una media del fondo a canale vuoto per poter individuare meglio le gocce al loro passaggio. In questo modo il programma, impostando un valore di soglia multiplo della deviazione standard  $\sigma$  del fondo e operando un'analisi di ricerca di contorni sulle immagini in entrata, è in grado di accettare o scartare frame contenenti oggetti effettivamente riconducibili alle gocce passanti nel canale. Per questi oggetti il programma calcola automaticamente la lunghezza in pixel (misurando la distanza tra i due punti di massima distanza tra i due menischi della goccia e mediandola su almeno tre frame) e un periodo  $T$ , che viene misurato come la quantità di frame media che intercorre tra una comparsa di una goccia e la successiva. Impostato il programma, si avviano le pompe, si fissa un rapporto di flusso (i rapporti di flusso studiati sono quelli in tabella [3.1]) e un valore di  $Q_c$ , si attende che il sistema si stabilizzi e si acquisiscono dati e filmati per gruppi di circa una ventina di gocce. Per lo stesso rapporto di flusso si raccolgono dati per vari valori di  $Q_c$  cercando di osservare tutti e tre regimi di break-up della goccia.

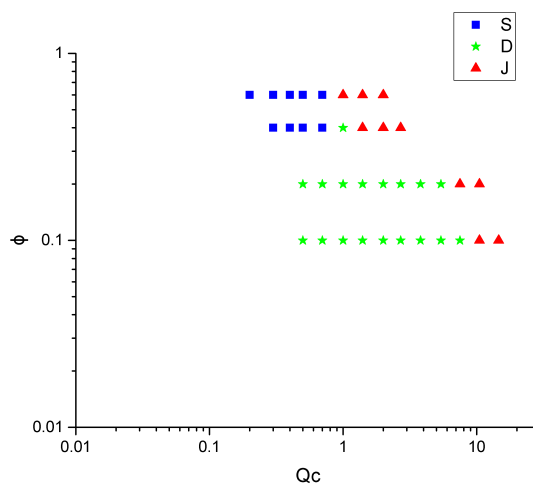
Tabella 3.1: Rapporti di flusso  $\phi$  sondati

$\phi = 0.1$	$\phi = 0.2$	$\phi = 0.4$	$\phi = 0.6$
--------------	--------------	--------------	--------------

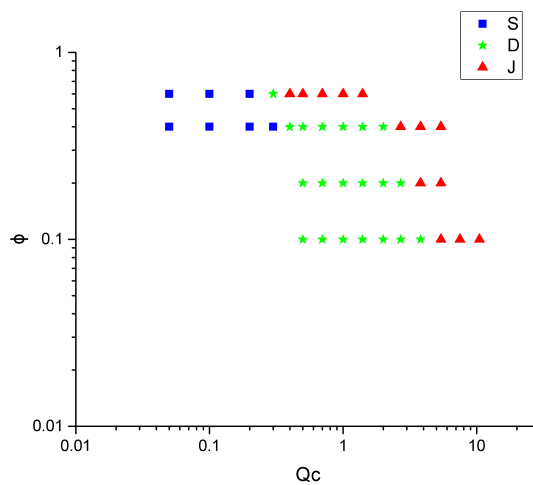
Tramite queste misure è stato inanzitutto possibile costruire dei diagrammi di fase, utili per avere un'idea qualitativa della manifestazione dei tre regimi (squeezing, dripping e jetting) per un dato sistema. Si osserva, per ogni coppia di dati  $(Q_c, \phi)$  come è avvenuto il break-up della goccia, distinguendo i tre regimi in base ai criteri già esposti nel capitolo introduttivo. Plottando secondo queste due coordinate sono stati ricavati i grafici nelle figure [3.1a] e [3.1b].

Successivamente è stato elaborato un grafico per visualizzare l'andamento della taglia delle gocce prodotte (figura [3.2a]), contro il numero capillare  $C_a$ . Il motivo è che  $C_a$  è utile per fare confronti su regimi dinamici e sistemi fluidici differenti, dal momento che rappresenta il rapporto tra le forze viscoso e capillari in gioco. In questo modo quindi si può avere un grafico complessivo su cui poter fare confronti sensati. Si può notare che, a meno dei casi in cui  $C_a$  è basso, la lunghezza delle gocce prodotte nella soluzione di PAA differisce abbastanza confrontandole con quelle del fluido newtoniano. In effetti questa discrepanza è principalmente dovuta al fatto che le gocce nel PAA, ad alti flussi  $Q_c$ , tendono ad assumere una forma molto diversa rispetto a quelle in glicerina. Alcuni esempi di questa diversa morfologia sono presentati nelle figure [3.3a], [3.3b], [3.3c] e [3.3d]. Per i flussi  $\phi = 0.1$  e  $\phi = 0.2$ , ai  $Q_c$  più alti, le gocce hanno evidentemente una forma più asimmetrica e questo si ritrova nella misura delle lunghezze delle gocce. Tuttavia è stato osservato che il meccanismo di break-up della goccia non è diverso dal caso newtoniano.

Per questo motivo la lunghezza delle gocce non è stata considerata una stima molto affidabile della taglia. È stata dunque fatta un'analisi sommaria anche sui volumi, per capire almeno in via preliminare il comportamento della taglia delle gocce in fase continua viscoelastica, ottenendo il grafico in figura [3.2b]. Eventualmente si può pensare di considerare l'errore sulle lunghezze delle gocce come un indice grossolano sull'errore sui volumi. Ci si aspetta infatti che se per fluttuazioni vari di poco la lunghezza di una goccia allora, per continuità, vari di poco anche il volume. Possiamo osservare che in questo caso i risultati ottenuti per il caso non newtoniano non differiscono significativamente da quello newtoniano e in molti casi si sovrappongono. Non sembrano quindi esserci differenze rispetto al caso newtoniano per i fluidi di Boger.

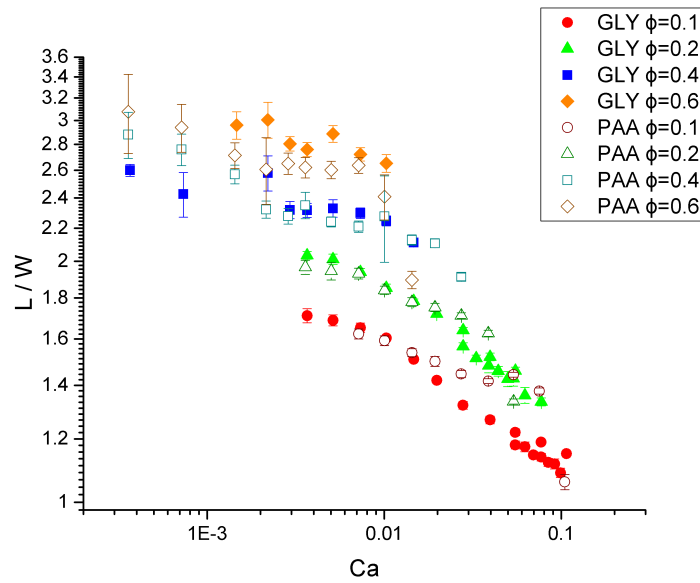


(a)

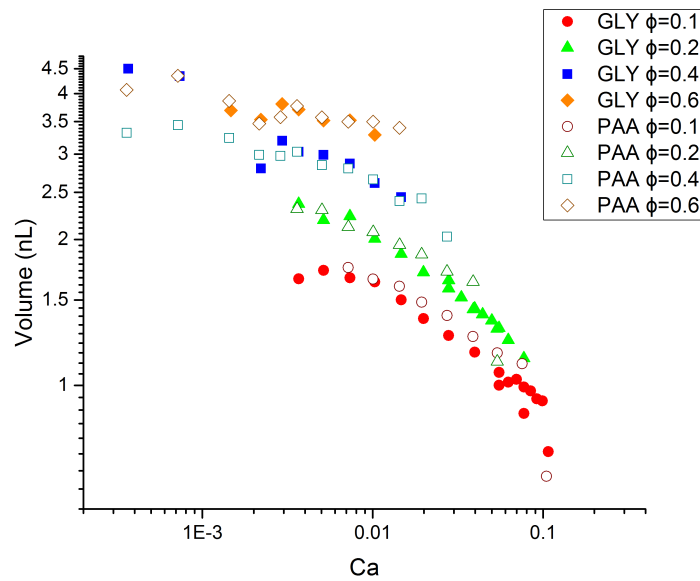


(b)

Figura 3.1: Diagrammi di fase per le soluzioni studiate. Nelle figure le lettere S,D e J si riferiscono rispettivamente a squeezing, dripping e jetting. In ordinata  $\phi$  è il rapporto di flusso tra fase dispersa  $Q_d$  e fase continua  $Q_c$ . Entrambi i grafici sono in scala logaritmica in base 10 in ambo gli assi. **(a)** Fasi per la soluzione newtoniana di sola glicerina (80% m/m) e acqua. **(b)** Fasi per la soluzione di PAA 300 ppm in glicerina (80% m/m) e acqua. Come si può notare, il grafico del fluido di Boger non differisce molto da quello del fluido newtoniano.



(a)



(b)

Figura 3.2: (a) Lunghezza delle gocce normalizzata alla larghezza del canale principale in funzione del numero capillare. (b) Volume delle gocce al variare del numero capillare. In tutti e due i grafici gli assi sono in scala logaritmica in base 10. Con **GLY** si intende la soluzione di glicerina (80% m/m) in acqua e con **PAA** la soluzione di PAA 300 ppm in glicerina (80% m/m) e acqua con l'aggiunta di Tween 20.  $\phi$  è il rapporto tra la portata della fase dispersa  $Q_d$  e la portata della fase continua  $Q_c$  dei fluidi immessi nel canale microfluidico. Notare che per i rapporti di flusso  $\phi = 0.1$  e  $\phi = 0.2$ , ai  $Q_c$  più alti, la lunghezza delle gocce del fluido newtoniano differiscono abbastanza rispetto al caso viscoelastico.

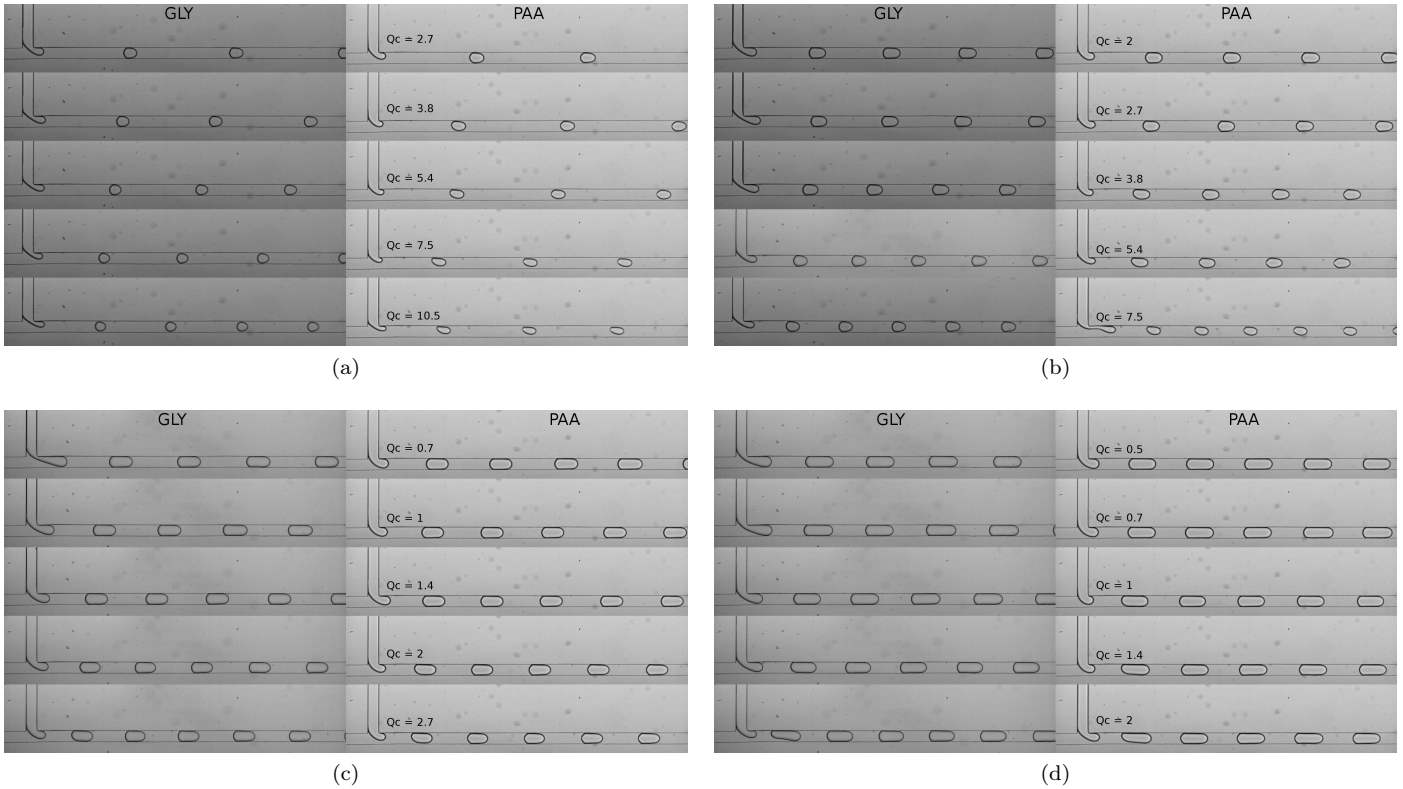


Figura 3.3: Tabelle di immagini raccolte nell'acquisizione dei dati messe a confronto per vari rapporti  $\phi$  tra la portata della fase dispersa  $Q_d$  e la portata della fase continua  $Q_c$  dei fluidi. Tutte le immagini sotto **GLY** (la colonna di immagini sul lato sinistro delle tabelle) fanno riferimento al sistema con la soluzione di glicerina (80% m/m) in acqua come fase continua mentre quelle sotto **PAA** (la colonna di immagini sul lato destro delle tabelle) al sistema con la soluzione di PAA 300 ppm in glicerina (80% m/m) e acqua con l'aggiunta di Tween 20. Ad ogni coppia di immagini presenti in ogni riga delle tabelle corrisponde lo stesso valore della portata della fase continua  $Q_c$  immessa nel canale, che viene riportato nelle immagini vicino alla zona della giunzione. (a) Rapporto di flusso  $\phi = 0.1$ . (b) Rapporto di flusso  $\phi = 0.2$ . (c) Rapporto di flusso  $\phi = 0.4$ . (d) Rapporto di flusso  $\phi = 0.6$ . Si possono ritrovare le discrepanze notate in figura [3.2a] osservando la forma asimmetrica e allungata delle gocce del fluido viscoelastico rispetto al quello newtoniano.





# Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi era quello di studiare la produzione di gocce di olio in fluidi non newtoniani viscoelastici in un dispositivo a giunzione a T. In particolare è stato studiato un fluido di Boger. Questi fluidi hanno la proprietà di mantenere la viscosità costante al variare del tasso di deformazione, come avviene per i fluidi newtoniani, e al contempo presentano effetti e proprietà simili a quelle osservate per i solidi elastici. Sono stati scelti due fluidi, uno newtoniano e uno di Boger, con proprietà simili per poter confrontare direttamente i due sistemi e evidenziare eventuali effetti elastici. Sono state effettuate misure dirette della lunghezza e del tasso di produzione delle gocce per vari rapporti di flusso (il rapporto tra la portata della fase dispersa usata per produrre le gocce  $Q_d$  e tra la portata della fase continua  $Q_c$  usata per trasportarle nel canale principale) e numeri capillari (un numero adimensionale che confronta l'entità delle forze viscosive rispetto a quelle capillari presenti nel sistema). È stata poi effettuata anche una stima indiretta sul volume delle gocce. I risultati di questo studio preliminare suggeriscono che il fluido di Boger si comporta come un liquido newtoniano a pari viscosità. L'unica differenza che è stata notata riguarda la forma più allungata delle gocce ai rapporti di flusso più bassi.

Il naturale proseguimento di questo studio consiste nel modificare il circuito microfluidico di base riducendo la larghezza del canale della fase dispersa rispetto alla larghezza del canale della fase continua. In questo modo infatti si favorirebbe il regime di dripping, inducendo una maggiore curvatura dell'interfaccia tra fase dispersa e fase continua, quindi amplificando gli effetti elastici.



## Appendice A

# Costruzione del canale microfluidico

In questa appendice si descrive più in dettaglio il processo di fabbricazione del chip microfluidico in PDMS.

Il primo passo per realizzare un chip di questo genere è la produzione del *master*, ossia la matrice principale tramite la quale si realizzano poi tutte le altre repliche necessarie. La possibilità di replicare facilmente e a basso costo il dispositivo con cui si intende lavorare rende questa tecnica attraente sia per la ricerca di base (in caso di imprevisti è facile e poco esoso in termini di tempo produrre un nuovo dispositivo), sia per la produzione industriale su larga scala.

Il master è prodotto con tecniche litografiche simili a quelle utilizzate nella microelettronica e quindi una componente essenziale del processo è la maschera con cui si vanno a produrre i solchi sul master. Questa maschera viene in primo luogo disegnata su computer tramite programmi appositi (es. AutoCAD). La stampa della maschera poi avviene su materiali tali che possano essere in zone ben precise (definite dal disegno) trasparenti o meno ai raggi UV. Il substrato del master è una lastra di silicio, che è particolarmente adatto allo scopo data la sua elevata regolarità, che permette di avere una base perfettamente liscia (almeno, molto di più di quanto possa essere ad esempio il vetro). Successivamente si crea su questa base uno strato uniforme di SU-8 (un polimero liquido fotosensibile che si indurisce se esposto a raggi UV), si applica la maschera e si procede con il trattamento ai raggi UV. Si rimuove poi con opportuni solventi l'SU-8 rimasto liquido, ottenendo così il master con i rilievi voluti in SU-8 solidificato. Infine si sottopone il tutto ad un processo di silanizzazione, che permette di staccare facilmente il PDMS dal master. Tutto questo avviene in una *clean room*, ossia una stanza con aria microfiltrata che limita la presenza di particelle con diametro  $> 5 \mu\text{m}$ .

Ottenuto il master è possibile procedere con la replica. Il prepolimero in PDMS si trova inizialmente allo stato liquido e a questo viene aggiunto un agente reticolante (Sylicard 184), in rapporto 10:1 in massa, che favorisce la solidificazione dell'elastomero. Questo processo, che può avvenire anche a temperatura ambiente, viene accelerato con la cottura in forno a  $80^\circ\text{C}$  per circa un'ora. Prima di fare questo però è necessario che il preparato sia privo di bolle (che si formano necessariamente nel mescolamento di prepolimero e reticolante a causa

dell'alta viscosità del PDMS) per evitare di rovinare il canale. Per queste ragioni quindi, prima di versare il tutto sul master, si inserisce il preparato in una camera a vuoto, lo si porta a ebollizione e si attende che diventi limpido.

Una volta cotto, il PDMS può essere staccato dallo stampo e in esso vengono subito praticati tre fori con un tubo capillare cavo in metallo. Questi fori ospiteranno i tubi di teflon per la fase continua, la fase dispersa e lo scarico. Successivamente si procede con la chiusura del canale. Si prepara quindi un vetrino da microscopio, ci si assicura che esso sia pulito e si espone la faccia che si intende usare come base a raggi UV. A tutti gli effetti la chiusura avviene in clean room, per evitare che particelle micrometriche compromettano il canale. In essa il vetrino e il PDMS vengono sottoposti ad un bagno di plasma di ossigeno per qualche secondo. Questo processo rende le superfici chimicamente attive e favorisce il fissaggio del PDMS al vetrino. Chiuso il canale si procede con l'inserimento dei tubi di teflon nel chip e degli aghi per le siringhe nelle estremità opposte dei tubi.

Ultima fase, ma non meno importante, è la *funzionalizzazione* del canale. Di per sé il PDMS è idrofobo mentre il vetro idrofilo. Così com'è quindi il chip, preparato secondo le procedure descritte, sarebbe adatto ad esempio per produrre gocce di acqua in una fase continua di olio. In questo lavoro tuttavia si fa il contrario, cioè si producono gocce di olio in soluzioni acquose, dunque il chip non risulta essere adatto. Si ha quindi un cosiddetto *problema di bagnabilità*, ossia nonostante sia comunque possibile far fluire i liquidi desiderati nel canale, tuttavia esso oppone resistenza alla formazione di gocce di olio in soluzioni acquose (data l'idrofobicità del PDMS) e quindi si ha un sistema instabile che può anche produrre gocce, ma distribuite in modo altamente disperso. Per risolvere questo problema si fa fluire nel canale il PVP (o *polivinilpirrone*). Il PVP è un polimero che se depositato su una superficie di qualsiasi natura la rende idrofila. Dal momento che le superfici del canale (tre in PDMS e una in vetro) sono state chimicamente attivate con il plasma di ossigeno, all'interno del canale si fa quindi fluire una soluzione acquosa di PVP (al 5% in massa) che si lega a tutte le pareti del canale creando un sottile film idrofilico. Questo permette una corretta ed efficiente formazione delle gocce.

# Bibliografia

- [1] George M. Whitesides. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442(7101):386-373, 2006.
- [2] Charles N. Baraoud, Francois Gallaire and Rémi Gallaire. Dynamics of microfluidics droplets. *Lab on a Chip*, 10:(16):2032-2045, 2010
- [3] Piotr Garstecki, Michael J, Fuerstman, Howard A. Stone and George M. Whitesides. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction—scaling and mechanism of break-up. *Lab on a Chip*, 6(3):437-446, 2006.
- [4] Enrico Chiarello, Ladislav Derzsi, Matteo Pierno, Giampaolo Mistura and Evandro Piccin. Generation of oil droplets in a non-newtonian liquid using a microfluidic T-junction. *Micromachines*, 6(12):1743-1748, 2008.
- [5] M. De Menech, P. Garstecki, F. Jousse and H.A. Stone. Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction. *Journal of fluid mechanics*, 595:141-161, 2008.
- [6] Hansen, C. L., Skordalakes, E., Berger, J. M. and Quake, S. R. A robust and scalable microfluidic metering method that allows protein crystal growth by free interface diffusion. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 99, 16531–16536 (2002).
- [7] Shim, J.-u., Cristobal, G., Link, D. R., Thorsen, T. and Fraden, S. Using microfluidics to decouple nucleation and growth of protein crystals. *Crystal Growth and Design* 7, 2192-2194 (2007).
- [8] Zheng, B., Tice, J. D., Roach, L. S. and Ismagilov, R. F. A droplet-based, composite PDMS/ glass capillary microfluidic system for evaluating protein crystallization conditions by microbatch and vapor-diffusion methods with on-chip X-ray diffraction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2508–2511 (2004)

