

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 in fluidi non newtoniani mediante un dispositivo a giunzione a T

Relatore:

PROF. GIAMPAOLO MISTURA

Laureando:

STEFANO DELLA FERA

Anno Accademico 2015/2016

A mia Madre, a mio Padre,
a Giuseppe, a Roberta,
a Giulia.
A Carmen,
che sogna il mio stesso sogno.
A ciò che ci circonda,
all'inesauribile fascino di ogni suo
dettaglio.

Le montagne si scioglieranno
davanti al Signore, Dio di Israele

Libro dei giudici 5,5 Profetessa
Deborah

“But Deborah knew two things.
First, that the mountains flow, as
everything flows. But, secondly,
that they flowed before the Lord,
and not before man, for the
simple reason that man in his
short lifetime cannot see them
flowing, while the time of
observation of God is infinite.”

Reiner, The Deborah Number,
Physics today, 62 (1964)

Indice

1	Introduzione	7
2	Cenni teorici	9
2.1	Dispositivi di produzione delle gocce	9
2.2	Regimi di formazione delle gocce	10
2.2.1	Giunzione a T	11
3	Metodologia sperimentale	13
3.1	Il chip e la sua funzionalizzazione	13
3.2	Caratteristiche dei liquidi	14
3.3	Apparato di acquisizione	16
4	Analisi dei dati	19
4.1	Gocce di liquido newtoniano in fase continua newtoniana	19
4.2	Gocce di liquido newtoniano in fase continua non newtoniana	24
5	Conclusioni	29
A	Approfondimento sulla dimensione delle gocce	31

Capitolo 1

Introduzione

La microfluidica a gocce è un campo di ricerca interdisciplinare che ha conosciuto e sperimenta oggi un notevole sviluppo grazie all'ampio spettro di possibili impieghi che offre. La miniaturizzazione dei dispositivi e le condizioni di flusso laminare in cui si lavora permettono di controllare con grande precisione piccole quantità di liquidi e di creare gocce fino all'ordine dei picolitri in maniera riproducibile attraverso microgeneratori. Queste gocce vengono isolate in una fase continua liquida e non vengono a contatto con le pareti dei canali così da rimanere completamente incontaminate da eventuali impurità presenti. Le gocce prodotte rappresentano dei microreattori chimici in cui piccole quantità di reagenti possono interagire in precise condizioni, favorite dai moti interni della goccia e possono produrre nuovi materiali. Inoltre le gocce si prestano anche a incapsulare materiale biologico, il quale può essere trasportato facilmente nei canali microscopici ed essere analizzato. Per motivi analoghi trova facilmente impiego nelle industrie farmaceutiche o di produzione alimentare.

In passato si utilizzavano allo stesso scopo emulsioni di liquidi immiscibili che scorrevano in flussi paralleli. Si può intuire come i microgeneratori di gocce introducano una notevole semplificazione e un maggior controllo delle condizioni di lavoro, da cui scaturisce una importante diminuzione dei tempi di analisi e anche un notevole abbassamento dei costi. La quantità dei liquidi utilizzati è minima e il materiale che costituisce i microcircuiti molto economico. Quanto detto relativamente ai diversi ambiti di applicazione si riassume nella parola lab-on-chip, l'obiettivo cioè di poter considerare il microgeneratore di gocce e i canali che costituiscono il chip un laboratorio completo in cui generare, direzionare e potenzialmente analizzare le gocce in un tempo e in uno spazio ridotto. Un esempio può essere quello della cristallizzazione proteica, fenomeno che permette di studiare la struttura tridimensionale delle proteine mediante diffrazione a raggi X. La cristallizzazione è un processo molto complesso che necessita di precise condizioni e numerosi campioni su cui provare per ottenere il risultato voluto. Attraverso l'utilizzo di gocce, tale processo può essere velocizzato ricreando condizioni diverse in ogni singola goccia e aumentando così la probabilità di cristallizzazione. In figura [1.1] si può vedere un esempio di chip utilizzato per intrappolare le proteine nelle gocce e sottoporle a differenti condizioni. Invece, il chip in figura [1.2] è utilizzato per lo studio della crescita di popolazioni microbiche. [1]

In questa tesi si è studiata la formazione di gocce di olio in soluzioni acquose

in un dispositivo con giunzione a T microfluidica. Fino a questo momento, la maggior parte degli esperimenti condotti ha visto l'uso di liquidi newtoniani, mentre in questa esperienza viene utilizzata anche una fase continua di liquido polimerico non newtoniano.

L'elaborato di tesi è così organizzato:

1. Nel primo capitolo vengono presentate le diverse tecniche di produzione di gocce mediante generatori microfluidici, insieme a cenni teorici di base e al meccanismo dinamico di break-up della goccia.
2. Nel secondo ci si focalizza sulla metodologia sperimentale, con particolare attenzione alla produzione e alla funzionalizzazione dei chip in laboratorio e ai liquidi utilizzati.
3. Nel terzo capitolo si passa alla presentazione dei dati sperimentali e dei risultati ad essi connessi insieme alle conclusioni dell'esperienza.

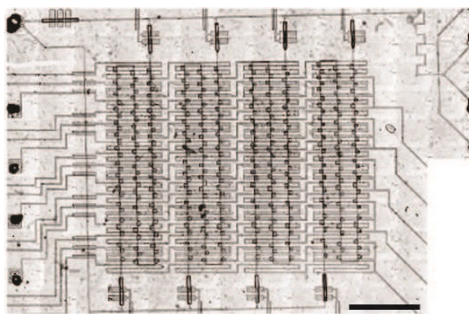


Figura 1.1: *Dispositivo utilizzato per lo studio della cristallizzazione di proteine.*

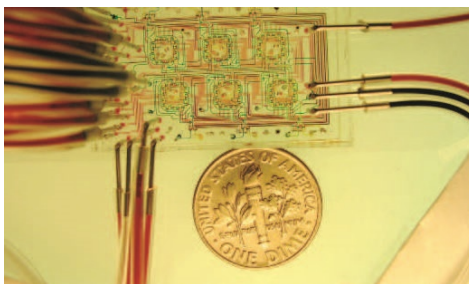


Figura 1.2: *Chip che permette di studiare la variazione della crescita di microrganismi.*

Capitolo 2

Cenni teorici

In tutti i sistemi di produzione di gocce vengono iniettati due o più liquidi immiscibili, il cui flusso è regolabile in maniera precisa. Nota la geometria dei canali e le caratteristiche dei liquidi utilizzati, si possono modificare i parametri in gioco per ottenere condizioni particolari per produrre le gocce. L'utilizzo di fluidi non newtoniani introduce un grado di difficoltà maggiore nello studio del sistema e l'obiettivo è comprenderne il comportamento.

In letteratura sono presenti diverse tipologie di dispositivi di produzione di gocce, come il *co-flow*, il *flow-focusing* e la *T-junction*. [2] Nel capitolo verranno presentati tutti e tre i dispositivi, focalizzando l'attenzione sull'ultima geometria, che è quella utilizzata in questo lavoro.

2.1 Dispositivi di produzione delle gocce

Per la produzione delle gocce sono necessarie o una fase gassosa e una liquida, o due fasi liquide non miscibili. Nel nostro caso, per quasi tutte le misure si impiegano una soluzione acquosa, che definiamo *fase continua* e un olio che formerà le gocce, che prende il nome di *fase dispersa*. In tutti i dispositivi in un punto preciso fase continua e fase dispersa interagiscono entrando in contatto. Se la geometria varia, non varia la natura delle forze in gioco: da un lato lo *shear stress viscoso* della fase continua e la *pressione* che essa esercita sulla goccia, dall'altro, in risposta, la *pressione di Laplace* dovuta alla curvatura della superficie della goccia.

In microfluidica esistono tre principali tipologie di dispositivi per la formazione delle gocce:

- Il dispositivo flow-focusing è costituito da tre canali, uno dei quali trasporta la fase dispersa mentre gli altri due canali, opposti, trasportano la fase continua. Nel punto dove i due liquidi si incontrano, avviene la deformazione della fase dispersa, che sotto determinate condizioni permette di produrre gocce. Vedi figura [2.1]
- Il dispositivo coflow sfrutta una geometria più semplice, in cui un capillare inietta la fase dispersa in un canale coassiale che trasporta fase continua. Vedi figura [2.2]

- Infine, la geometria utilizzata in questo lavoro, caratterizzata da una giunzione a T. Nel canale che trasporta fase continua viene fatta confluire la fase dispersa mediante un canale posto perpendicolarmente al primo. Vedi figura [2.3]

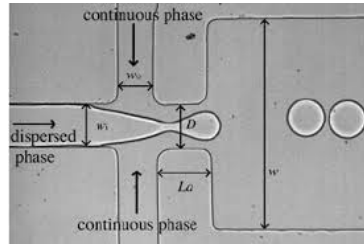


Figura 2.1: Parametri geometrici di un dispositivo con geometria flow-focusing

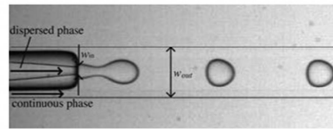


Figura 2.2: Geometria co-flow. La punta del capillare interno che trasporta la fase dispersa è arrotondata.

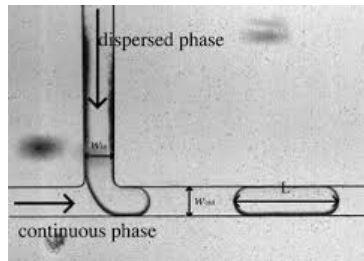


Figura 2.3: Esempio di giunzione a T. La fase dispersa incontra perpendicolarmente il canale che contiene la fase continua.

2.2 Regimi di formazione delle gocce

I microgeneratori di gocce lavorano in condizione di flusso laminare. Il numero di Reynolds

$$Re = \frac{\rho LU}{\mu}$$

rappresenta il rapporto tra le forze di inerzia e quelle viscosse del sistema. Le grandezze in gioco sono la densità ρ dei liquidi, la velocità del flusso U , la lunghezza caratteristica del sistema L e la viscosità dinamica μ . La condizione in cui si lavora dunque è tale che $Re \ll 1$ a causa delle dimensioni submillimetriche dei canali.

Un altro numero adimensionale gioca un ruolo essenziale nella microfluidica, il *Numero capillare*, espresso come:

$$Ca = \frac{\mu U}{\sigma} = \frac{\mu Q_c}{\sigma S}$$

Questo numero rappresenta il rapporto tra le forze viscosse del sistema e la tensione interfacciale σ dei liquidi. I valori della viscosità μ e della velocità media U sono riferiti alla fase continua. Impostando il rapporto delle portate dei liquidi $\phi = Q_d/Q_c$ e il rapporto delle viscosità λ si possono definire le condizioni in cui produrre le gocce. Al variare di tali parametri dunque, si individuano tre particolari regimi caratterizzati da un diverso meccanismo di break-up della goccia.

- Fissati i liquidi che costituiscono la fase continua e quella dispersa, (quindi fissato il rapporto di viscosità) a numeri capillari bassi e a rapporti ϕ più alti ci si pone in regime di *squeezing*. La fase dispersa confluisce nel canale della fase continua e tende ad ostruirlo. La fase continua è costretta a scorrere soltanto intorno alle pareti del canale in uno spessore ε che va diminuendo. Questo comporta l'aumento di pressione a monte della fase dispersa fino a quando questa non si spezza. La goccia avrà una forma più o meno allungata a seconda dei parametri suddetti, come si può vedere in figura [2.4 a]
- Aumentando il flusso della fase continua e quindi aumentando il numero capillare e diminuendo Q , la fase dispersa non riesce più a raggiungere le pareti del canale e il meccanismo di break-up risulta quasi esclusivamente causato dallo *shear stress viscoso* della fase continua. Questa supera il contributo dato dalla tensione interfacciale dando vita al regime di *dripping*. La forma delle gocce è circa sferica e la loro dimensione diminuisce all'aumentare della portata della fase continua. Vedi figura [2.4 b]
- Infine, iniettando una sempre maggiore quantità di fase continua, con conseguente aumento del numero capillare, si raggiunge il regime di *jetting*. La fase dispersa comincia a scorrere parallelamente alla fase continua e la produzione di gocce avviene lontano dalla giunzione a causa del fenomeno dell'instabilità di Rayleigh-Plateau. Vedi figura [2.4 c]

2.2.1 Giunzione a T

Analizziamo più in dettaglio le forze che determinano la produzione delle gocce nei vari regimi elencati nella geometria t-junction. In generale, le forze in competizione nel break-up della goccia sono lo *shear stress* τ e la *pressione di Laplace* che risponde alla deformazione della fase dispersa. Lo *shear stress* τ può essere stimato come:

$$\tau = \frac{\mu_c Q_c}{HW^2}$$

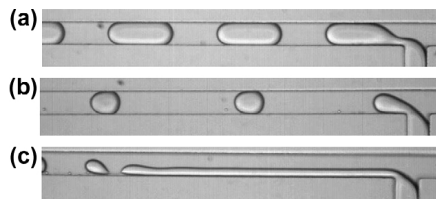


Figura 2.4: I tre regimi caratteristici di produzione delle gocce: a) *squeezing*, b) *dripping*, c) *jetting*

dove la portata $Q_c = WHU$ si riferisce alla fase continua con U sua velocità media e H e W rispettivamente altezza e larghezza del canale. La *pressione di Laplace* è definita come:

$$\Delta P_L = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

dove R_1 e R_2 raggi di curvatura della superficie della goccia che se approssimati come uguali danno:

$$\Delta P_L = 2 \frac{\sigma}{r}$$

Nel caso dello *squeezing* diviene importante la componente data dalla pressione della fase continua, il cui canale viene ostruito dalla fase dispersa. Questo costringe la fase continua a scorrere nello spessore tra fase dispersa e pareti con conseguente aumento della pressione. Tale pressione è:

$$\Delta P_r = \frac{\mu_c Q_c W}{H^2 \varepsilon^2}$$

riferita al film di spessore ε e che quindi esercita la corrispondente forza

$$F_r = \Delta P_r S = \Delta P_r HW$$

Nel regime di *squeezing* il numero capillare è generalmente basso, $Ca < 10^{-2}$, e lo *shear stress* non agisce in maniera significativa sulla fase dispersa, la quale è tenuta insieme dalla tensione interfacciale. Per tale motivo, come detto prima, la pressione gioca un ruolo fondamentale nel break-up della goccia. Quando siamo in tale regime, dal bilancio di questi sforzi si verifica che la dimensione delle gocce dipende esclusivamente dal rapporto $\phi = Q_d/Q_c$ e non da $\lambda = \mu_d/\mu_c$ né dalla tensione interfacciale σ tra i due liquidi. La legge che descrive la lunghezza di queste gocce è quindi :

$$\frac{L}{W} = \alpha + \beta \frac{Q_d}{Q_c}$$

dove la lunghezza L della goccia è normalizzata rispetto alla larghezza del canale mentre α e β sono costanti. Questa legge non è più valida quando si verifica la transizione da *squeezing* a *dripping*. Le simulazioni numeriche hanno poi evidenziato che questa transizione avviene intorno a un numero capillare critico $Ca_{cr} \approx 10^{-2}$, cioè quando lo *shear stress* comincia ad avere un ruolo importante nel processo di break-up della goccia [3].

Infine, per quanto concerne i liquidi non newtoniani, il Ca definito perde di significato in quanto μ non è costante ma è funzione dello *shear rate* $\mu(\dot{\gamma})$. In

generale:

$$\mu(\dot{\gamma}) = K(\dot{\gamma})^{n-1}$$

dove per $n = 1$ si ricade nel caso newtoniano, per $n > 1$ la viscosità aumenta con lo *shear rate* e i liquidi di questo tipo sono detti *shear thickening*. Per questi liquidi l'aumento dello *shear stress* comporta un aumento della viscosità. Se invece $n < 1$ la viscosità diminuisce all'aumentare dello *shear rate* e tali fluidi sono detti *shear thinning*. I liquidi utilizzati in questo lavoro fanno parte dell'ultima categoria e dunque ad un aumento dello *shear stress* corrisponde una diminuzione della viscosità.

Capitolo 3

Metodologia sperimentale

In questo lavoro vengono prodotti chip in PDMS, un silicone che per le sue proprietà ha un vastissimo utilizzo nella microfabbricazione. Dal momento che è per sua natura idrofobico, viene funzionalizzato e reso idrofilico per permettere alla fase acquosa di bagnare le pareti dei canali e trasportare le gocce di olio. Tramite un microscopio si visualizzano le gocce, le quali sono successivamente analizzate mediante un software specifico di cui forniremo informazioni dettagliate.

3.1 Il chip e la sua funzionalizzazione

La tecnica utilizzata per fabbricare il chip è quella della *replica molding*, che consiste nell'utilizzo di uno stampo pre-fabbricato su cui versare un elastomero allo stato liquido che aderisce perfettamente allo stampo. Questo metodo si inserisce nella più generale tecnica della *soft lithography*.

Nel nostro caso la base è in silicio e i rilievi del canale sono in SU8, un materiale caratterizzato da catene epossidiche che viene fatto aderire al silicio dopo un trattamento UV, per poi essere sottoposto insieme ad esso al processo di silanizzazione per ridurre l'adesione superficiale con il polimero. Il polimero utilizzato è il PDMS o polidimetilsilossano, un elastomero che per le sue proprietà trova ampio impiego nella microfluidica. Infatti esso risulta estremamente utile per la sua trasparenza (è otticamente "pulito"), la sua stabilità termica, perchè è chimicamente inerte e non assorbe l'umidità e anche perchè economico e utilizzabile per molto tempo, senza che sia necessario sottoporlo a particolari trattamenti. Al prepolimero (polimero non ancora reticolato) del PDMS viene aggiunto con rapporto 10:1 un catalizzatore (Sylgard 184) che ne favorisce la reticolazione. Catalizzatore e PDMS vengono dunque mescolati insieme per poi essere inseriti in una pompa a vuoto. Infatti, essendo la soluzione viscosa, questa procedura permette di eliminare velocemente le bolle d'aria intrappolate all'interno. Così il liquido può essere versato sullo stampo e inserito nel forno alla temperatura di $80^{\circ}C$ per circa un'ora. Durante questo tempo il PDMS reticola e assume le proprietà prima esposte. Una volta terminata la cottura vengono praticati mediante un aghetto metallico tre fori che ospiteranno i tubicini per fase continua, fase dispersa e quello di scarico. Prima di inserire i tubicini si chiude il chip su di un vetrino da microscopio. I canali, dunque, avranno tre pa-

reti in PDMS e una in vetro. Tale procedura è effettuata in clean-room (camera con aria microfiltrata), dove il vetrino e il chip sono sottoposti ad un trattamento con plasma a ossigeno che attiva le superfici, le quali poste a contatto si legano mediante legami chimici. Sono quindi inseriti i tubicini in teflon, che vengono fatti aderire mediante delle gocce di PDMS versate sulle giunzioni con il chip, che dopo tale procedura viene riposto una seconda volta in forno. Il canale ha le dimensioni di altezza e larghezza rispettivamente di $H = 100\mu\text{m}$ e $W = 150\mu\text{m}$. Le pareti di PDMS sono per loro natura idrofobiche (angolo di contatto $\theta = 114^\circ$ con l'acqua e $\theta = 43^\circ$ con l'olio) mentre la restante in vetro è di per sè idrofilica. Per rendere il canale idrofilico si fa fluire il *polivinilpirrrodone* o PVP mentre la superficie è ancora attiva a causa del trattamento al plasma. Questo assicura la perfetta idrofilicità del canale, che ora è pronto all'utilizzo. Durante l'esperienza, per un numero di misure limitate, si vuole avere un chip idrofobico per produrre gocce di soluzione acquosa in una fase continua di olio. Si utilizza l'esadecano come olio, con l'aggiunta del tensioattivo *span 80* che ne riduce la tensione superficiale e permette alla fase continua di bagnare perfettamente le pareti idrofobiche dei canali. In realtà le pareti di PDMS sono già per loro natura idrofobiche ma non lo è la parete di vetro. Per rendere idrofobico l'intero canale si fa fluire dell'esadecano contenente *OTS* o *octadecyltrichlorosilane* (massa molare= 387.93g/mol) con una concentrazione $c = 1\text{mmol/l}$. L'*OTS* si lega alle pareti assicurando l'idrofobicità del canale senza che questo venga attivato precedentemente con un trattamento al plasma. In questo modo la fase dispersa acquosa non bagna le pareti. In figura [3.1] e [3.2] si può apprezzare come tale trattamento oltre a rendere idrofobico il canale al contempo aumenta la bagnabilità dell'olio con il canale stesso.



Figura 3.1: Angolo di contatto olio-aria prima del trattamento *OTS*.

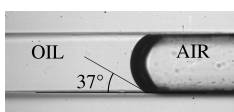


Figura 3.2: Angolo di contatto olio-aria dopo il trattamento *OTS*.

3.2 Caratteristiche dei liquidi

La maggior parte delle misure vedono l'utilizzo di fase continua acquosa in chip idrofilici. Ci si è accorti che il trattamento al PVP funziona per un tempo limitato e in seguito il chip tende a perdere la sua idrofilicità. Dunque, per ovviare al problema, in ogni soluzione si aggiunge del tensioattivo, che assicura la perfetta bagnabilità delle pareti e garantisce un tempo di funzionamento del chip molto

maggiore. Le misure con liquidi newtoniani si sono fatte, come già menzionato, anche con fase continua oleosa dopo il trattamento all'OTS. Di seguito, nella tabella [3.1] le caratteristiche dei liquidi newtoniani utilizzati, con le grandezze caratteristiche della fase continua ρ_c e μ_c e della fase dispersa ρ_d e μ_d e la tensione interfacciale tra i due liquidi σ . Tali dati sono in parte ricavati dalla letteratura [4], [5], [6], altri misurati direttamente.

F.continua	F.dispersa	$\rho_c(g/cc)$	$\rho_d(g/cc)$	$\mu_c(mPa \cdot s)$	$\mu_d(mPa \cdot s)$	$\sigma(mN/m)$
H20+Tri0.5%	soybean oil	0.997	0.917	0.89	54.30	2.69
Gly 60%+Tri0.5%	soybean oil	1.153	0.917	9.35	54.30	3.58
Hexa+span 80	gly40%	0.770	1.097	3.01	3.22	4.30
Hexa+span 80	gly67%	0.770	1.170	3.01	14.50	3.99
Hexa+span 80	H20	0.770	0.997	3.01	0.89	5.01

Tabella 3.1: Caratteristiche liquidi newtoniani utilizzati. I dati sono riferiti alla temperatura di 25°C

Per quanto riguarda le misure con i liquidi non newtoniani, la fase dispersa è ancora costituita da olio di soia, mentre il liquido non newtoniano che si utilizza è una soluzione di acqua con xanthan, un polisaccaride che conferisce alla soluzione le proprietà di *shear thinning*. La gomma di xanthan oggi è uno dei più utilizzati biopolimeri in ambito industriale per la sua stabilità termica, la sua compatibilità con ingredienti alimentari e alle sue proprietà reologiche pseudoplastiche[7]. Nelle misure condotte in questo lavoro si parte da una soluzione xanthan-acqua con concentrazione 5000ppm e dalla sua diluizione si ottengono le concentrazioni di 1500 ppm, 800 ppm e 400 ppm. Di queste concentrazioni si conosce la dipendenza della viscosità dallo *shear rate*, $\mu(\dot{\gamma})$ [5]. A tali soluzioni viene aggiunto del surfattante(Triton) per preservare il funzionamento del chip.

Liquidi	$\rho_c(g/cc)$	$\mu(mPa \cdot s)$	$\sigma(mN/m)$
400 ppm Xanthan/H20+Tri0.2%	0.997	32	3.31
800 ppm Xanthan/H20+Tri0.2%	0.997	76	3.31
1500 ppm Xanthan/H20+Tri0.2%	0.997	312	3.31

Tabella 3.2: Caratteristiche liquidi non newtoniani utilizzati. La viscosità μ corrisponde allo shear rate $1s^{-1}$. I dati sono riferiti alla temperatura di 25°C

I dati relativi alla viscosità μ sono stati ricavati dalla letteratura [5], mentre la tensione interfacciale tra le due fasi è stata misurata direttamente mediante il metodo della *pendant drop*. Una goccia, costituita dal liquido della fase continua, si fa pendere da un ago di precisione all'interno di un piccolo contenitore trasparente riempito del liquido della fase dispersa. Con una fotocamera munita di obiettivo ad ingrandimento 10X viene scattata una fotografia della goccia come in figura [3.3]. Tale immagine viene analizzata da un programma che ricava dal contrasto in una scala dei grigi della foto il contorno della goccia, il quale viene fittato mediante un algoritmo di Runge-Kutta con una funzione

ricavata dalla Legge di Laplace. Tale funzione è caratterizzata da cinque parametri: la curvatura del fondo della goccia, la traslazione verticale e orizzontale, la rotazione e infine un parametro c che migliora il fit per i punti vicino all'ago. Il programma fornisce proprio il valore di quest'ultimo parametro in $(px)^2$. Da qui si può ricavare la tensione interfacciale dalla seguente relazione:

$$\sigma = \Delta\rho \cdot \frac{g}{c}$$

Dove $\Delta\rho$ è la differenza di densità tra le due fasi mentre g è l'accelerazione di gravità. L'ago nell'immagine, di cui è già noto lo spessore, fa da riferimento per la conversione dei pixel in millimetri. Per questo scopo si usa un obiettivo telecentrico che raccoglie entro un range detto *distanza telecentrica* solo i raggi paralleli all'asse del sistema, lasciando inalterata la grandezza dell'oggetto nell'immagine. Questo obiettivo ha dunque sempre lo stesso fattore di conversione pari a $425 \frac{px}{mm}$. Si è osservato che nell'obiettivo telecentrico l'ago ha uno spessore di $430px$, compatibile con lo spessore già noto dell'ago pari a $1mm$. Misurando invece l'ago con l'obiettivo utilizzato per fotografare le gocce si nota che il suo spessore è pari a $150px$ e dunque risulta noto il fattore di conversione che sarà per tale obiettivo pari a $150 \frac{px}{mm}$. Ne consegue che :

$$\sigma = (|\Delta\rho|) \frac{g}{cm^3} \cdot 9.8 \frac{mN}{g} \cdot (|c^{-1}|) px^{-2} \cdot 150^2 \frac{px^2}{mm^2} = \frac{|\Delta\rho|}{|c|} \cdot 4.36 \cdot 10^{-7} \frac{N}{m}$$



Figura 3.3: Immagine di una pendant drop pronta per l'analisi.

Infine le siringhe utilizzate per iniettare le fasi all'interno del chip sono in vetro e hanno un diametro di $3.26mm$ e un volume di $500\mu l$. Il vetro risulta molto utile per questo tipo di lavoro perchè, a differenza della plastica è rigido e risponde molto velocemente ai cambi di pressione. Per lo stesso motivo vengono preferiti tubicini in teflon a quelli in plastica. I liquidi vengono fatti fluire attraverso due pompe *Harvard Syringe Pump* indipendenti di cui si può regolare il diametro in base alla siringa utilizzata e il flusso che si vuole ottenere.

3.3 Apparato di acquisizione

Le gocce vengono visualizzate grazie ad un microscopio invertito, munito di un obiettivo con ingrandimento 4X. Mediante il diaframma di campo ci si pone nella

condizione di illuminazione di Köhler, che permette una illuminazione omogenea del campione. Inoltre le manopole di messa a fuoco permettono una visualizzazione ottimale del chip. Questo, una volta fissato al microscopio, è posto al di sopra dell'obiettivo per evitare che l'immagine sia oscurata dai tubicini. I due tubicini che trasportano fase continua e fase dispersa sono collegati alle pompe mentre il terzo è utilizzato per lo scarico dei liquidi. L'immagine non viene visualizzata dall'oculare del microscopio, ma inviata ad una telecamera la cui frequenza di fotogrammi e tempo di esposizione possono essere impostati mediante il programma MCControl. Durante questo lavoro il tempo di esposizione rimane fissato a $100\mu s$ mentre la *frame rate* viene modificato in base alla tipologia della misura. Infine l'immagine ripresa dalla telecamera viene ritagliata (*crop dell'immagine*) e visualizzata attraverso il programma *Microton Syringe Pump* sviluppato in ambiente Labview dal Dott. Enrico Chiarello. Da questa immagine in tempo reale il programma permette di analizzare la velocità, il periodo e la lunghezza delle gocce. Queste grandezze vengono calcolate come medie su differenti frame (per un minimo di almeno tre frame per goccia) e graficati in tempo reale su tre display distinti. Un quarto grafico rappresenta l'andamento della lunghezza della goccia in funzione della fase continua iniettata, e viene aggiornato ogniqualvolta viene effettuato un salvataggio. L'output del salvataggio del campione di gocce analizzato fornisce i seguenti valori: la portata della fase continua e della fase dispersa, le velocità delle gocce, il loro periodo (calcolato in frame) e la loro lunghezza. Per calcolare la lunghezza, il programma sfrutta il contrasto dell'immagine della giunzione a T al passaggio della goccia. Infatti, quando non passano le gocce, tramite il pulsante *background* il programma effettua una media del segnale su diversi frame per ogni pixel e a ciascuno viene associato una deviazione standard σ a causa della presenza di rumore elettronico. Si definisce in questo modo un'immagine che costituisce il fondo, su cui possono essere evidenziate le gocce. Per farlo, si fissa un multiplo della deviazione standard (valore ottimale $5 \cdot \sigma$) che è stata calcolata automaticamente per i singoli pixel. Il contorno della goccia è più scuro rispetto al fondo e quando passa, se il colore del pixel assume un valore molto diverso rispetto a quello del fondo ($> 5 \cdot \sigma$) allora viene evidenziato, se invece è all'interno di questo range ($< 5 \cdot \sigma$) viene considerato ancora parte del fondo. Ne risulta un'immagine a sfondo nero in cui solo i pixel suddetti sono evidenziati e corrispondono al contorno della goccia. A questo punto la lunghezza della goccia viene calcolata come la massima distanza orizzontale tra i pixel evidenziati. Questa analisi avviene in tempo reale mentre si visualizza lo scorrimento delle gocce e per velocizzare la presa dati ed evitare che il programma si rallenti, si imposta manualmente un ritardo di visualizzazione, che mostra le gocce a intervalli definiti, allo scopo di non appesantire il processo di acquisizione dei dati.

Il volume delle gocce, invece, è calcolato attraverso il periodo. Questo è misurato dal programma in *frame* e deve dunque essere convertito in secondi dividendolo per il *frame rate*, ossia i frame per secondo. Quindi, dalla legge di conservazione della massa si ha che :

$$V_{goccia} = Q_d \cdot T$$

dove T è il periodo e Q_d la portata della fase dispersa. Il programma permette anche di salvare sequenze di immagini o immagini singole così da poter visualizzare il break-up della goccia e notare eventuali anomalie.

Capitolo 4

Analisi dei dati

In letteratura la produzione di gocce in dispositivi con giunzione a T è stata ampiamente trattata nel caso dei liquidi newtoniani. Ciò permette di confrontare i risultati sperimentali di questo lavoro con i modelli teorici sviluppati in questi ultimi anni. Al contrario, per i liquidi non newtoniani, la letteratura è quasi assente. In questo capitolo l'analisi si concentra nella prima parte sui liquidi newtoniani, per poi estendersi a quelli non newtoniani con l'intenzione di evidenziare parallelismi e differenze tra le due categorie di liquidi nella produzione di gocce.

4.1 Gocce di liquido newtoniano in fase continua newtoniana

L'apparato strumentale permette di produrre gocce nei regimi di *squeezing*, *dripping* e *jetting*, ovvero tutti i possibili regimi ottenibili nel dispositivo con geometria *t-junction*. Quando il sistema lavora nel regime di *squeezing* o *dripping*, il software permette di analizzare le grandezze relative alle gocce. Non è più in grado di analizzarle quando si è in *jetting*, perchè il break-up della goccia avviene in una zona del canale molto distante dalla giunzione a T. Un quadro più chiaro ed esplicativo è riassunto nel diagramma di fase in figura [4.1], che mostra il rapporto ϕ dei flussi in funzione della portata della fase continua Q_c . Le gocce possono essere prodotte solo nella zona al di sotto della linea continua che rappresenta approssimativamente l'inizio della transizione in *jetting* o in *co-flow*. Con questo ultimo termine non si intende un vero e proprio regime e quindi, non vi è una reale transizione. Quando il rapporto dei flussi ϕ è alto, lo *shear stress* della fase continua diviene trascurabile e la tensione interfacciale non permette la rottura della fase dispersa in gocce. Dunque le due fasi cominciano a scorrere parallelamente nel canale. I punti evidenziati con le lettere *S*, *D* e *J* si riferiscono ad una misura effettuata in regime di *squeezing*, *dripping* e all'inizio della transizione in *jetting* rispettivamente, mentre *C* sta ad indicare la regione del *co-flow*. I punti al di sotto della linea continua sono poi raggruppati in due zone distinte, delimitate dalla linea tratteggiata, in cui valgono le stesse condizioni dinamiche dei punti evidenziati. Ovviamente si tratta di un'approssimazione, in quanto la transizione da un regime ad un altro non avviene in maniera netta ma gradualmente. Le stesse lettere nel grafico sono poi affian-

cate all'immagine in alto a destra, che mostra le differenze del meccanismo di produzione della goccia e la differenza di lunghezza delle gocce prodotte nei tre regimi. Infine, il colore dei punti descrive la variazione della lunghezza delle gocce. La lunghezza massima è raggiunta a rapporti di flussi ϕ alti, quando si lavora in *squeezing*, e la lunghezza minima a rapporti di flussi ϕ bassi, quando il sistema è in *dripping* e le gocce assumono una forma sferica. I diagrammi di fase per gli altri liquidi utilizzati rispecchiano le medesime caratteristiche, ma la variazione del rapporto di viscosità λ dei liquidi causa una traslazione dei punti, con conseguente modifica del rapporto dei flussi ϕ e portata Q_c , ove avviene la transizione.

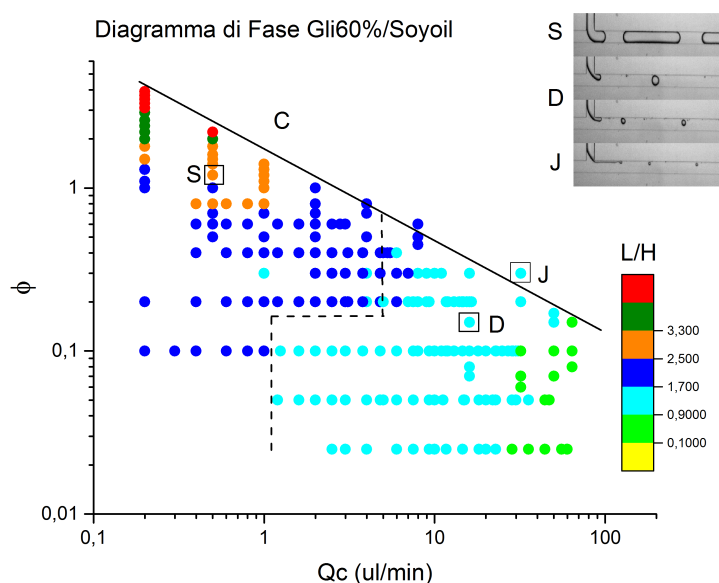


Figura 4.1: *Diagramma di fase di gocce di olio di soia in glicerina con concentrazione 60%. Il colore dei punti descrive approssimativamente la variazione delle lunghezze delle gocce.*

I liquidi newtoniani utilizzati sono stati scelti in modo tale da ottenere rapporti di viscosità λ differenti. La maggior parte delle misure è stata condotta variando le portate dei flussi, tenendo costante il rapporto ϕ . In tal modo si ottiene un quadro più completo e dettagliato sulla variazione della lunghezza della goccia al variare del numero capillare Ca (che dipende dalla portata della fase continua Q_c) per ogni rapporto di flusso, come in figura [4.2]. Qui sono descritte, in un grafico bi-logaritmico, le lunghezze delle gocce di olio di soia in glicerina concentrata al 60% in funzione del numero capillare. Si noti come la lunghezza aumenta gradualmente all'aumentare dei rapporti dei flussi ϕ . Per i rapporti di flussi più alti, quando il sistema lavora in *squeezing*, la lunghezza rimane costante o diminuisce lentamente all'aumentare dei numeri capillari fino circa a $Ca \lesssim 0.01$. Per numeri capillari più alti si verifica una netta variazione della pendenza con diminuzione più rapida della lunghezza. Per rapporti di

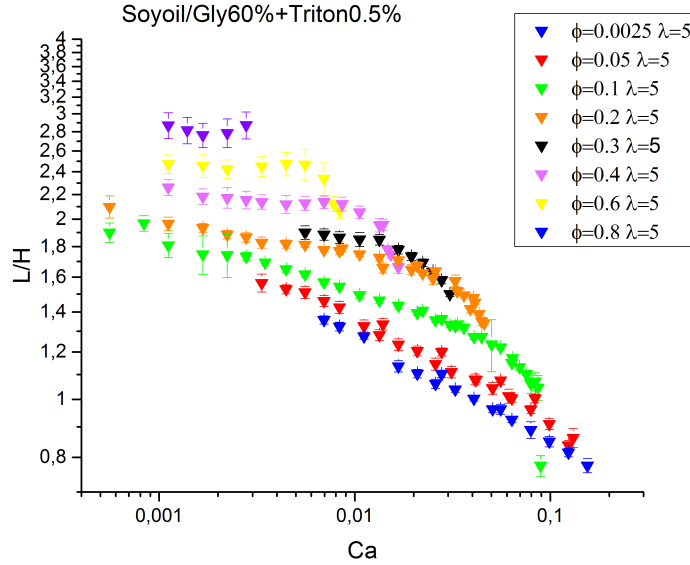


Figura 4.2: *Andamento della lunghezza in funzione del numero capillare a diversi rapporti di flusso per gocce di olio di soia in glicerina 60%*

flussi più bassi la diminuzione della lunghezza all'aumentare del Ca è costante e si verifica anche a numeri capillari bassi, ma, anche in questo caso si nota chiaramente il cambio di pendenza a numeri capillari maggiori. Dalle misure effettuate e dalle immagini visualizzate, il cambio di pendenza sembra iniziare nel momento in cui il processo di break-up della goccia viene modificato. Infatti, quando il flusso della fase continua è molto alto, la fase dispersa non riesce a rientrare nel suo canale e a produrre la goccia nel modo voluto, ma rimane al di fuori del canale e il break-up si verifica nella zona subito successiva alla t -junction, direttamente nel canale della fase continua. Questo incide sul volume della goccia e può essere interpretato come l'inizio del regime di *jetting*.

Le simulazioni presenti in letteratura fanno riferimento ad un *numero capillare critico* $Ca_c \sim 0.02$ a cui la transizione avviene per ogni rapporto di flusso e rapporto di viscosità. Il nostro lavoro evidenzia come il numero capillare critico non sia universale, ma dipenda fortemente dal rapporto dei flussi ϕ e dal rapporto delle viscosità λ . In figura [4.2] λ è costante (stessi liquidi), ma al variare del rapporto dei flussi, varia la zona della transizione in *jetting*. A flussi più bassi bisogna spingersi a numeri capillari maggiori per poter osservare il cambio di pendenza.

Producendo gocce di glicerina concentrata al 40% in esadecano ($\phi = 1$ e $\lambda = 1$) si utilizzano gli stessi parametri della simulazione numerica del De Menech [8] e si verifica che la transizione inizia a $Ca \sim 0.02$, in perfetto accordo con questa previsione teorica. Inoltre nell'articolo citato la transizione è evidenziata come passaggio dal regime di *squeezing* a *dripping*. Invece, per le ragioni prima esposte, il cambio di pendenza sembra dovuto all'inizio di transizione in *jetting*,

proprio per le caratteristiche che definiscono il meccanismo di produzione della goccia in questo regime.

La lunghezza delle gocce dipende dunque da tutti i parametri in gioco: rapporto dei flussi ϕ , numero capillare Ca e anche dal rapporto delle viscosità λ . In figura [4.3] due combinazioni di liquidi diversi sono state poste a confronto. Si tratta, in un caso, di gocce di olio in glicerina con concentrazione al 60%, nell'altro, di gocce di glicerina concentrata al 67% in esadecano e tensioattivo (span 80). Le due combinazioni sono state scelte perchè presentano circa lo stesso rapporto di viscosità e, lavorando agli stessi rapporti di flusso e nella medesima regione dei numeri capillari, si è potuto effettuare un confronto delle lunghezze.

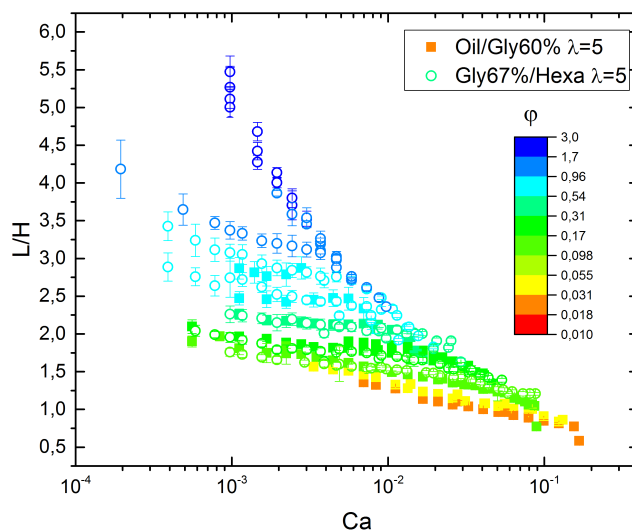


Figura 4.3: *Confronto tra soluzioni differenti ma con stessi parametri ϕ e λ*

Come si può notare in figura [4.3], dove i colori raggruppano i dati per rapporti di flusso differente, le lunghezze risultano molto simili e in qualche caso i dati si sovrappongono. Si tenga conto che i dati sono raccolti utilizzando chip diversi. Nel primo caso, il chip doveva essere necessariamente idrofilico, mentre nel secondo caso, bisognava utilizzare un chip idrofobico. Inoltre, l'utilizzo di esadecano favorisce l'effetto *swelling*. Le molecole di questo olio hanno dimensioni molto ridotte rispetto ad altri liquidi e vengono facilmente assorbiti dal PDMS. Il risultato è una deformazione del canale utilizzato, le cui dimensioni si stima diminuiscano dal 10% fino al 15 %. [9]

Una stima della sezione del canale può essere effettuata sfruttando la proporzionalità della velocità delle gocce con il flusso totale introdotto nel sistema, come fatto in figura [4.4]. Il software fornisce la velocità in *pixel/frame* che viene moltiplicata sia per i *frame/s* impostati sulla camera, sia per il fattore di conversione dell'obiettivo utilizzato (nel nostro caso, per l'obiettivo a ingrandi-

4.1. GOCCE DILIQUIDO NEWTONIANO IN FASE CONTINUA NEWTONIANA25

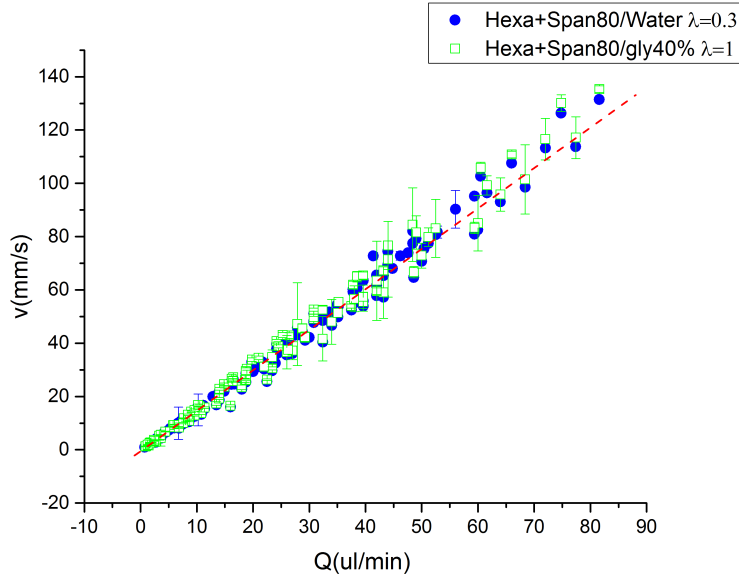


Figura 4.4: Velocità delle gocce in funzione del flusso totale per gocce di glicerina 40% e acqua in esadecano

mento 4X, pari a $3.47(\mu\text{m}/\text{pixel})$). Dal fit lineare si ottiene una intercetta pari a $(\beta = -0.18 \pm 0.04)\text{mm}/\text{s}$ e una pendenza $(\alpha = 1.44 \pm 0.01)\text{mm}^{-2}$. Dalla pendenza si ricava la sezione del canale, che risulta pari a $(0.012 \pm 0.007)\text{mm}^2$, perfettamente compatibile con il valore di aspettazione di 0.015mm^2 (le dimensioni nominali del canale sono infatti di $H = 100\mu\text{m}$ e $W = 150\mu\text{m}$).

Di maggiore interesse è la legge di scala nell'articolo di Xu. et al.[10]:

$$\frac{L}{H} = K \cdot (\phi)^\alpha \cdot (Ca)^\beta$$

Dove K dipende dalla geometria del sistema. In figura [4.5] si effettua un plot di $\frac{L}{H} \cdot (\phi)^{-\alpha}$ in funzione di Ca (i dati fanno riferimento a diverse soluzioni, con differenti rapporti di flussi e di viscosità) dove è stato scelto il parametro $\alpha = 0.20 \pm 0.05$. La pendenza della retta nel grafico bilogaritmico corrisponde al parametro $\beta = -0.076 \pm 0.003$. Questo dato è compatibile con quanto trovato in [5] dove troviamo $\alpha = 0.25 \pm 0.05$ $\beta = -0.120 \pm 0.004$, meno con quanto si legge in Xu et al. [10] dove invece risulta $\alpha = 1/3$ $\beta = -0.2$.

Nonostante il modello, come specificato nell'articolo Xu et al., abbia delle limitazioni dovute all'utilizzo di geometrie diverse da quella considerata, dai parametri impostati e dalle proprietà di bagnabilità delle pareti dei chip, lo *scaling* dei punti sperimentali è molto buono.

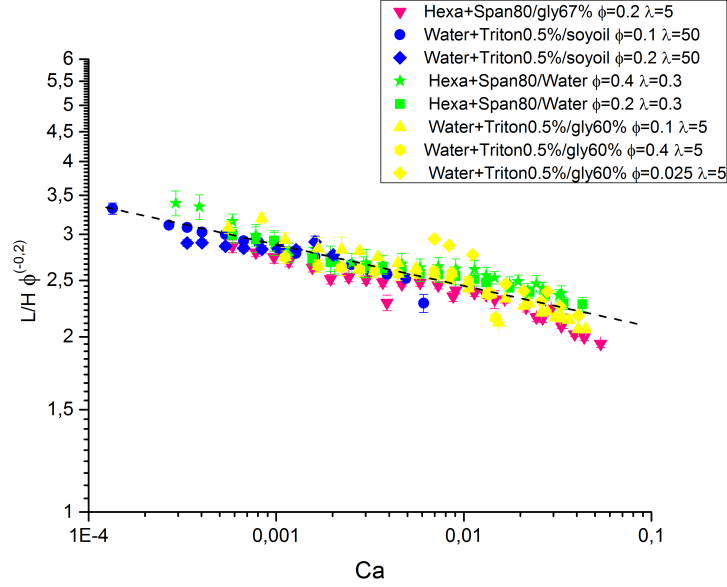


Figura 4.5: I dati di soluzioni differenti, a rapporti di flusso e a rapporti di viscosità diversi, collasano sulla medesima retta.

4.2 Gocce di liquido newtoniano in fase continua non newtoniana

La stessa procedura di analisi viene ripetuta nel caso di una fase continua non newtoniana, nel nostro caso costituita da soluzioni di xanthan a diverse concentrazioni, a cui è stata aggiunto del tensioattivo (Triton) per evitare problemi di bagnabilità del chip. In questo caso il numero capillare perde di significato in quanto la viscosità μ della fase continua non è costante ma è funzione dello *shear rate* $\mu(\dot{\gamma})$.

$$\overline{Ca} = \frac{\mu(\dot{\gamma})U_{av}}{\sigma}$$

Per ovviare al problema si individua una $\dot{\gamma}$ efficace, ipotizzando che il flusso sia di Poiseulle. Si veda [Enrico Chiarello, Matteo Pierno, Giampaolo Mistura, Anupam Gupta, and Mauro Sbragaglia. *Drop dynamics at microfluidic T-junction shaped-up by shear thinning phase. Articolo in corso di valutazione*]. Dall'equazione di *Navier-Stokes*, considerando che il regime è laminare e stazionario (la differenza di pressione ΔP è costante ai capi del canale, si lavora a numeri di *Reynolds* bassi e si trascurano gli effetti di bordo) si ottiene:

$$\mu \cdot \ddot{u}_x(y) = \Delta P$$

con le condizioni al contorno (*no slip* alle pareti):

$$u_x(0) = u_x(H) = 0$$

4.2. GOCCE DILIBRIDO NEWTONIANO IN FASE CONTINUA NON NEWTONIANA27

Dunque si ricava il profilo di velocità:

$$u_x(y) = \frac{\Delta P}{2\mu}y(H - y)$$

Derivando tale equazione rispetto a y si trova lo *shear rate*:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta P}{2\mu}(H - 2y)$$

e se ne calcola il valor medio valutato su metà altezza $H/2$ del canale di sezione rettangolare ($H = 100\mu m$ e $W = 150\mu m$):

$$\dot{\gamma}_{eff} = \frac{2}{H} \int_0^{H/2} \dot{\gamma} dy$$

Da cui si ottiene:

$$\dot{\gamma}_{eff} = \frac{2U_{max}}{H}$$

dove U_{max} è la velocità massima, quindi quella calcolata in $H/2$, che si trova essere pari a $U_{max} = \frac{3U_{av}}{2}$. Conoscendo la dipendenza della viscosità dallo *shear rate*:

$$\mu(\dot{\gamma}) = K(\dot{\gamma})^{n-1}$$

Quindi è possibile definire un valore efficace di Ca anche per i liquidi non newtoniani. (Per l'esponente $n = 1$ si ricade nel caso newtoniano). I valori dell'indice di consistenza K e dell'esponente n sono ricavati dalla letteratura. [5]

Nel grafico [4.6] le lunghezze normalizzate sono plottate in funzione del numero capillare efficace appena descritto. Anche in questo caso la lunghezza delle gocce aumenta all'aumentare del rapporto dei flussi ϕ e, allo stesso modo dei newtoniani, per determinati valori del numero capillare si può notare un netto cambio di pendenza, soprattutto a rapporti di flusso più bassi.

Avendo definito il numero capillare efficace per i liquidi non newtoniani, è possibile effettuare un confronto tra le dimensioni delle gocce per le due categorie di liquidi. In figura [4.7] il grafico superiore mostra le lunghezze normalizzate di tutti i liquidi in funzione della portata della fase continua Q_c , quello inferiore rappresenta ancora le lunghezze, ma in funzione del numero capillare efficace. In entrambi i casi il rapporto dei flussi è costante e pari a $\phi = 0.1$. Nel confronto tra i due grafici, si evince chiaramente come le lunghezze, se rappresentate in funzione del numero capillare efficace, tendano a sovrapporsi. Questo succede perchè introducendo il numero capillare si tiene conto anche della viscosità della fase continua e della tensione interfacciale dei liquidi. (il rapporto ϕ è già fissato). La sovrapposizione completa dei punti non può verificarsi perchè non si tiene conto del rapporto di viscosità λ (differente per le varie soluzioni) che incide sulla zona in cui avviene la transizione. Si noti ad esempio, come producendo gocce di glicerina concentrata al 40 % in esadecano si può lavorare in un range di numeri capillari molto esteso $0.001 \leq \overline{Ca} \leq 0.1$ prima che avvenga la transizione, mentre con lo *xanthan1500ppm* i dati sono contenuti nell'intervallo $0.01 \leq \overline{Ca} \leq 0.05$. Inoltre, nel caso dei liquidi non-newtoniani il rapporto di viscosità λ non è costante perchè varia la viscosità della fase continua e il numero capillare prima introdotto rappresenta solo un'approssimazione per ovviare a tale limite. In appendice sono riportati altri grafici di lunghezze normalizzate in funzione

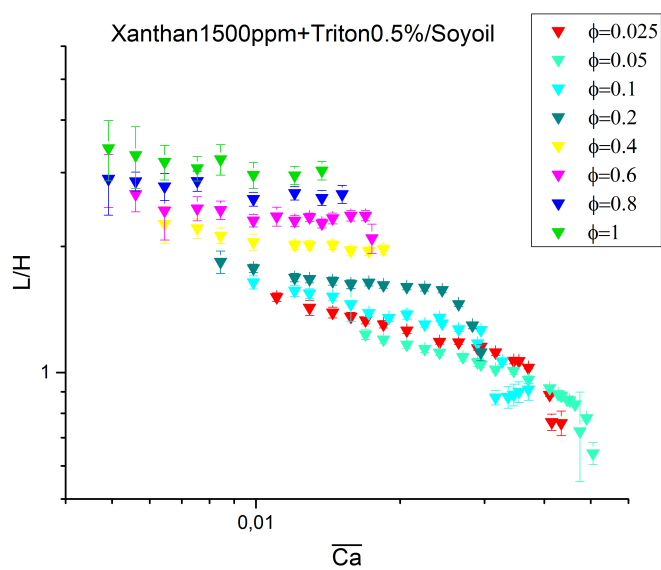


Figura 4.6: Lunghezze in funzione del \overline{Ca} di gocce di olio di soia in soluzione di Xanthan 1500 ppm .

della fase continua e del numero capillare efficace a diversi rapporti di flusso. Il comportamento generale rimane quello sopra descritto con minore evidenza nel caso del rapporto $\phi = 0.8$.

4.2. GOCCE DILIQUIDO NEWTONIANO IN FASE CONTINUA NON NEWTONIANA29

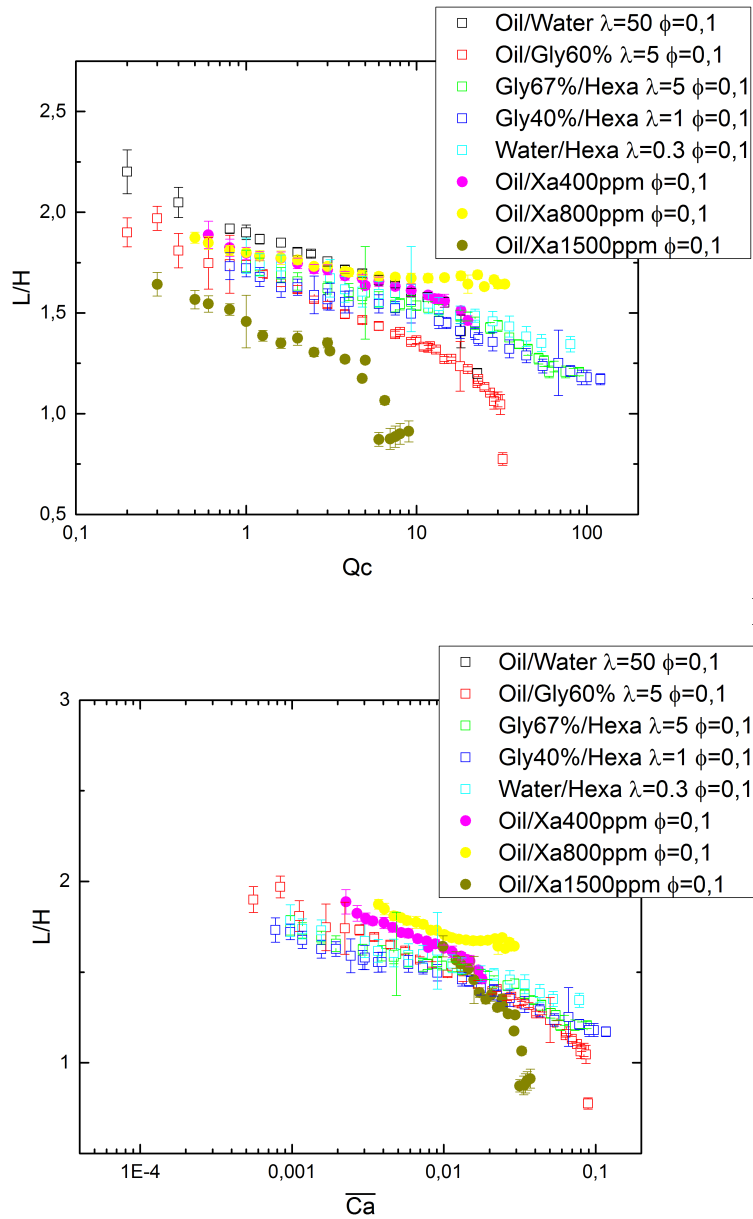


Figura 4.7: Lunghezze normalizzate di tutti i liquidi in funzione della portata della fase continua e del numero capillare a rapporto $\phi = 0.1$

Capitolo 5

Conclusioni

In questo lavoro è stata studiata la formazione di gocce in un dispositivo con giunzione a T. Il chip è stato fabbricato mediante il processo della replica-molding, utilizzando il PDMS. Le pareti del chip sono state rese idrofile o idrofobe a seconda del tipo di misura effettuata, facendo flussare rispettivamente PVP e OTS all'interno dei canali. Nel corso del lavoro sono stati impiegati sia liquidi newtoniani, sia liquidi non newtoniani, la cui tensione interfacciale è stata misurata direttamente mediante il metodo della pendant drop o facendo riferimento alla letteratura. Per evitare di danneggiare il chip e avere problemi di bagnabilità alle pareti, è stato aggiunto del tensioattivo in tutti i liquidi utilizzati come fase continua. In questo modo il tempo di utilizzabilità del chip viene esteso in maniera evidente.

Sono state effettuate misure sistematiche con i liquidi newtoniani, che mostrano un buon accordo con i modelli esistenti in letteratura. In particolare, si è analizzato l'andamento della lunghezza delle gocce in funzione del numero capillare, evidenziando come il cambio di pendenza in tali grafici sia connesso alla transizione in jetting del sistema. Inoltre, grazie alla proporzionalità tra la velocità delle gocce e il flusso totale introdotto nei canali, è stato possibile stimare la sezione stessa del canale.

Le stesse misure sono state estese ai liquidi non newtoniani attraverso la produzione di gocce di olio in soluzioni di xanthan, un polisaccaride che conferisce al liquido le proprietà di *shear thinning*. In questo caso, il numero capillare definito per i liquidi newtoniani, perde di significato. Dunque è stato introdotto un numero capillare efficace, che tiene conto del fatto che la viscosità dei fluidi non newtoniani varia con lo shear rate. Grazie a questa definizione si è effettuato un confronto delle dimensioni delle gocce nella fase continua newtoniana e non newtoniana. L'introduzione del numero capillare efficace, tenendo il rapporto dei flussi costante, caratterizza meglio le lunghezze, le quali tendono a sovrapporsi nei diversi casi analizzati.

Il lavoro può essere esteso mediante lo studio di altri liquidi non-newtoniani, per investigare maggiormente gli effetti dovuti alle proprietà di shear thinning nelle zone di transizione e mediante l'introduzione di modelli teorici che caratterizzino ancor meglio l'andamento delle dimensioni delle gocce nella geometria t-junction.

Appendice A

Approfondimento sulla dimensione delle gocce

Nel primo grafico [figura A1] sono riportate le lunghezze normalizzate in funzione della fase continua, mentre nel secondo [figura A2] le lunghezze sono espresse in funzione del numero capillare efficace. Il rapporto dei flussi è costante, pari a $\phi = 0.2$. Come già descritto nel Capitolo 3, le lunghezze tendono ad uniformarsi nel secondo grafico perchè i liquidi sono caratterizzati ulteriormente mediante l'introduzione di altre grandezze, come la tensione interfacciale σ e la viscosità della fase continua (calcolata per i non newtoniani con il metodo esposto nel capitolo 3). In figura A3 e in figura A4 sono riportati gli stessi grafici a rapporto di flussi $\phi = 0.8$, e nonostante la tendenza sia meno evidente rispetto ai precedenti grafici, rimane verificata.

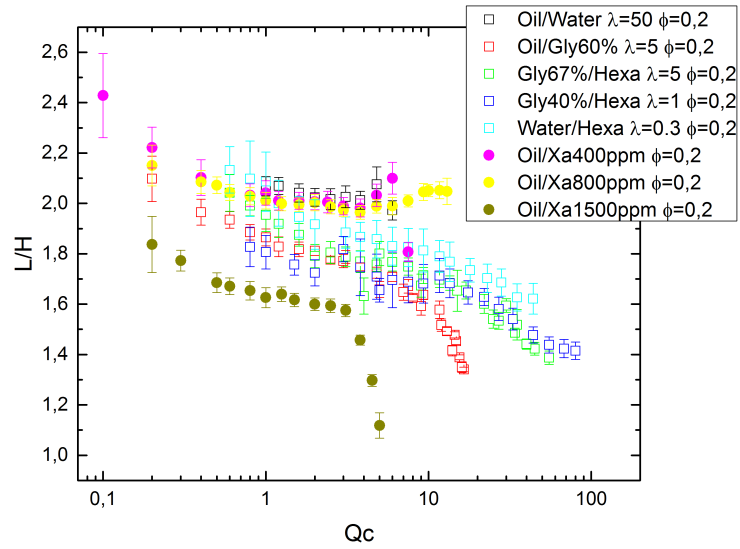


Figura A.1: Lunghezze normalizzate di tutti i liquidi in funzione della portata della fase continua a rapporto $\phi = 0.2$

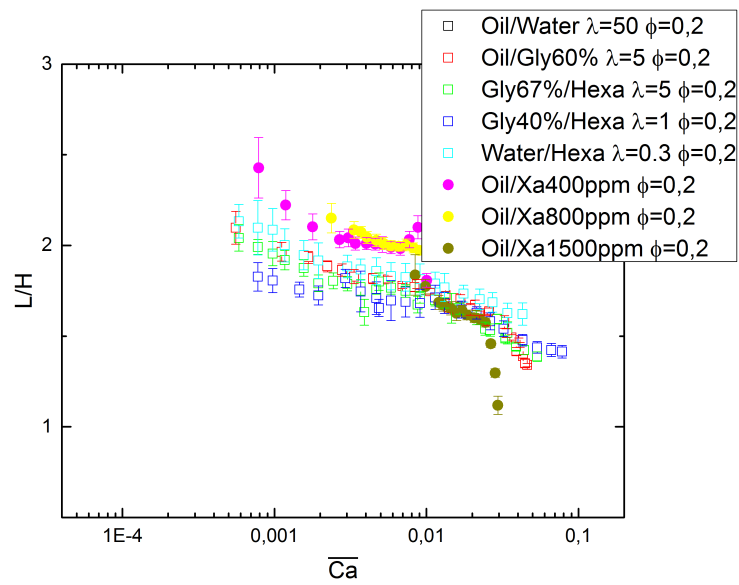


Figura A.2: Lunghezze normalizzate di tutti i liquidi in funzione del numero capillare efficace a rapporto $\phi = 0.2$

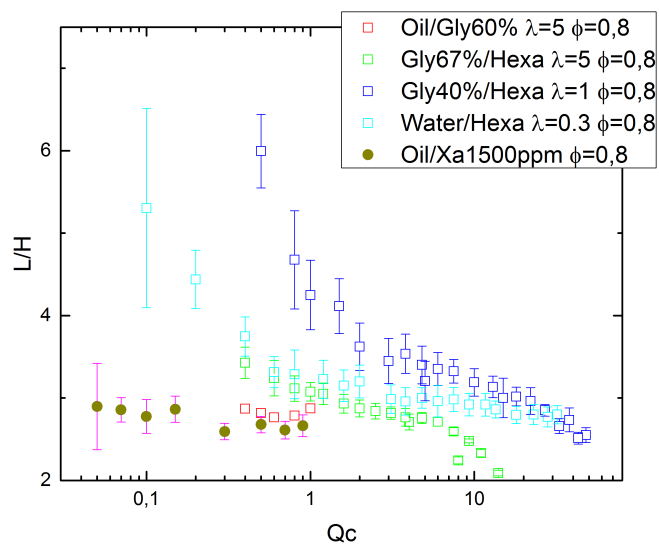


Figura A.3: Lunghezze normalizzate di tutti i liquidi in funzione della portata della fase continua a rapporto $\phi = 0.8$

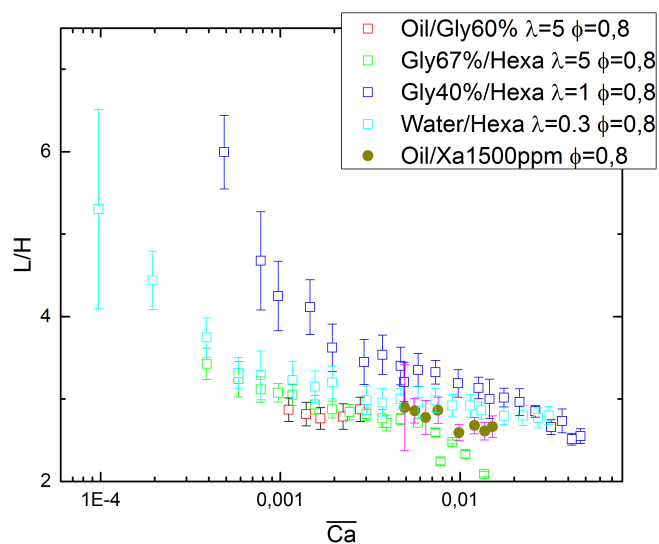


Figura A.4: Lunghezze normalizzate di tutti i liquidi in funzione del numero capillare efficace a $\phi = 0.8$

Bibliografia

- [1] George M Whitesides. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442(7101):368–373, 2006.
- [2] Charles N Baroud, Francois Gallaire, and Rémi Dangla. Dynamics of microfluidic 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] Glycerine Producers’ Association et al. *Physical properties of glycerine and its solutions*. Glycerine Producers’ Association, 1963.
- [5] 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):1825–1835, 2015.
- [6] Ayhan Demirbas. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. *Fuel*, 87(8):1743–1748, 2008.
- [7] Ki-Won Song, Yong-Seok Kim, and Gap-Shik Chang. Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Steady shear flow behavior. *Fibers and Polymers*, 7(2):129–138, 2006.
- [8] M De Menech, P Garstecki, F Jousse, and HA Stone. Transition from squeezing to dripping in a microfluidic t-shaped junction. *journal of fluid mechanics*, 595:141–161, 2008.
- [9] Rémi Dangla, François Gallaire, and Charles N Baroud. Microchannel deformations due to solvent-induced pdms swelling. *Lab on a Chip*, 10(21):2972–2978, 2010.
- [10] JH Xu, SW Li, Jing Tan, and GS Luo. Correlations of droplet formation in t-junction microfluidic devices: from squeezing to dripping. *Microfluidics and Nanofluidics*, 5(6):711–717, 2008.