

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "G. GALILEI"
CORSO DI LAUREA IN FISICA
ANNO ACCADEMICO 2014-2015

LAUREA TRIENNALE

PRODUZIONE DI GOCCE IN FLUIDI NON NEWTONIANI MEDIANTE UN DISPOSITIVO CON GIUNZIONE A T

Laureando: Stefano Bertoldo

Relatore: Giampaolo Mistura

Indice

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduzione | 2 |
| 2 | Capitolo 1 | |
| | Generatori microfluidici di gocce | 3 |
| 3 | Capitolo 2 | |
| | Apparato di misura | 6 |
| | 3.1 Metodo sperimentale | 6 |
| | 3.2 Caratteristiche dei liquidi | 7 |
| | 3.3 Apparato di acquisizione | 10 |
| 4 | Capitolo 3 | |
| | Analisi | 11 |
| | 4.1 Misure | 11 |
| | 4.2 Errori sistematici | 22 |
| 5 | Conclusioni | 24 |
| A | Appendice A | |
| | Funzioni del programma | 25 |

Introduzione

Negli ultimi anni si è molto sviluppata la microfluidica a gocce, studiata mediante micro-generatori di gocce: essa è un campo di ricerca molto recente e soprattutto interdisciplinare in quanto esso è presente nella chimica, poiché si è in grado di controllare le concentrazioni con molta precisione e di regolare ottimamente le interazioni molecolari, nella farmacologia, in quanto si ha una drastica riduzione dei tempi per sintetizzare o analizzare un prodotto, nella biologia, infatti una singola goccia da qualche nanolitro può trasportare un'enormità di dati racchiusi nel suo materiale biologico. Questi dispositivi consentono di creare gocce essenzialmente identiche in modo più efficiente degli attuali setacci industriali, abbassando di molto il costo di produzione di plastiche o altri materiali; inoltre con fluidi miscibili si riescono a creare emulsioni ben distribuite in molto meno tempo rispetto alle attuali tecniche in uso nei laboratori. Oltre a questo, è possibile utilizzare ogni singolo droplet come nucleo per eventuali reazioni chimiche a causa dell'attrito tra la superficie della goccia e il fluido in cui è immersa, che ne determina un moto delle sue parti interne (figura 1.1).

E' possibile anche comparare la microfluidica con l'elettronica, con le dovute correzioni, sostituendo il flusso alla corrente, la pressione al potenziale, la resistenza idraulica a quella elettrica: in questa visione, si possono costruire circuiti che riproducono porte logiche utilizzando delle microgocce in canali. In questa tesi è studiata la formazione di gocce d'olio in soluzioni acquose newtoniane e non, con una giunzione microfluidica a T. Il primo capitolo descrive brevemente i tipi di generatori di gocce usati in microfluidica. Nel secondo capitolo viene descritta la costruzione e la funzionalizzazione del chip usato per le misure, la caratterizzazione dei fluidi utilizzati e dell'apparato di acquisizione. Nel terzo capitolo sono riportate alcune immagini e i dati raccolti dell'esperimento con la loro analisi e il confronto con il modello descritto dalla teoria. Nel quarto capitolo, infine, vengono trattate le conclusioni dell'esperienza e i suoi aspetti importanti.

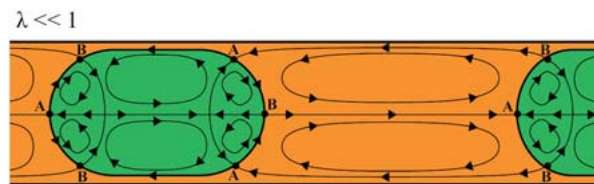


Figura 1.1: Linee di flusso nel canale a rapporti di viscosità λ molto bassi.

Capitolo 1

Generatori microfluidici di gocce

Il cuore della microfluidica a gocce è il generatore di gocce: in letteratura ce ne sono di tre tipi, che si basano sull'interazione di due liquidi immiscibili i quali vengono fatti interagire con geometrie diverse. Microsistemi per la produzione di gocce, mediante l'interazione in canali micrometrici di due liquidi detti fasi, sono i *co-flow*, i *flow-focusing* e le *T-junctions*. Nel dispositivo *co-flow*, mostrato in figura 2.1, le due fasi fluiscono parallelamente in due capillari coassiali per poi congiungersi in quello maggiore, dove il flusso di una fase si rompe, formando delle gocce circondate dall'altra. Nel dispositivo *flow-focusing*, mostrato in figura 2.2 il canale con la fase che forma le gocce viene raggiunto da due canali affluenti, simmetrici, contenenti l'altra fase, la quale, essendo la portata costante, provoca una strozzatura del flusso della prima, determinandone così la rottura e la conseguente creazione delle gocce. La *T-junction*, mostrata in figura 2.3, è un dispositivo in cui sono presenti due canali che confluiscono a novanta gradi e in cui nel primo si iniettano le due fasi. Poiché per la creazione di gocce sono necessari due fluidi diversi, in questo esperimento sono utilizzati olio di lino e soluzioni acquose: l'olio, il quale formerà le gocce, sarà d'ora in poi chiamata *fase dispersa*, mentre le altre soluzioni, dentro le quali saranno trasportate le gocce, saranno chiamate *fase continua*. In questi tre sistemi è possibile controllare facilmente sia le velocità, regolando i flussi mediante delle pompe automatiche, sia le viscosità, scegliendo opportunamente i liquidi (non vengono utilizzati gas). Al contrario, per controllare le lunghezze del sistema, è necessario costruire un apparato che preservi le proprietà di simmetria, di bagnabilità e di regolarità su scala micrometrica, descritto nel capitolo successivo.

In analogia al numero di Reynolds nella fluidodinamica, si definisce il numero capillare in microfluidica come il rapporto tra le forze viscosi e quelle interfacciali, cioè $Ca = U\mu/\gamma$ dove γ è la tensione superficiale. Le misure sono quindi determinate dal Ca del sistema, regolato, seguendo la definizione, da velocità e tipo di fluidi: in questa tesi, il Ca è sempre definito a partire dal flusso della fase continua $Ca = (Q_c\mu)/(S\gamma)$, dove S è la sezione del canale. Nello stesso modo in cui in fluidodinamica è possibile stimare un numero di Reynolds critico in cui si passa da un regime a un altro (laminare, vorticoso, Von Karmann, turbolento), è possibile stimare in microfluidica un numero capillare critico in cui si osserva un cambiamento di regime: in ognuno dei tre dispositivi si possono osservare, o simulare, tre

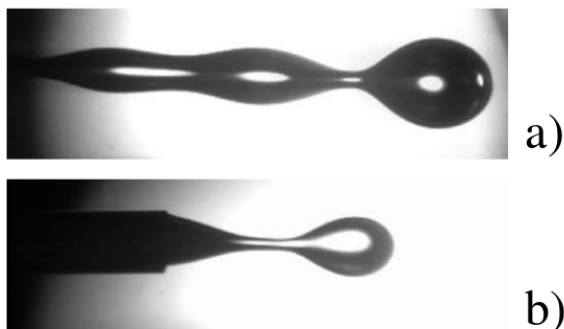


Figura 2.1: Dispositivo *co-flow* a flussi alti a) e a flussi bassi b).

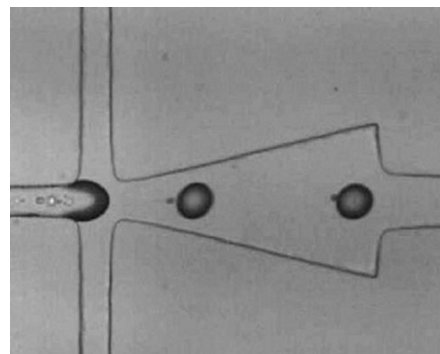


Figura 2.2: Dispositivo *flow-focusing*.



Figura 2.3: Dispositivo con giunzione a T.

regimi ben definiti dal processo di produzione della goccia. I tre regimi capillari, mostrati in figura 2.4, sono:

- **Squeezing**

Per Ca bassi, nel punto di giunzione, la pressione esercitata sull'interfaccia della fase dispersa dal flusso della fase continua è troppo inferiore rispetto alla pressione data dalla curvatura esercitata dalla fase dispersa sulla continua: questo implica che il flusso della fase dispersa invade tutto il canale, bloccando la fase continua, fino a che quest'ultima, aumentando continuamente la pressione, spezza il flusso della fase dispersa nell'angolo dei canali generando una goccia (meccanismo di *pinch-off*). Sperimentalmente si osserva lo squeezing se le gocce si formano nella giunzione toccando tutte le pareti del canale (figura 2.4 a).

- **Dripping**

Aumentando il numero capillare, si osserva che la goccia si crea sempre nella giunzione con il meccanismo di *pinch-off*, ma prima di aver raggiunto la parete più lontana del canale della fase continua: questo avviene quando la forza dovuta allo shear stress diventa maggiore di quella di Laplace prima ancora che la goccia abbia completamente riempito il canale. In dripping, lo spessore ϵ del film di fase continua intorno alla goccia è molto maggiore che in squeezing (figura 2.4 b).

- **Jetting**

A numeri capillari ancora più elevati il flusso della fase dispersa entra nella giunzione e scorre parallelamente alla fase continua fino a che non vengono create delle gocce

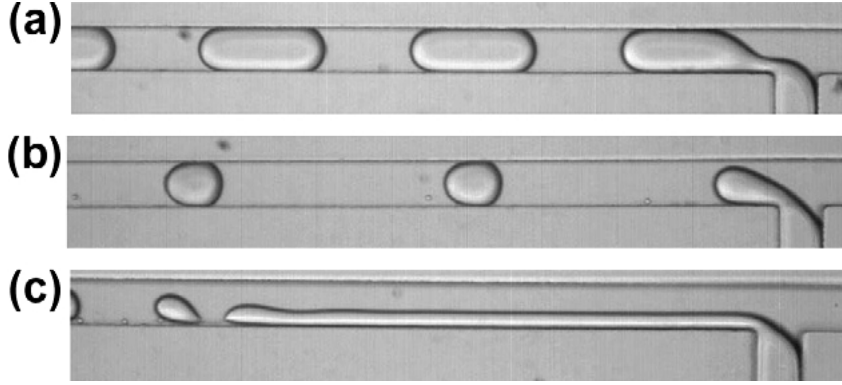


Figura 2.4: a) squeezing, b) dripping, c) jetting.

lontane dalla giunzione, a causa dell'instabilità di Rayleigh-Plateau (figura 2.4 c). In questa sede il jetting non viene studiato in quanto l'apparato sperimentale non può spingersi fino a Ca così elevati.

L'entrata della fase dispersa nel canale della continua è descritto dal bilancio tra lo shear stress τ (forza esercitata parallelamente alla superficie per unità d'area) e la pressione di Laplace ΔP_L (determinata dalla curvatura), mentre nello squeezing la creazione nella goccia è descritta dal bilancio dello shear stress sommato alla pressione di Hagen-Poiseuille ΔP_{HP} (dovuta all'ostruzione del canale da parte della goccia) con quella di Laplace. Queste tre variabili diventano rispettivamente:

$$\tau = \frac{\mu_c Q_c}{hW^2} \quad , \quad \Delta P_L = \frac{2\gamma}{r} \quad , \quad \Delta P_{HP} = \frac{\mu_c Q_c W}{h^2 \epsilon^2} \quad (2.1)$$

dove μ_c è la viscosità dinamica della fase continua, h ed W sono l'altezza e la larghezza dei canali, $Q_c = Whv$ è il flusso della fase continua con v la sua velocità, γ è la tensione superficiale, $2/r$ è la curvatura considerando approssimativamente uguali i due raggi di curvatura della goccia nella giunzione ed ϵ è lo spessore del film di fase continua intorno alla goccia. Dal bilancio di questi sforzi, si può ricavare la legge $L/W = a + b\phi$, dove L è la lunghezza delle gocce, a e b sono costanti e ϕ è il rapporto tra i flussi della fase discreta e continua Q_d/Q_c . Anche attraverso delle simulazioni è stato osservato che nello squeezing il volume, o lunghezza, delle gocce dipende dal rapporto tra i flussi ϕ , ma non dal rapporto di viscosità $\lambda = \mu_d/\mu_c$, mentre per il dripping dipende da entrambe. Secondo la letteratura [1] il cambio di regime squeezing-dripping avviene per $Ca_{cr} \approx 0,015$, per cui è necessario realizzare un sistema che permetta acquisizioni tali per cui si possa almeno osservare, più o meno marcatamente, questa regione. Per quanto riguarda i fluidi non Newtoniani, il Ca risulta più difficile da determinare in quanto dipende da flusso e viscosità, ma quest'ultima a sua volta dipende dal flusso stesso, ossia dalla velocità: in generale, detta η la viscosità di un fluido e $\dot{\gamma}$ lo *shear rate*, legato agli sforzi di taglio, si ha $\eta(\dot{\gamma}) = K \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)}$, dove per $n = 1$ si hanno fluidi Newtoniani, diversamente per $n \neq 1$. Per $n > 1$, la viscosità aumenta all'aumentare dello shear rate e i fluidi che hanno questo comportamento sono detti *shear thickening*, mentre per $n < 1$, la viscosità diminuisce all'aumentare dello shear rate e i fluidi che hanno questo comportamento sono detti *shear thinning*. Nel seguito ci focalizzeremo sulla giunzione a T che è stata utilizzata in questa tesi.

Capitolo 2

Apparato di misura

3.1 Metodo sperimentale

Il chip usato in questa tesi è costruito a partire da una base in silicio sulla quale in rilievo sono presenti i canali in SU8, un materiale formato da catene epossidiche e attivato con raggi UV per farlo aderire al silicio, il tutto silanizzato per evitare adesioni indesiderate. Su questa base sono stati versati meno di 10 ml di *polidimetilsilossano*, o PDMS, un silicone molto usato in microfluidica per la sua elasticità, trasparenza, durabilità, stabilità termica, isotropia e omogeneità; inoltre non assorbe l'umidità, non è costoso ed è chimicamente inerte. Esso è stato ottenuto diluendo una parte di catalizzatore ogni nove parti di prepolimero, così da creare il polimero. Poiché si è dovuto mescolare con forza la soluzione ed essendo il PDMS molto denso, è stata utilizzata una pompa a vuoto per eliminare le bolle d'aria. Dopo aver costruito uno scheletro con un filo di ferro in modo da creare lo spazio per poter in seguito inserire i tubicini contenenti i liquidi, il chip è stato fatto cuocere ed indurire in forno per oltre un'ora alla temperatura di $80^{\circ}C$. Una volta indurito il PDMS, è stato rimosso dal master di silicio ed è stata accuratamente coperta la parte in cui erano presenti i canali. Durante tale cottura, è stata costruita la base in PDMS del chip: prima si è pulito un vetrino da microscopio utilizzando in sequenza acqua distillata, acetone, etanolo ed aria compressa, raggi UV in un UVO cleaner. Poi gli si è versato sopra del PDMS e il tutto è stato messo in uno spin coater a $500\text{giri}/\text{min}$ per 20sec e a $1000\text{giri}/\text{min}$ per 1min (con un'accelerazione pari a $100\text{giri}/(\text{min} \cdot \text{sec})$) in modo da distribuire il polimero sul vetrino il più uniformemente possibile. Per effetti di bordo, alle estremità del vetrino si è osservato uno spessore leggermente maggiore, ma essendo la parte superiore del chip più piccola del vetrino, questo problema non influenza la costruzione del dispositivo: sono stati poi messi i vetrini in forno per più di un'ora a $80^{\circ}C$ per far solidificare il PDMS. Le due parti del chip che sarebbero state messe a contatto sono state sistemate e ricoperte in modo che non si depositassero impurità. In una clean room con aria microfiltrata, le due componenti del chip sono state esposte ad un plasma di ossigeno per attivare le due superfici del PDMS e subito queste sono state fatte aderire creando un legame tra i due strati superficiali del polimero. Sono stati poi inseriti i tubicini nei rispettivi fori in modo che l'attivazione del PDMS li facesse ben aderire al chip. Il contorno dell'adesione delle due componenti del chip e i punti di inserimento dei tubi sono stati in seguito saldati depositando qualche milligrammo di PDMS e il tutto è stato cotto nuovamente in forno a $80^{\circ}C$: è da notare che il PDMS è *termosetting*, ossia una volta solidificato il processo non è reversibile, al contrario dei materiali termoplastici. Con questo procedimento sono rimaste ancora attivate le quattro pareti del canale e le pareti dei fori in cui si inseriscono i tubi. Il PDMS è per sua natura idrofobico. Per questa tesi, i canali del dispositivo dovevano essere idrofilici, quindi sono stati esposti ad un processo di idrofilizzazione per quasi un'ora, sfruttando l'attivazione ancora presente e fluendo il *polivinilpirrrodone*, o PVP, facendolo così aderire alle pareti. Per non intasare il chip, è stata poi fatta fluire dell'acqua distillata per qualche ora. Il dispositivo così creato è mostrato in figura 3.1 e 3.2 con larghezza del canale $w = 140\mu\text{m}$ e altezza $h = 100\mu\text{m}$.



Figura 3.1: Foto di una TJ.

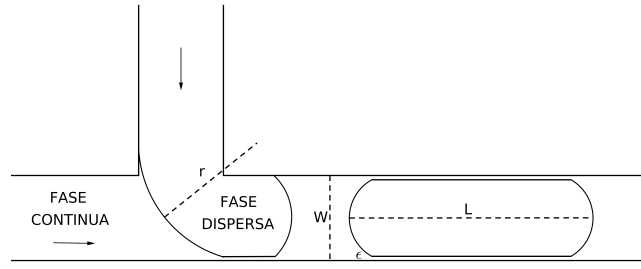


Figura 3.2: Geometria di una TJ.

3.2 Caratteristiche dei liquidi

Prima di effettuare le misure con fluidi non Newtoniani, si è scelto di testare il chip utilizzando solo fluidi Newtoniani. Per la fase dispersa è stato sempre utilizzato olio di lino, mentre per la fase continua sono state utilizzate varie soluzioni a viscosità diversa: soluzioni ricche di glicerolo stabilizzano il sistema, ma a numeri capillari minori di quello critico presentano già grossi problemi di bagnabilità, rendendo inefficienti le misure, poiché la giunzione a T produce gocce in modo stabile solo se la fase continua bagna tutte le pareti. D'altra parte, soluzioni ricche di etanolo rendono il sistema estremamente instabile, anche a causa dell'effetto di *swelling*, ossia del meccanismo che induce il PDMS ad assorbirlo, sebbene su scale temporali ampie. Sono state dunque utilizzate tre soluzioni di prova: le caratteristiche delle soluzioni sono mostrate in tabella 3.1. I dati relativi alle ultime due soluzioni, quelle senza etanolo, sono stati recuperati da esperimenti precedenti a quello in esame

Tabella 3.1: Caratteristiche delle soluzioni di prova.

| %glicerolo | %etanolo | %acqua | ρ [g/cc] | μ [cP] | γ_{olio} [mN/mm ²] |
|------------|----------|--------|---------------|---------------|---------------------------------------|
| 85 | 15 | 0 | ≈ 1.1 | ≈ 315 | ≈ 10 |
| 75 | 15 | 10 | ≈ 1.1 | ≈ 58 | ≈ 10 |
| 60 | 15 | 25 | ≈ 1.1 | ≈ 15 | ≈ 10 |
| 70 | 20 | 10 | ≈ 1.1 | 41.1 | ≈ 10 |
| 85 | 0 | 15 | ≈ 1.1 | ≈ 80 | ≈ 10 |
| 60 | 0 | 40 | ≈ 1.1 | ≈ 10 | ≈ 10 |

Essendo queste misure preliminari, le densità, le viscosità e le tensioni superficiali sono state ottenute interpolando i dati della letteratura riportati in tabella 3.2.

Tabella 3.2: Caratteristiche delle soluzioni in letteratura.

| %glicerolo | %etanolo | %acqua | ρ [g/cc] | μ [cP] | γ_{aria} [mN/mm ²] |
|------------|----------|--------|---------------|------------|---------------------------------------|
| 70 | 20 | 10 | 1.1165 | 41.1 | 32.7 |
| 80 | 10 | 10 | 1.1724 | 74.6 | 40.4 |
| 60 | 10 | 30 | 1.1212 | 14.1 | 40.4 |
| 60 | 20 | 20 | 1.0988 | 16.9 | 33.5 |

Si è riscontrato che la soluzione con glicerina al 60% permette di osservare bene i volumi delle gocce per $Ca < Ca_{cr}$, con glicerina all'85% si riesce ad osservare la regione $Ca > Ca_{cr}$,

mentre con la glicerina al 75% è possibile sondare un paio di decenni nell'intorno del numero capillare critico. Come fluidi non newtoniani sono state utilizzate soluzioni acquose di xanthan, un polisaccaride che presenta *shear thinning*, ossia la sua viscosità diminuisce all'aumentare dello shear rate $\dot{\gamma}$. In particolare, è stata preparata una soluzione xanthan-acqua a 5000 ppm, ed è stata diluita in acqua e etanolo ottenendo una soluzione xanthan-etanolo-acqua con concentrazioni in massa 0.08/12.67/87.25: per motivi discussi nell'analisi, non sono state misurate viscosità, densità e tensione.

Per misurare la viscosità cinematica ν delle soluzioni non tabulate nella letteratura, è stato utilizzato per ogni composto lo stesso viscosimetro di Ubbelohde, che è formato da un bulbo da cui si diramano due tubi, uno che serve ad inserire il liquido studiato, l'altro che si dirama in due tubicini, che fungono da sfiato e da capillare: si inseriscono circa 20ml di liquido dal tubo più grande fino a riempire il bulbo principale posto in basso, poi si tappa lo sfiato e con una pompetta si aspira il contenuto attraverso il capillare, fino a riempire una piccola camera posta in alto. Sopra il capillare sono presenti due tacchette sul vetro in modo da poter prendere il tempo t che il menisco del liquido impiega ad attraversarle: il viscosimetro è fornito già tarato con una costante $K = 0.3cSt/sec$ e per ricavare la viscosità si utilizza la relazione $\nu = K \cdot t$ con $\nu = \mu/\rho$. Il fornitore dello strumento precisa che la costante K può essere abbastanza approssimativa, ma, poiché l'esperimento della TJ è influenzato dal rapporto di viscosità $\lambda = \mu_d/\mu_c$, si avrà che:

$$\frac{t_d}{t_c} = \frac{K\mu_d\rho_c}{K\mu_c\rho_d} = \lambda \cdot \frac{\rho_c}{\rho_d} \quad (3.1)$$

eliminando così l'errore sistematico indotto da K . Per osservare la dipendenza della viscosità dalla temperatura, è stato immerso il viscosimetro in un bagno termico e sono state misurate le viscosità a più T : nel grafico 3.3 sono mostrate le misure per l'olio di lino. I parametri della retta $y = a + bx$ interpolante i dati sono $a = (76.0 \pm 0.6)cSt$ e $b = (-1.40 \pm 0.02)cSt/^\circ C$.

Per la misura della tensione superficiale delle soluzioni di fase continua con l'olio, è stato utilizzato l'apparato della *pendant drop*: dopo aver immerso l'ago in teflon di una siringa di precisione, contenente la fase continua, in un piccolo contenitore trasparente, contenente l'olio utilizzato come fase dispersa, è stata fatta pendere una goccia dalla punta dell'ago: si è cercato di ottenere una goccia il più grossa possibile, poiché la tensione superficiale è proprio quella che determina la forma del droplet vicino alla punta dell'ago. L'immagine, mostrata in figura 3.4, è stata poi analizzata da un programma che, sfruttando la differenza di contrasto, traccia il contorno della goccia, il quale viene poi fittato mediante un algoritmo di Runge-Kutta con una funzione, ricavata dalla legge di Laplace, a cinque parametri, ossia la curvatura nel fondo della goccia, la traslazione verticale e quella orizzontale, la rotazione e infine una grandezza c , che modifica maggiormente l'andamento del fit per i punti più vicini all'ago. Dopo aver fissato un *cutoff* in cui integrare e il passo dell'algoritmo, il programma restituisce il parametro c misurato in $[px^2]$ e legato alla tensione superficiale dalla relazione $\gamma = \Delta\rho \cdot g/c$, dove $\Delta\rho$ è la differenza di densità tra le due fasi e g l'accelerazione di gravità.

Per convertire i pixel in millimetri, è stato misurato lo spessore dell'ago, già noto, con un obiettivo telecentrico, il quale ha sempre lo stesso fattore di conversione pari a $425px/mm$: è stato osservato poi che nel telecentrico l'ago era largo $432px$, quindi $1mm$, e nella camera usata per fotografare le gocce era largo $150px$, dunque il fattore di conversione nella camera è $150px/mm$. Allora si ricava γ mediante la seguente formula:

$$\gamma = |\Delta\rho| \frac{g}{cm^3} \cdot 9.8 \frac{mN}{g} \cdot |c|^{-1} px^2 \cdot 150^{-2} \frac{mm^2}{px^2} = \frac{|\Delta\rho|}{|c|} \cdot 4.36 \cdot 10^{-7} \frac{N}{m} \quad (3.2)$$

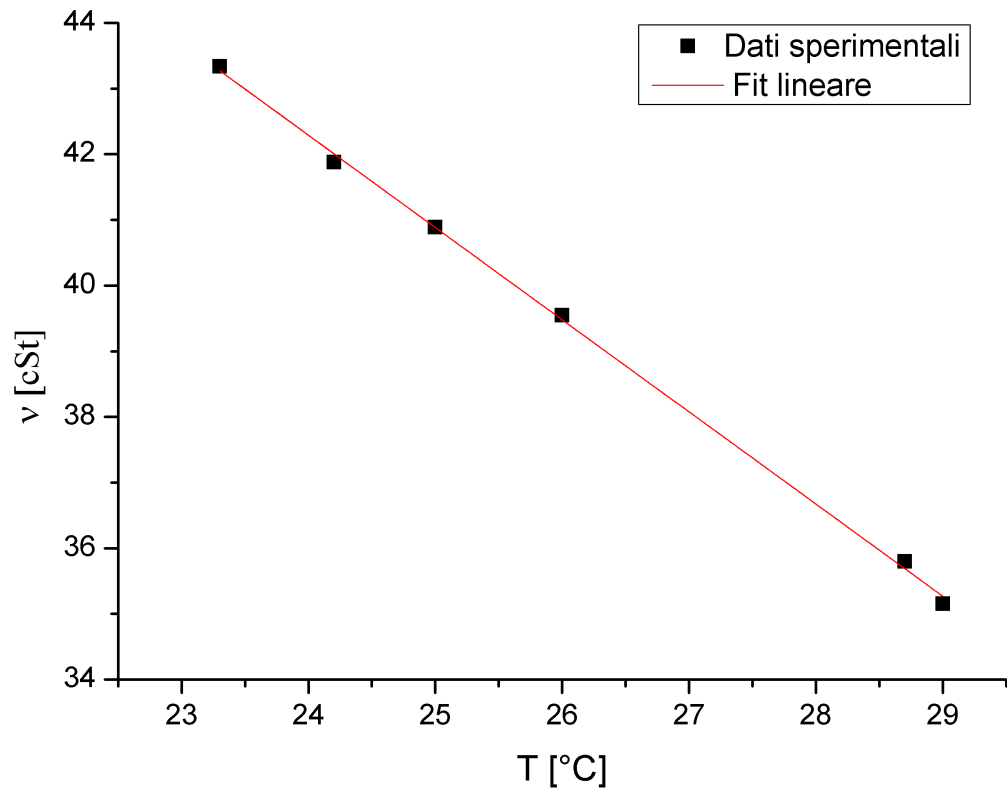


Figura 3.3: Viscosità dinamica dell'olio di lino in funzione della temperatura.



Figura 3.4: Immagine di una goccia in olio acquisita dalla camera.

Si può dimostrare che con $c < 0$, il fit riproduce il contorno di una goccia pendente, ma con $c > 0$ viene riprodotto il contorno di una goccia appoggiata ad una superficie, utilizzata in un apparato simile detto *sessile drop*.

Per iniettare le due fasi nel chip sono state utilizzate due pompe Harvard Syringe Pump: le pompe, dato il diametro interno delle siringhe contenenti i liquidi e il flusso che si vuole generare, muovono lo stantuffo di una siringa calibrata a velocità costante entro lo 0.35% mediante un motore. Le siringhe sono poi collegate al chip mediante dei tubi capillari in plastica. L'errore maggiore nel calcolo del flusso però non è dato dalla precisione delle pompe, bensì da un possibile errore sul diametro interno delle siringhe: per questo si effettua una misura di flusso iniettando i fluidi dalla pompa attraverso un flussimetro Fluigent MAESFLO che provvede a fornire dieci misure al secondo con errore dell'1%.

3.3 Apparato di acquisizione

Il chip è posto su un microscopio con ingrandimento 4x, con obiettivo posto sotto il campione, comodo per non essere influenzato dalla presenza dei tubi capillari uscenti dal chip; è stato poi utilizzato un bicchiere in cui si è inserito il tubo capillare di scarico. Regolando il diaframma di campo ci si è posti in condizione di Köhler per minimizzare il disturbo del filo della lampada; è stato poi regolato un altro diaframma per controllare la messa a fuoco. L'immagine acquisita dall'obiettivo è stata poi indirizzata ad una telecamera a misure veloci, 500 fps (frame al secondo) full frame con risoluzione 1280x1024. Per calibrare il tutto, è stato osservato che il diametro di una sferetta, pari a 1.5mm , misura 429px in un'immagine con obiettivo 4x: questo comporta un fattore di conversione pari a $3.47\mu\text{m}/\text{px}$. Le immagini acquisite dalla camera del microscopio vengono trasferite ad un computer che le riproduce mediante il programma MicroDisplay, in grado anche di registrare e salvare mille frame in una sequenza. Dopo aver impostato un tempo di esposizione pari a 1sec , un frame rate di 300fps e la massima risoluzione (1280x1024), utilizzando il programma MCControl, è stato fatto partire il programma di acquisizione sviluppato in ambiente Labview dal dott. Enrico Chiarello. Il programma consente di selezionare un'area definita dell'immagine e invia i frame ad una finestra che analizza il bordo della goccia: viene acquisito un frame e, pixel per pixel, gli viene sottratto lo stesso pixel del frame precedente, l'intervallo tra i quali è deciso dall'operatore. Questa finestra dunque accende solamente i pixel che, tra i due frame, presentano almeno una certa differenza di contrasto (con segno). Con un fit di una circonferenza il programma calcola il centro di curvatura dei due bordi in modo che rispettino il profilo di una goccia e, frame per frame, calcola la massima distanza orizzontale fino al momento in cui nell'area selezionata non inizia a vedersi il bordo della goccia successiva. Alcune funzioni del programma sono riportate in appendice. Mediante il programma MicroDisplay, sono state anche salvate delle sequenze di immagini per più flussi comprendenti la formazione di molte gocce in modo da avere una buona statistica. Ogni immagine salvata in memoria è nominata come a*****, dove gli asterischi indicano il numero del frame N , che verrà utilizzato come unità di misura: per esempio, la quarta immagine salvata sarà a00004, la numero 345 sarà a00345. Per scegliere il frame iniziale, l'unico metodo oggettivo, applicabile con un flusso stabile, è quello di prendere come t_0 la prima immagine N_0 in cui la goccia appare separata dal flusso della fase dispersa: conseguentemente l'ultima immagine sarà quella prima della creazione del droplet successivo. Inoltre, è importante notare che il tempo viene misurato in *frame*, quindi è necessario convertirlo in secondi dividendolo per la frequenza di acquisizione, ossia $300\text{fr}/\text{sec}$.

Capitolo 3

Analisi

4.1 Misure

Le seguenti dieci figure riportano le immagini della giunzione a t crescenti per i $Ca = 0.005$, mostrate nelle prime cinque figure, e per $Ca = 0.02$, mostrate nelle altre cinque: la soluzione utilizzata per entrambe è quella con glicerolo al 70%, etanolo al 20% e acqua al 10%. Nelle immagini si osserva il processo di *pinch off* che porta alla formazione della goccia: si nota chiaramente che a $Ca = 0.005$ il *pinch off* avviene quando la goccia tocca entrambe le pareti del canale, infatti ci si trova in regime di squeezing, mentre a $Ca = 0.02$, che è maggiore di quello critico, la goccia si forma prima che la fase dispersa raggiunga la parete più lontana, evidenziando quindi il regime di dripping. La tabella 4.1 riporta i dati importanti ottenuti per la stessa soluzione utilizzata nelle immagini, dove Ca è il numero capillare, L/W è la lunghezza della goccia di olio normalizzata, $\sigma_{L/W}$ è il relativo errore, V/W^3 è il volume della goccia di olio normalizzata e σ_{V/W^3} è il relativo errore. La tabella 4.2 rappresenta gli stessi dati, ma per la soluzione di xanthan a 800 ppm: per motivi chiariti successivamente, al posto del Ca , è invece riportato il valore del flusso della fase continua Q_c . Da questi dati si può ottenere l'andamento delle varie grandezze in gioco e osservare il cambiamento di regime molto chiaramente

Analizzando la serie di immagini e i relativi dati, quindi, si possono produrre grafici come quello di figura 4.11, che mostra l'andamento della lunghezza della goccia L normalizzata alla larghezza del canale $W = 140\mu m$ in funzione del numero capillare della fase continua per varie soluzioni: le viscosità di queste sono state calcolate o direttamente mediante un viscosimetro di Ubbelohde, o indirettamente mediante fit di viscosità in funzione delle concentrazioni. E' importante conoscere le informazioni fornite dal grafico:

1. I punti con lo stesso ϕ sono individuati dallo stesso colore.
2. I punti delle soluzioni contenenti etanolo sono bordati di nero.

Le soluzioni riportate in tabella 4.3 sono quelle della legenda della figura 4.11 in ordine discendente: con λ si indica il rapporto di viscosità tra fase discreta e continua.

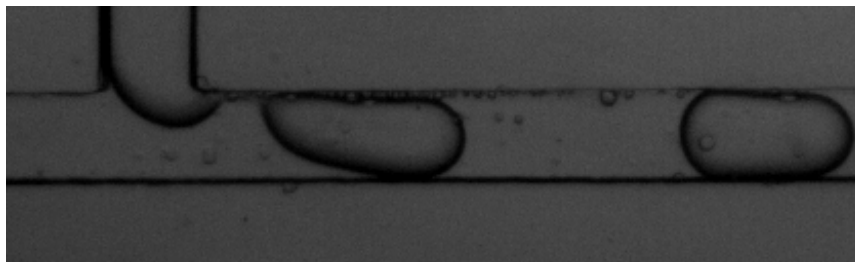


Figura 4.1: $t = t_0 + 0$ sec; $Ca = 0.005$

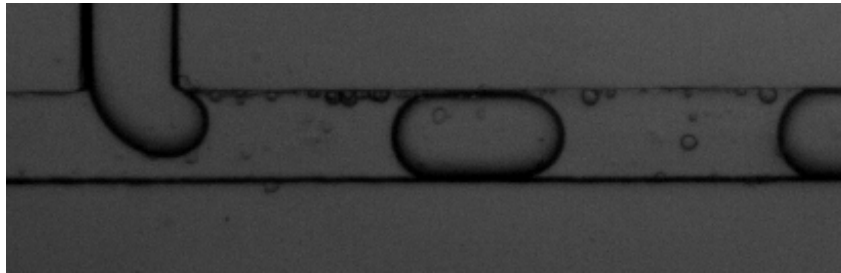


Figura 4.2: $t = t_0 + 0.11$ sec; $Ca = 0.005$

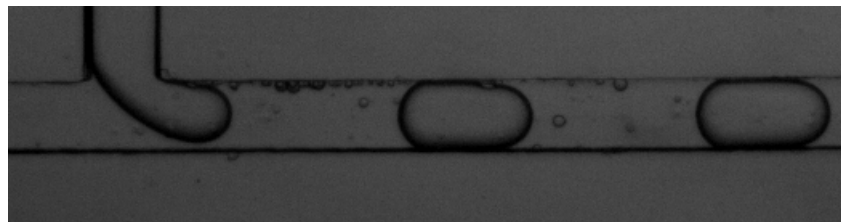


Figura 4.3: $t = t_0 + 0.19$ sec; $Ca = 0.005$

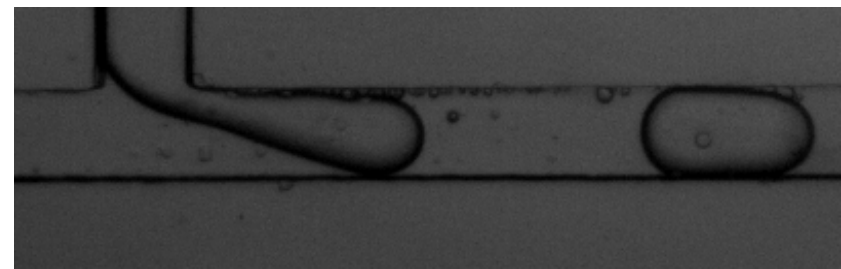


Figura 4.4: $t = t_0 + 0.32$ sec; $Ca = 0.005$

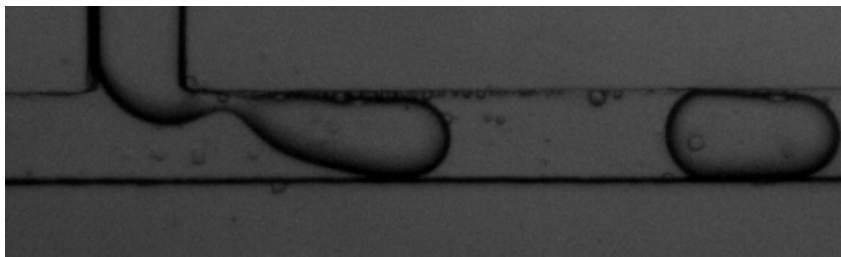


Figura 4.5: $t = t_0 + 0.35$ sec; $Ca = 0.005$

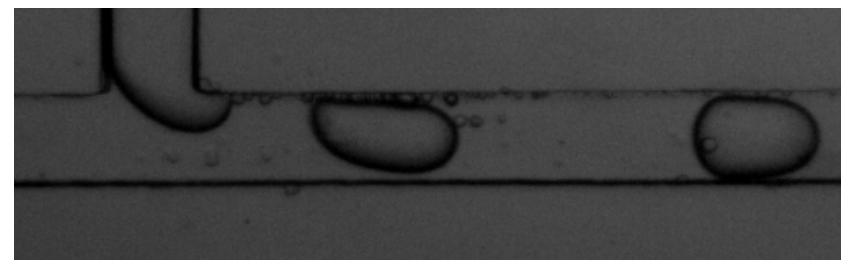


Figura 4.6: $t = t_0 + 0$ sec; $Ca = 0.02$

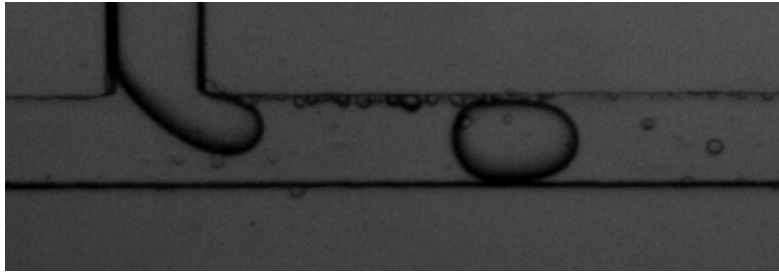


Figura 4.7: $t = t_0 + 0.027$ sec; $Ca = 0.02$

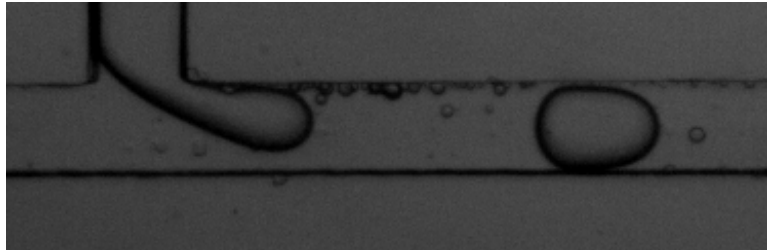


Figura 4.8: $t = t_0 + 0.050$ sec; $Ca = 0.02$

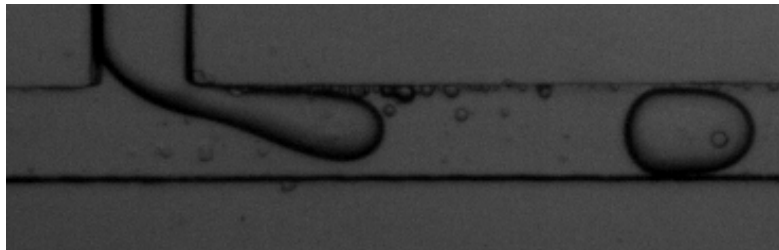


Figura 4.9: $t = t_0 + 0.067$ sec; $Ca = 0.02$

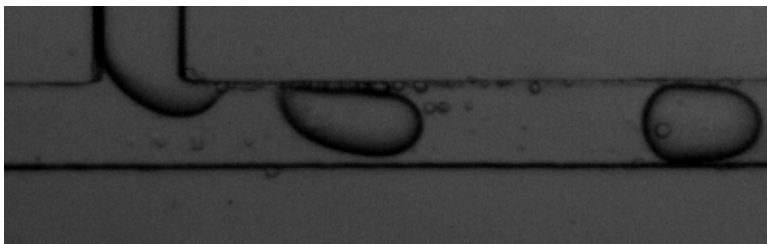


Figura 4.10: $t = t_0 + 0.083$ sec; $Ca = 0.02$

Tabella 4.1: Lunghezze e volumi relativi alla soluzione a $\phi = 0.5$ e $\lambda = 1.007$, cioè quella con glicerolo al 70%, etanolo al 20% e acqua al 10%.

| Ca [/] | L/W [/] | $\sigma_{L/W}$ [/] | V/W^3 [/] | σ_{V/W^3} [/] |
|----------|-----------|--------------------|-------------|----------------------|
| 0.002 | 2.43 | 0.06 | 1.22 | 0.07 |
| 0.0009 | 2.70 | 0.06 | 1.26 | 0.06 |
| 0.0005 | 3.07 | 0.09 | 1.35 | 0.09 |
| 0.0002 | 3.9 | 0.2 | 1.4 | 0.1 |
| 0.005 | 2.24 | 0.04 | 1.25 | 0.02 |
| 0.009 | 2.15 | 0.02 | 1.07 | 0.02 |
| 0.02 | 1.96 | 0.02 | 0.86 | 0.02 |
| 0.02 | 1.92 | 0.03 | 0.76 | 0.02 |
| 0.01 | 2.21 | 0.02 | 0.97 | 0.06 |
| 0.007 | 2.39 | 0.02 | 1.18 | 0.01 |
| 0.03 | 1.79 | 0.01 | 0.7 | 0.2 |
| 0.00005 | 2.9 | 0.2 | 0.71 | 0.06 |

Tabella 4.2: Lunghezze e volumi relativi alla soluzione con xantano a 800 ppm.

| Q_c [$\mu l/min$] | L/W [/] | $\sigma_{L/W}$ [/] | V/W^3 [/] | σ_{V/W^3} [/] |
|-----------------------|-----------|--------------------|-------------|----------------------|
| 0.1 | 3.3 | 0.6 | 2.1 | 0.6 |
| 0.5 | 2.49 | 0.06 | 1.6 | 0.6 |
| 1 | 2.47 | 0.02 | 1.50 | 0.07 |
| 2 | 2.41 | 0.01 | 1.46 | 0.03 |
| 4 | 2.33 | 0.01 | 1.37 | 0.01 |
| 6 | 2.28 | 0.01 | 1.37 | 0.01 |
| 8 | 2.26 | 0.01 | 1.33 | 0.02 |
| 10 | 2.242 | 0.008 | 1.3 | 0.1 |
| 12 | 2.23 | 0.02 | 1.3 | 0.2 |
| 14 | 2.198 | 0.008 | 1.23 | 0.03 |
| 16 | 2.174 | 0.006 | 1.20 | 0.03 |
| 18 | 2.14 | 0.01 | 1.16 | 0.03 |
| 20 | 2.088 | 0.006 | 1.1 | 0.2 |
| 22 | 2.018 | 0.008 | 1.04 | 0.08 |
| 24 | 1.912 | 0.007 | 0.93 | 0.05 |
| 26 | 1.86 | 0.01 | 0.91 | 0.05 |

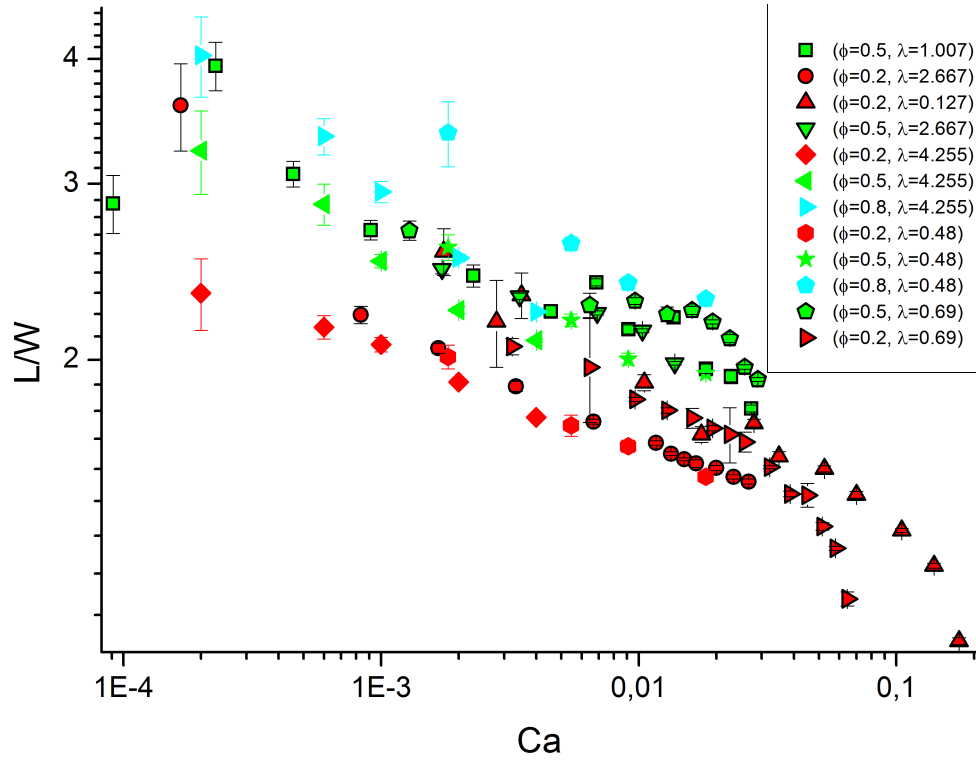


Figura 4.11: Misure delle lunghezze do gocce di olio in soluzioni diverse al variare del numero capillare della fase continua.

Tabella 4.3: Caratteristiche delle soluzioni utilizzate come fase continua, dove λ è il rapporto di viscosità e ϕ il rapporto di flussi.

| <i>%glicerolo</i> | <i>%etanolo</i> | <i>%acqua</i> | λ | ϕ |
|-------------------|-----------------|---------------|-----------|--------|
| 70 | 20 | 10 | 1.007 | 0.5 |
| 60 | 15 | 25 | 2.667 | 0.2 |
| 85 | 15 | 0 | 0.127 | 0.2 |
| 60 | 15 | 25 | 2.667 | 0.5 |
| 60 | 0 | 40 | 4.225 | 0.2 |
| 60 | 0 | 40 | 4.225 | 0.5 |
| 60 | 0 | 40 | 4.225 | 0.8 |
| 85 | 0 | 15 | 0.48 | 0.2 |
| 85 | 0 | 15 | 0.48 | 0.5 |
| 85 | 0 | 15 | 0.48 | 0.8 |
| 75 | 15 | 10 | 0.69 | 0.2 |
| 75 | 15 | 10 | 0.69 | 0.5 |

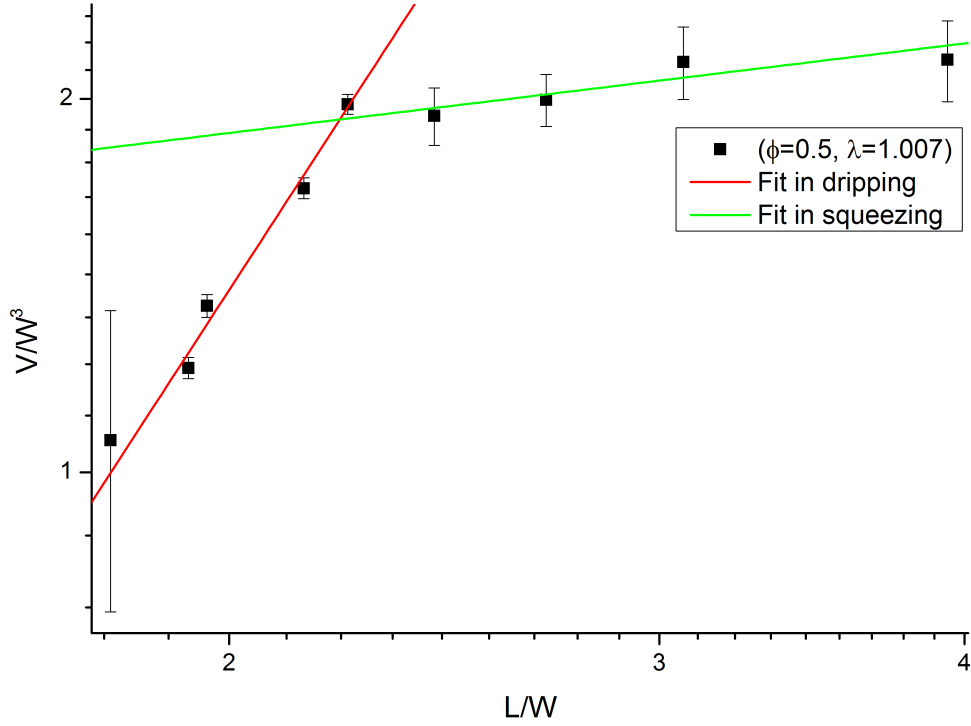


Figura 4.12: Volumi normalizzati delle gocce di olio in funzione delle lunghezze normalizzate nella soluzione a $\phi = 0.5$ e $\lambda = 1.007$.

Dal grafico 4.11 si nota subito che all'aumentare del rapporto dei flussi a λ fissato, aumenta la lunghezza delle gocce, (rosso < verde < blu). Basandosi sul bilancio delle pressioni, come anticipato nel primo capitolo di questa tesi, Garstecki *et al.* [7] ricavarono la formula:

$$\frac{L}{W} = a + b \cdot \phi, \quad (4.1)$$

dove L è la lunghezza della goccia, W la larghezza del canale, a e b due parametri costanti e $\phi = Q_d/Q_c$ il rapporto tra i rispettivi flussi. Si osserva sperimentalmente che la goccia continua ad emergere fino a che non raggiunge una lunghezza b . Si può anche osservare che, studiando le due soluzioni che si spingono a Ca più elevati, esse presentano un cambio di esponente nella legge di potenza: questo avviene poiché, all'aumentare del Ca , il volume della goccia tende a diminuire in qualsiasi regime, ma finché la goccia riempie bene il canale, la sua lunghezza rappresenta qualitativamente il suo volume perché essa è l'altezza del parallelepipedo di fase dispersa, a meno delle calotte presenti all'estremità. Quando invece il volume della goccia è così piccolo da non avvicinarsi alle pareti del canale, la goccia è circa una sfera che diminuisce il suo raggio all'aumentare del Ca , per cui da $L \propto V$ si passa a $L \propto V^{1/3}$, che è proprio la pendenza che si osserva entro l'errore nel grafico bilogarithmico 4.12 di L in funzione di V per lunghezze piccole. Per L grandi, invece, non si osserva l'esponente unitario nel fit lineare, ma questo è dovuto al fatto che per le lunghezze alte, ossia per flussi molto bassi, gli errori sulle lunghezze sono molto elevati, e non è quindi lecito trascurarli per porre L in ascissa. Bisogna tener conto però che questo cambio di regime geometrico è, a rigore, diverso dal vero cambio di regime, ma i due potrebbero essere legati avvenendo per regioni del Ca prossime.

Riscalando poi le lunghezze normalizzate con la formula ricavata da Xu *et al.* $L/W = k \cdot \phi^\alpha \cdot Ca^\beta$, con k una costante geometrica, si osserva che tutte le soluzioni collassano su

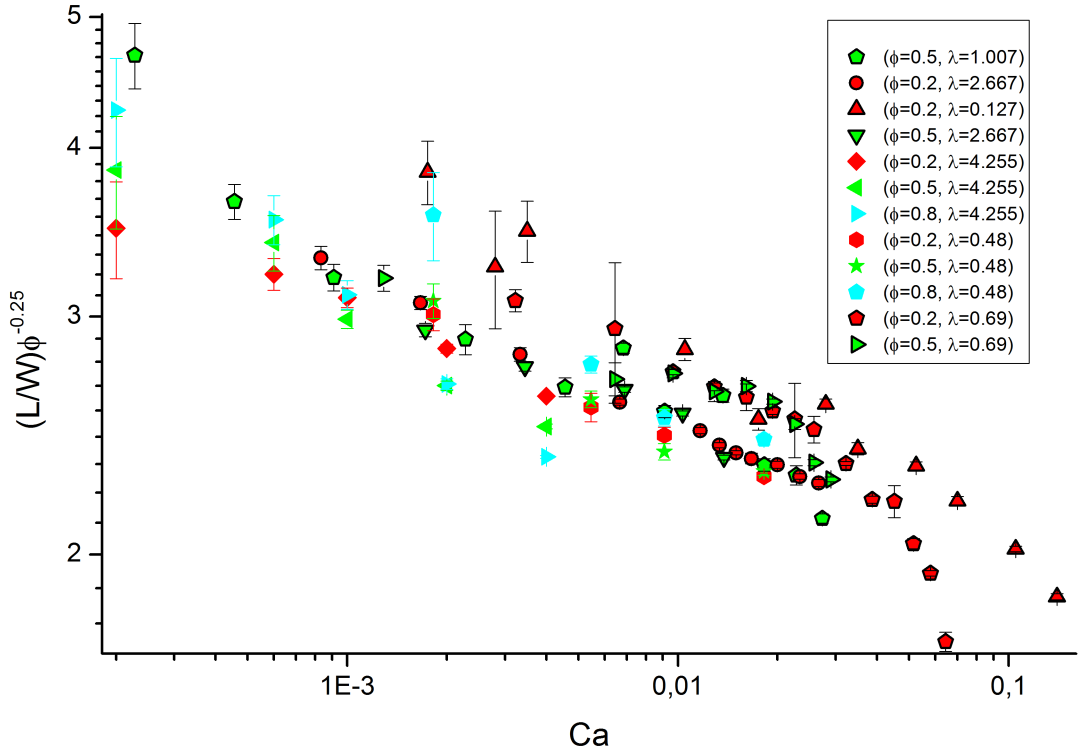


Figura 4.13: $L \cdot \phi^{-\alpha}$ in funzione del Ca .

una stessa retta in un grafico bilogarithmico. Nel grafico 4.13 è riportato $L \cdot \phi^{-\alpha}$ in funzione del numero capillare: è stato scelto $\alpha = 0.25 \pm 0.05$ ottenendo $\beta = -0.15 \pm 0.01$, in buono accordo con i valori teorici di $\alpha = 1/3$ e $\beta = -0.2$

Ovviamente, riguardo la velocità delle gocce, poiché $Q_c \propto v$ e $Ca \propto Q_c$, allora $v \propto Ca$, e questo si osserva chiaramente in ognuna delle soluzioni, ma l'analisi nelle velocità non è di grande rilevanza. Più importante è invece il grafico 4.14, in quanto dalla pendenza del fit lineare è possibile ricavare la sezione effettiva del canale.

Dall'intercetta $q = (-0.02 \pm 0.02)mm/sec$ si dimostra un'ottima compatibilità con lo zero; mediante la pendenza $m = (0.071 \pm 0.002)mm/nl$ si ricava un'area di circa $(0.014 \pm 0.01)mm^2$, in ottimo accordo con quella misurata $W \cdot h = 0.015mm^2$.

Riguardo il periodo tra le gocce, invece, sperimentalmente venne osservato da Christopher *et al.* che $T \propto Ca^{-4/3}$, come si osserva nel grafico bilogarithmico 4.15: la pendenza della retta infatti corrisponde a $(-1.18 \pm 0.04)sec$, la quale si avvicina abbastanza alla stima teorica.

Dalla legge di conservazione della massa, si ha che $\tilde{V} = Q_d \tilde{T}$, dove \tilde{V} è il volume della goccia e \tilde{T} è il periodo tra una e la successiva. Riscaldando ora il volume come $\tilde{V} = V/(hW^2)$ e il periodo come $\tilde{T} = (T\gamma)/(\mu_c W)$ si ottiene $V/T = Ca \cdot \phi$. Essendo $T \propto Ca^{-4/3}$, dall'equazione precedente si ha che $V \propto Ca^{-1/3}$. Sperimentalmente, si ha che il volume si calcola moltiplicando il flusso della fase discreta per il periodo tra le gocce e quindi, convertendo dalle unità di misura fornite dall'apparato a quelle consuete e normalizzando per la larghezza del canale W al cubo, si ha

$$\frac{V}{W^3} = \frac{Q_c \cdot \phi \cdot T}{18 \cdot 1.4^3}, \quad (4.2)$$

tenendo conto del fattore di conversione $300fr/sec$, che il flusso è espresso in $\mu l/min$ e il periodo in *frame*. Nel grafico 4.16 è mostrato l'andamento dei volumi in funzione del Ca .

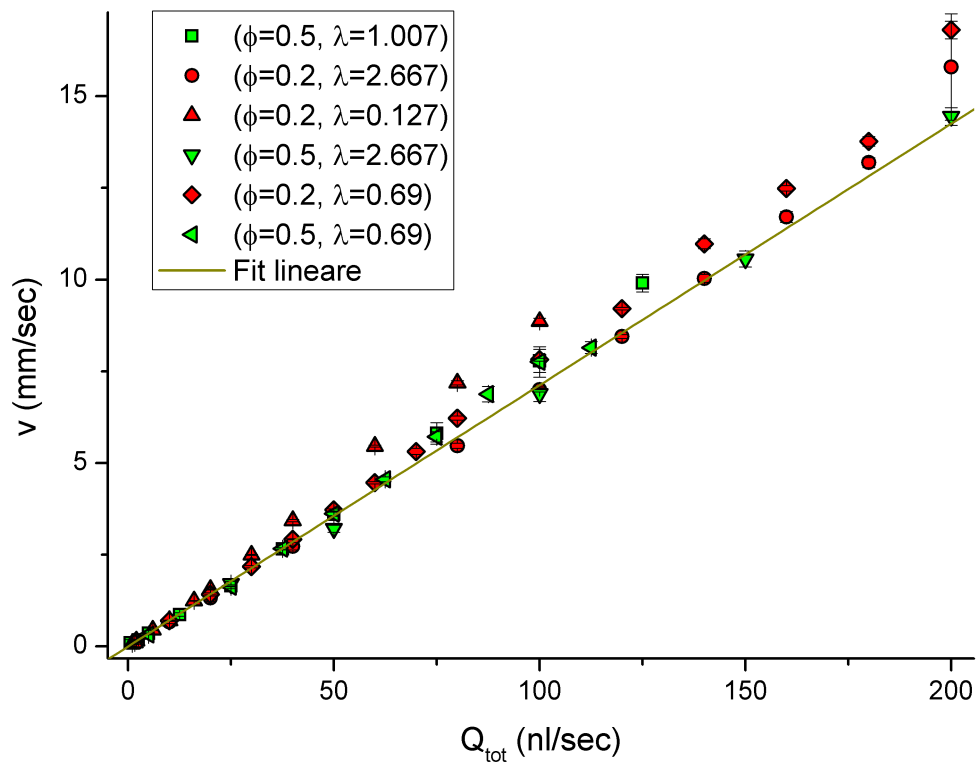


Figura 4.14: Velocità delle gocce in funzione del flusso totale.

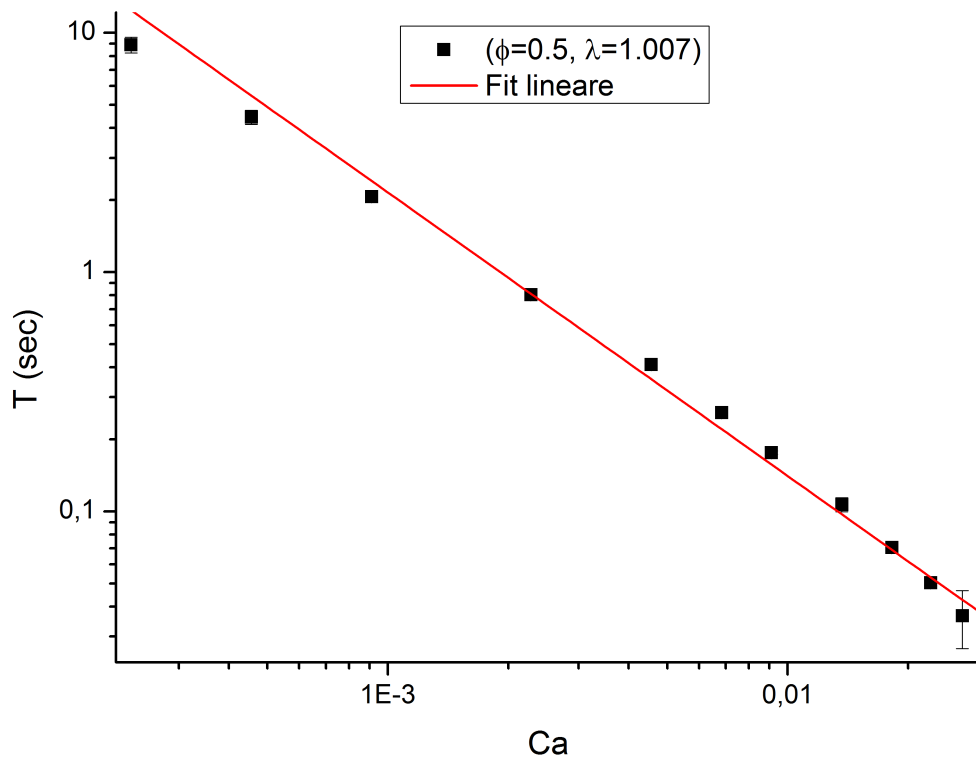


Figura 4.15: Periodo delle gocce in funzione del Ca della soluzione a $\phi = 0.5$ e $\lambda = 1.007$.

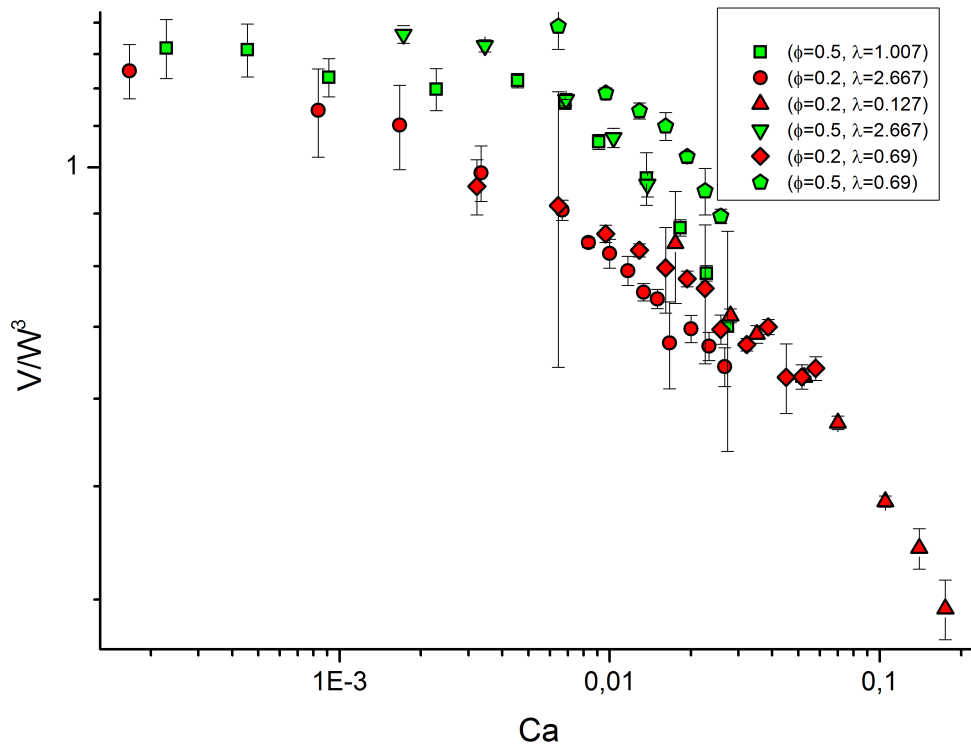


Figura 4.16: Volumi delle gocce di olio in funzione del Ca della fase continua formata da soluzioni contenenti etanolo.

Per alcuni volumi si osserva il cambiamento di regime nella regione di Ca prevista dalla letteratura, ma altre soluzioni hanno permesso acquisizioni per regioni precedenti o successive a quella di cambio regime per problemi di instabilità o bagnabilità. Prendendo per esempio lo stesso grafico per la soluzione a $\lambda = 1.007$ e $\phi = 0.5$ (grafico 4.17), si nota chiaramente il cambio di regime: nello squeezing, inoltre, il fit presenta una pendenza pari a (-0.02 ± 0.01) per cui, entro l'errore, corrisponde al valore previsto dalle simulazioni prima del cambio di regime, cioè -0.01 .

Quando detto finora vale anche per i fluidi non newtoniani, con le dovute eccezioni: innanzi tutto, per un fluido non newtoniano non presenta una viscosità costante e non essendo stato possibile, in questa sede, misurare rigorosamente l'andamento di μ in funzione della velocità, non è stato neanche possibile definire precisamente il Ca , per cui le varie grandezze in gioco sono state graficate in funzione del flusso della fase continua non newtoniana. Essendo densità e tensione superficiale utili solo nel calcolo del Ca , non è stato necessario calcolarli. Come fase continua, dunque, è stata utilizzata la soluzione con lo xanthan, con cui si è potuto raggiungere flussi molto più elevati di quelli newtoniani per cui si vedono molto chiaramente le transizioni. Nei grafici 4.18, 4.19 e 4.20 sono mostrati rispettivamente lunghezze, volumi e periodi delle gocce. Si nota chiaramente la transizione di regime nel volume e nelle lunghezze e la legge di potenza del periodo.

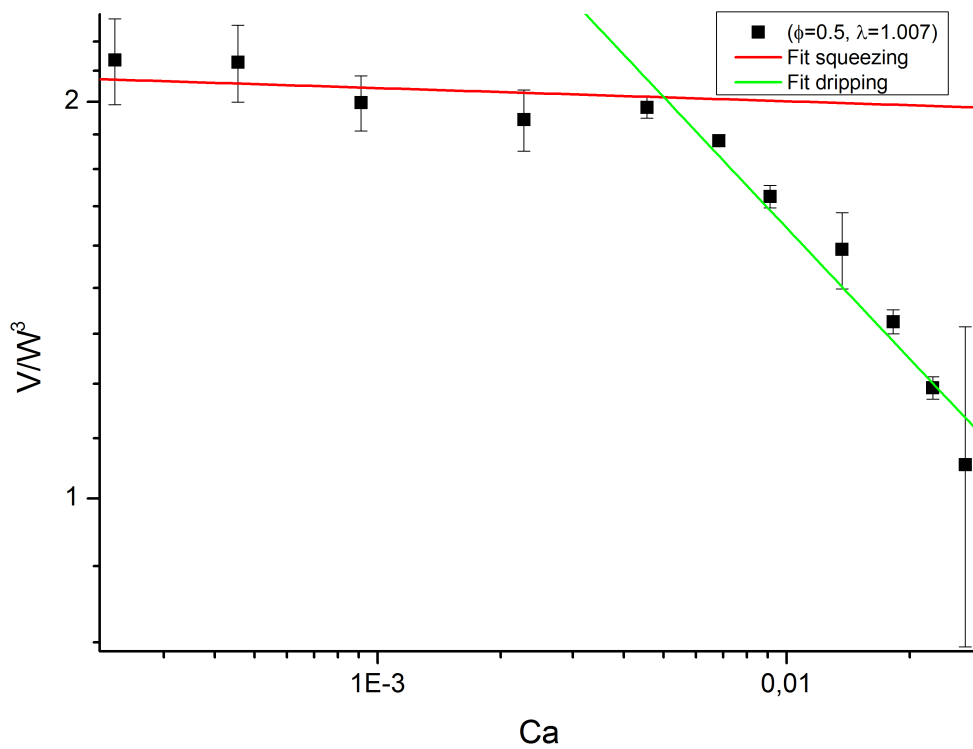


Figura 4.17: Volume delle gocce in funzione del Ca della soluzione a $\lambda = 1.007$ e $\phi = 0.5$.

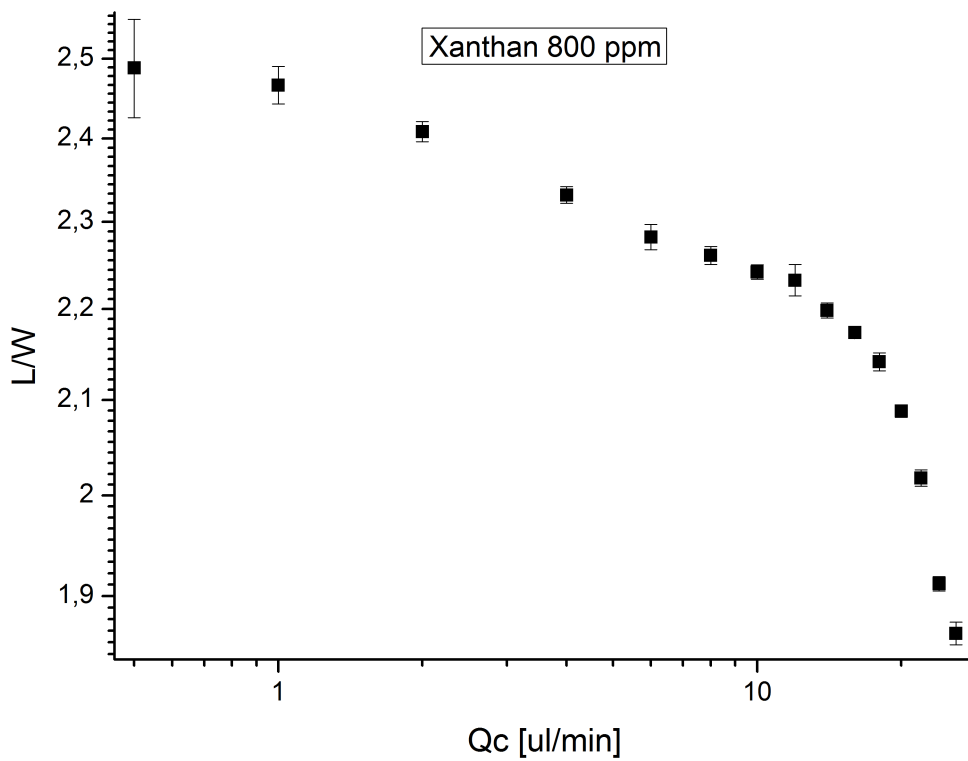


Figura 4.18: Lunghezza delle gocce in funzione del flusso della fase continua costituita da una soluzione acquosa di xanthan a 800 ppm.

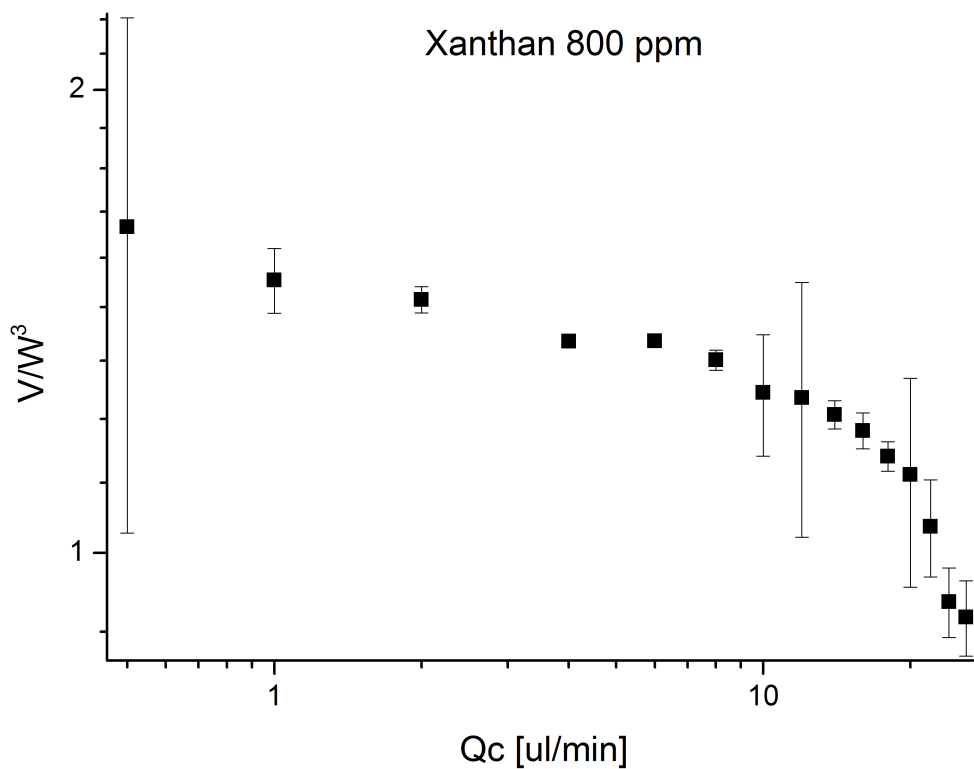


Figura 4.19: Volume delle gocce in funzione del flusso della fase continua costituita da una soluzione acquosa di xanthan a 800 ppm.

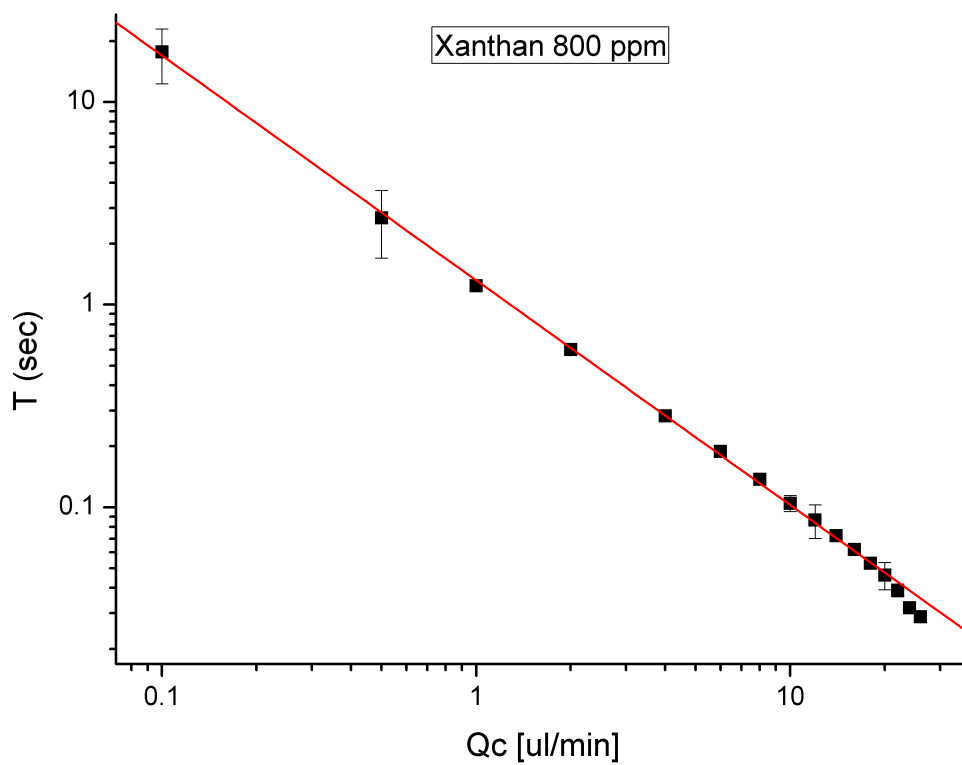


Figura 4.20: Periodo delle gocce in funzione del flusso della fase continua costituita da una soluzione acquosa di xanthan a 800 ppm.

4.2 Errori sistematici

Tutto l'esperimento si è svolto in regime laminare, dunque fenomeni inerziali dovrebbero essere assenti. In realtà si è osservato che all'arrestarsi delle pompe di flusso, per alcuni minuti entrambe le fasi hanno continuato a scorrere, nonostante non fosse in alcun modo fornito nessun tipo di energia: ciò è dovuto al fatto che, per portare il fluido dalle siringhe poste sulle pompe fino al chip posto sul microscopio, sono stati utilizzati dei tubi capillari in plastica che, una volta azionati i sistemi di flussaggio, hanno assorbito energia elastica per poi restituirla lentamente all'arrestarsi delle pompe. Questa ipotesi è confermata dal fatto che, in esperimenti analoghi con apparati composti da capillari rigidi, una volta arrestato il sistema è stata immediatamente osservata una situazione di riposo in tutto il chip: per diminuire tale errore, si è allora deciso di porre le pompe il più vicino possibile al microscopio utilizzando capillari con la minima lunghezza necessaria. Una trascurabile elasticità a lungo termine è osservata anche nel chip di PDMS, in quanto in esso è presente il fenomeno di *swelling*, ossia di assorbimento, specialmente dell'etanolo.

Per misurare viscosità e tensioni superficiali sono stati utilizzati rispettivamente un viscosimetro di Ubbelohde e la pendant drop. Per il viscosimetro è possibile che siano stati introdotti errori dovuti ad un'errata lettura del passaggio del menisco di liquido sulle tacchette, forse causato dalla rifrazione prodotta dal contenitore d'acqua, in cui era immerso il viscosimetro, che fungeva da bagno termico. Riguardo la pendant drop, ammettendo che in tutti i passaggi della taratura ottica del sistema non siano stati introdotti grandi errori, il programma che doveva tracciare il bordo della goccia ha avuto qualche difficoltà a causa delle sfumature nel contrasto apparse nell'immagine; è stato osservato inoltre che nella formula di interpolazione, bilanciando il parametro c con il parametro di curvatura, è possibile cambiarne di molto i valori rimanendo comunque vicini ai punti del contorno. Riguardo all'algoritmo di Runge-Kutta, invece, si è notato che era necessario essere abbastanza precisi nell'impostare i parametri iniziali, in quanto il programma qualche volta restituiva minimi locali dell'errore, ma non quello assoluto: questa incertezza, legata a quella sui due parametri, può aver introdotto un errore sistematico nel calcolo di γ che influenzi il calcolo del Ca . Per quando riguarda la dipendenza dai parametri dalla temperatura, si è cercato di mantenere la temperatura del laboratorio costantemente a $25^\circ C$.

Per flussi molto alti, la velocità delle gocce era molto elevata e alcune volte il programma è riuscito ad acquisire meno di tre frame su cui mediare i valori studiati, per cui la goccia in esame è stata scartata: se il programma riesce invece ad analizzare la goccia successiva, esso registra un periodo doppio tra il passaggio delle gocce, avendone saltato una. Anzi, per velocità ancora più elevate, si è notato che il programma ha saltato l'analisi anche di due o più gocce successive, registrando così un periodo multiplo di quello reale. Plottando allora il periodo in funzione del tempo di acquisizione, per ogni singolo flusso, si è osservato che i dati si distribuivano principalmente su una retta ad ordinata costante più bassa e a volte su rette costanti ad ordinate multiple della prima: quindi è stato possibile eliminare completamente questo errore semplicemente eliminando i dati con tali periodo falsati.

I trattamenti sul chip in PDMS sono stati effettuati per renderlo il più idrofilico possibile, ma dopo un lungo utilizzo la fase dispersa tende ad aderire alle pareti, creando una linea di contatto con il canale e cambiando completamente il meccanismo di distacco della goccia: nella figura 4.21 è mostrato il profilo deformato della superficie tra le due fasi. Il problema si può facilmente individuare osservando la mancanza di un bordo nero sul bordo della goccia che indica l'adesione dell'olio sulle pareti, ma è difficilmente eliminabile, a meno di aspettare di ripristinare il corretto funzionamento del chip; è facile intuire che quest'aspetto si presenta maggiormente all'aumentare dei flussi e all'aumentare del loro rapporto. A flussi alti dunque è stato necessario sacrificarne la stabilità per guadagnare una buona bagnabilità delle pareti:

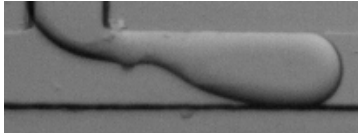


Figura 4.21: Problema di bagnabilità nel chip.

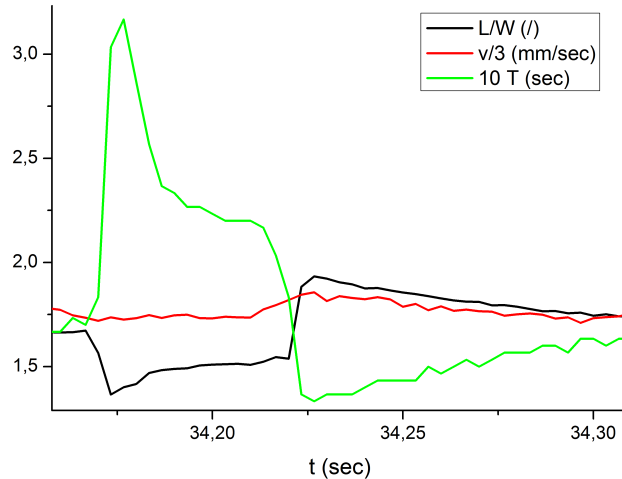


Figura 4.22: Andamento della lunghezza, velocità e periodo in funzione del tempo durante un'instabilità.

una volta impostati i nuovi flussi, si sono iniziati ad acquisire dati non appena si vedeva che il sistema stava per perdere bagnabilità, nonostante i flussi non si fossero stabilizzati pienamente. Graficando comunque il periodo in funzione del tempo di acquisizione si è osservato che, all'aumentare del tempo, il periodo continuava lentamente a salire, ad indicare che non si era ancora raggiunta la stabilità: si è deciso allora di prendere come dati corretti solo gli ultimi registrati e fornire, dopo la loro analisi, un errore fittizio più grande di quello statistico. Per aumentare leggermente la bagnabilità del sistema, è stato inoltre aggiunto etanolo alle soluzioni, creando così soluzioni ternarie più aderenti al canale.

Per flussi estremamente bassi, è stato notato che il sistema presenta grosse instabilità, soprattutto per quanto riguarda le lunghezze e i periodi delle gocce. Molto probabilmente la causa può essere una combinazione di due fattori: l'elasticità dei tubi capillari e il fatto che si usa la pompa in prossimità del suo corretto intervallo di funzionamento. Sperimentalmente è stato anche osservato che l'introduzione dell'etanolo aggiunge ulteriore instabilità al sistema, probabilmente per l'effetto di *swelling*: è quindi necessario cercare una corretta concentrazione di etanolo, tra il 15% e il 20% per bilanciare bagnabilità e stabilità. A volte l'instabilità del sistema è così elevata che il flusso della fase discreta sembra fermarsi, accumulare energia ed essere spinto rapidamente fuori per poi tornare alla regolarità: l'andamento delle variabili in funzione del tempo durante tale instabilità è mostrata in figura 4.22.

Conclusioni

In questa tesi si è studiato la formazione di gocce in un dispositivo microfluidico formato da una giunzione a T. Il dispositivo è stato costruito in PDMS con tecniche di soft-litografia e, poichè il PDMS è idrofobo, le pareti del canale sono state funzionalizzate facendo fluire PVP, che le rende idrofile. Mediante la letteratura e dispositivi come la pendant drop e il viscosimetro di Ubbelohde, sono state caratterizzate le soluzioni utilizzate. Sono quindi state prodotte gocce di olio in soluzioni acquose di glicerolo ed etanolo con viscosità diverse e soluzioni non newtoniane con lo xanthan. Dunque è stato osservato il cambio di regime nella regione prevista dalla teoria, sia per le soluzioni newtoniane che per quelle non newtoniane. Utilizzando poi queste soluzioni come fase continua e olio di lino come fase discreta, sono state misurate le lunghezze delle gocce prodotte. Il cambio di pendenza tra squeezing e dripping è stato rispettato e inoltre è stata ottenuta una pendenza in squeezing, nel grafico bilogarithmico, pari a -0.01 entro l'errore, in conformità a quanto previsto dalla teoria. Per quanto riguarda le soluzioni non newtoniane, non è possibile definire un Ca , ma si osserva lo stesso una netta transizione tra i regimi: anzi, con lo xanthan questa è stata osservata meglio poichè ci si è potuti spingere fino a flussi più alti delle soluzioni newtoniane. L'aggiunta dell'etanolo nelle soluzioni riduce il problema della difficile bagnabilità del canale ad alti flussi, ma aumenta l'instabilità del sistema a bassi flussi: difatti si osserva che gli errori minimi si presentano per flussi intermedi. In prospettiva, per estendere le misure anche a flussi elevati è necessario sviluppare una tecnica di fabbricazione che garantisca l'idrofilicità dei canali. La ricerca di un metodo di costruzione del chip che renda molto idrofilico il canale. Sono in programma dei chip in PDMS attivati con raggi UV e subito dopo riempiti con acqua, che sembrano avere angoli di contatto bassi con la fase acquosa.

Appendice A

Funzioni del programma

Le funzioni non ovvie del programma di acquisizione che sono state utilizzate sono:

- Inframe Counter

Il programma dedica i primi due pixel a sedici bit in alto a sinistra dell'immagine per identificare temporalmente il frame incrementando di un'unità il bit meno significativo.

- Analizza

Permette al programma di analizzare runtime ogni singolo frame.

- Send

Invia le immagini acquisite dalla camera ad una finestra del programma, permettendo così di vedere in tempo reale il comportamento del sistema.

- Start Grab

Permette al programma di analizzare l'area selezionata.

- NB Buffer

Determina il numero di frame tenuti in memoria prima di essere sovrascritti dai successivi: per mantenere in modo efficiente un'acquisizione a 300fps , il valore è stato impostato a 1000.

- Stop

Ferma l'analisi dei contrasti.

- Last Pic

Consente al programma di acquisire runtime l'ultimo frame acquisito dalla camera.

- Show/Display

Mostra il frame acquisito.

- Play

Permette di visualizzare gli ultimi mille frame in memoria.

- Sinc Manual

Sincronizza la finestra di analisi dei contrasti con l'immagine mostrata.

- Bordo

Per calcolare correttamente la lunghezza della goccia, indica al programma quanti pixel lasciar passare prima di calcolare il bordo, evitando così problemi dovuti allo spessore di quest'ultimo.

- Lunghezza max/Lunghezza min

Indica al programma una lunghezza minima e massima della goccia, in caso di problemi di acquisizione.

- **Contrasto**
Indica la soglia della differenza di contrasti con cui accendere il pixel: se è negativo, lo accende solo se è diventato più scuro, altrimenti viceversa.
- **Delta**
Imposta l'intervallo in frame su cui calcolare la differenza di contrasto.
- **Dispersed fase**
Indica il flusso della fase dispersa.
- **Continuous fase**
Indica il flusso della fase continua.
- **File**
Imposta il file di testo su cui salvare le misure.
- **Salvafile**
Salva le misure nella forma *Flusso fase dispersa, Flusso fase continua, Numero frame, Lunghezza, Velocità, Periodo*, dove i due flussi sono indicati in $\mu l/mn$, il numero del frame è quello registrato dall'*inframe Counter*, mentre la lunghezza della goccia, la sua velocità e il periodo tra due gocce sono quelli ottenuti dal programma mediando sui frame di acquisizione.

Inoltre nel programma sono presenti vari indicatori:

- **Samples**
Indica il numero di frame su cui la finestra di analisi contrasto riesce a calcolare la lunghezza della goccia, prima che ne compaia un'altra: servono minimo tre frame della stessa goccia per far sì che il programma la riconosca.
- **Salvati**
Indica il numero di misure salvate su file.
- **Lunghezza**
Indica e grafica la lunghezza media di ogni goccia in pixel in funzione del numero del frame in cui la goccia smette di essere acquisita.
- **Velocità**
Indica e grafica la velocità media di ogni goccia in pixel su frame in funzione del numero del frame in cui la goccia smette di essere acquisita.
- **Periodo**
Indica e grafica il periodo di ogni goccia in frame in funzione del numero del frame in cui la goccia smette di essere acquisita.
- **Posizione**
Indica la posizione del bordo anteriore della goccia in funzione del numero del frame in cui la goccia smette di essere acquisita.

Bibliografia

- [1] M. De Menech, P. Grastekci, 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.
- [2] T. Fu, Youguang Ma, D. Funfschilling, C. Zhu, and H. Z. Li. Squeezing- to-dripping transition for bubble formation in a microfluidic T-junction. *Chemical engineering Science*, 65:3739–3748, 2010.
- [3] A. Gupta and R. Kumar. Flow regime transition at high capillary numbers in a microfluidic T-junction: Viscosity contrast and geometry effect. *Physics of Fluids*, 22:122001, 2010.
- [4] Christopher G. F. and Anna S. L. Microfluidic methods for generating continuous droplet streams. *Journal of Physics D*, 40:R319–R336, 2007.
- [5] Tesser F. Production of monodispersed droplets in a T-junction device. - Tesi magistrale, Dip. di Fisica Galileo Galilei - Università degli Studi di Padova, 2012.
- [6] E. Chiarello, L. Derzsi, M. Pierno, G. Mistura, E. Piccin. Generation of oil droplets in a non-Newtonian liquid using a microfluidic T-junction. *Academic Editor*, 2072-666X, 2015.
- [7] P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Formation of droplets and bubbles in a microfluidics T-junction - scaling and mechanism of break-up. *Lab on a Chip*, 6:437–446, 2006.