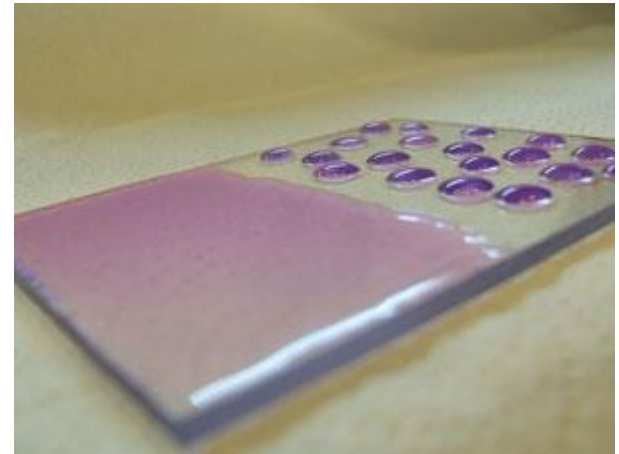
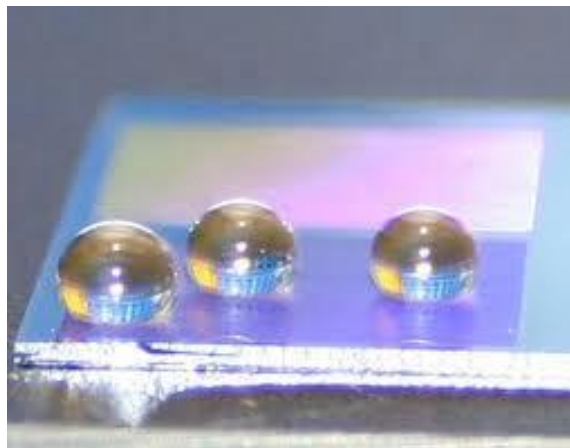


FORZE DI INTERAZIONE TRA PARTICELLE E SUPERFICI

Seminario per il corso integrato di Bioelettronica
A.A. 2015/2016
Silvia Conti, PhD Student

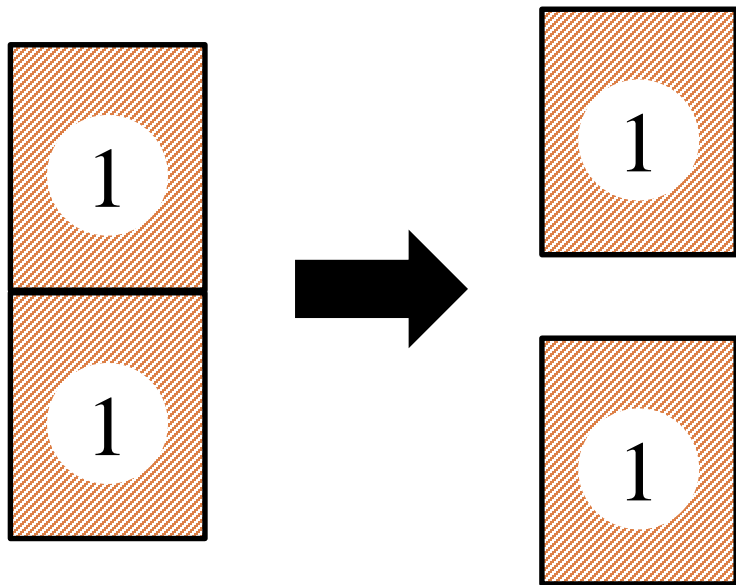


SOMMARIO

- Interazioni tra corpi: definizioni generali
- Interazioni tra particelle e superfici
 - Equazione di Young
 - Angolo di contatto
- Modifica delle energie superficiali
 - Inkjet printing come tecnica di patterning di superfici
 - Esempi
- Applicazioni alla bioingegneria
 - Bio-printing

ENERGIA DI COESIONE

- Ipotesi: corpi nel vuoto \rightarrow energie attrattive



- **Energia di coesione:**

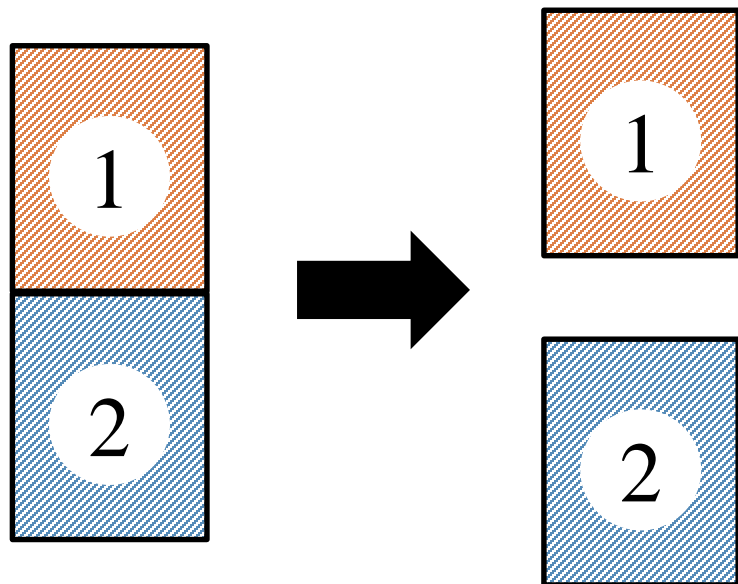
lavoro compiuto per separare aree unitarie ($A = 1$) di un mezzo dal contatto all'infinito

- $W_{11} \text{ [J/m}^2\text{]} > 0$

- Indica attrazione tra corpi formati da molecole di tipo uguale

ENERGIA DI ADESIONE

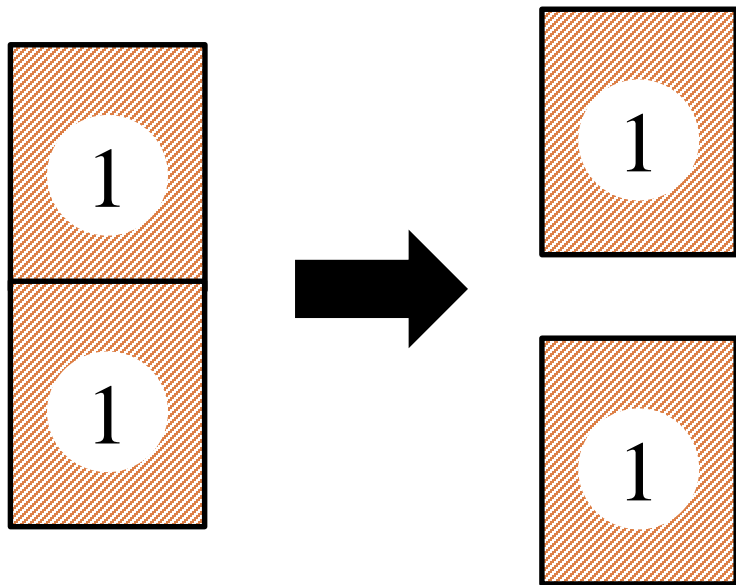
- Ipotesi: corpi nel vuoto \rightarrow energie attrattive



- **Energia di adesione:**
lavoro compiuto per separare aree unitarie ($A = 1$) di due mezzi immiscibili diversi 1 e 2 dal contatto all'infinito
- $W_{12} \text{ [J/m}^2\text{]} > 0$
- Indica attrazione tra corpi costituiti da molecole di tipo diverso

ENERGIA SUPERFICIALE

- Ipotesi: corpi nel vuoto \rightarrow energie attrattive



- **Energia superficiale:**

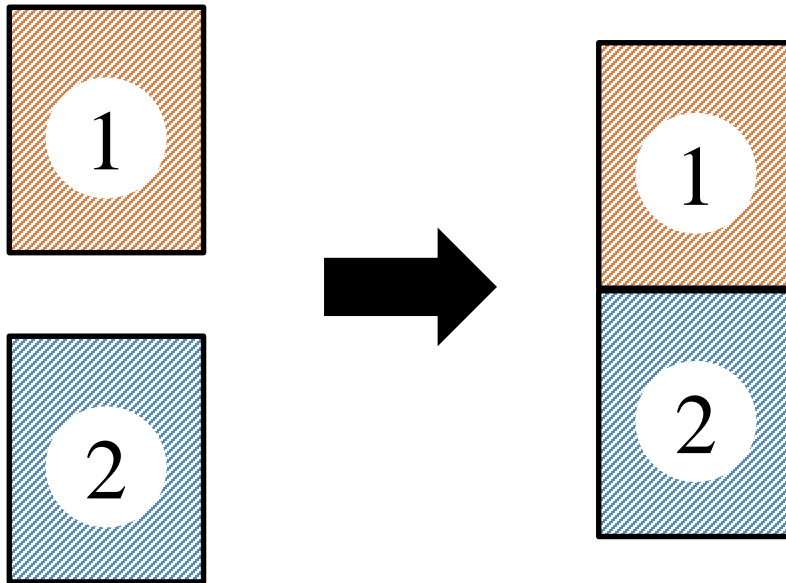
variazione di energia di un mezzo quando la sua superficie aumenta di un valore unitario

- Equivale a separare due mezze unità di un corpo

- $\gamma_1 = \frac{1}{2}W_{11} \text{ [J/m}^2\text{]} > 0$

ENERGIA INTERFACCIALE

- Ipotesi: corpi nel vuoto \rightarrow energie attrattive



- **Energia interfacciale:**

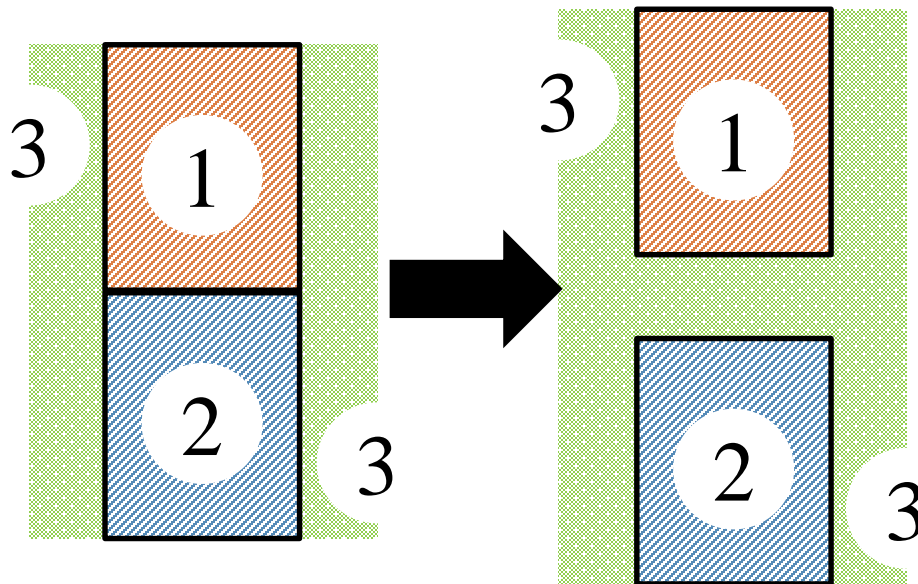
bilancio energetico in seguito all'aumento dell'area di interfaccia tra due mezzi non mescolabili di una unità

- Prima vengono create le superfici di mezza area unitaria 1 e 2, poi vengono messe in contatto

- $$\begin{aligned} \gamma_{12} &= \frac{1}{2}W_{11} + \frac{1}{2}W_{22} - W_{12} = \\ &= \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12} \end{aligned}$$

ENERGIA DI ADESIONE IN UN TERZO MEZZO

- Ipotesi: corpi in un terzo mezzo \rightarrow energie attrattive o repulsive



- **Energia di adesione in un terzo mezzo**

lavoro compiuto per separare aree unitarie ($A = 1$) di due mezzi diversi 1 e 2 all'interno del mezzo 3 dal contatto all'infinito

- 1, 2, 3 non mescolabili

Bilancio energetico

$$\begin{aligned} W_{132} &= W_{12} + W_{33} - W_{13} - W_{23} = \\ &= (\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}) + 2\gamma_3 - (\gamma_1 + \gamma_3 - \gamma_{13}) - (\gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_{23}) = \gamma_{13} + \gamma_{23} - \gamma_{12} \end{aligned}$$

$W_{132} > 0 \rightarrow$ attrazione tra 1 e 2 nel mezzo 3

$W_{132} < 0 \rightarrow$ repulsione tra 1 e 2 nel mezzo 3

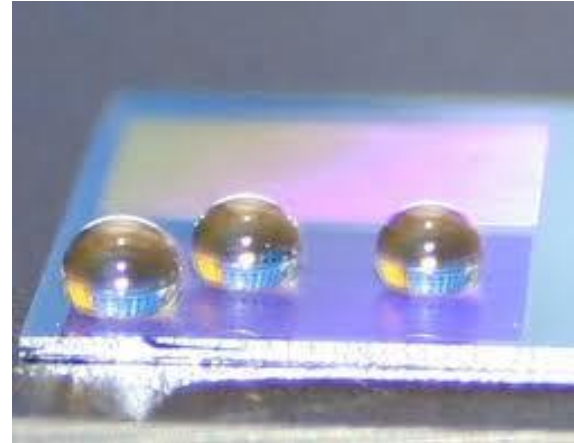
SOMMARIO

- Interazioni tra corpi: definizioni generali
- Interazioni tra particelle e superfici
 - Equazione di Young
 - Angolo di contatto
- Modifica delle energie superficiali
 - Inkjet printing come tecnica di patterning di superfici
 - Esempi
- Applicazioni alla bioingegneria
 - Bio-printing

CASO REALE: SOLIDO, LIQUIDO, GAS

- Caso pratico:

- 1 → Liquido (L)
- 2 → Solido (S)
- 3 → Gas (G)



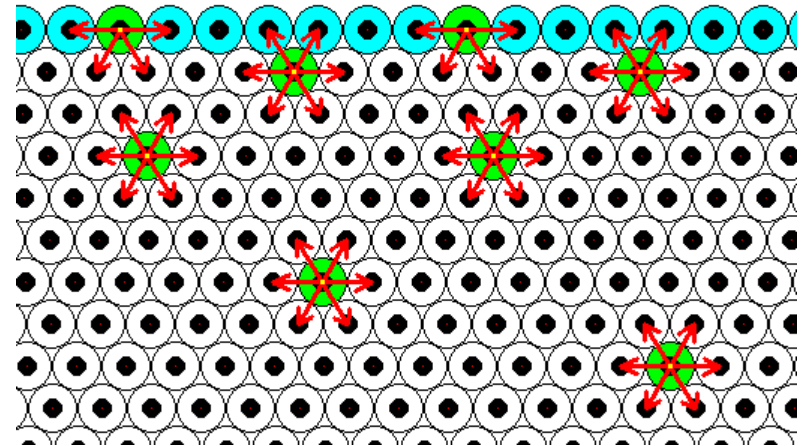
- $W_{SGL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL}$

- In questo caso si parla di energie di interazione tra particelle liquide e superfici solide immerse in un gas

ENERGIA SUPERFICIALE

Per le molecole è energeticamente favorevole essere circondate da altre molecole. Infatti, si attraggono reciprocamente mediante diverse forze attrattive senza le quali non si avrebbero le fasi condensate (es. forze di Van der Waals, legami idrogeno)

In superficie le molecole sono circondate solo parzialmente da altre molecole: il numero di molecole adiacenti è minore che nella zona di bulk



Per portare una molecola dal bulk alla superficie è necessario compiere lavoro



L'energia di superficie rappresenta l'energia necessaria per la rottura dei legami intermolecolari che permette la formazione della superficie stessa

ENERGIA SUPERFICIALE – FASE LIQUIDA

Per un liquido **tensione superficiale** ed energia di superficie coincidono.

Consideriamo un film liquido all'interno di una cornice con un lato mobile

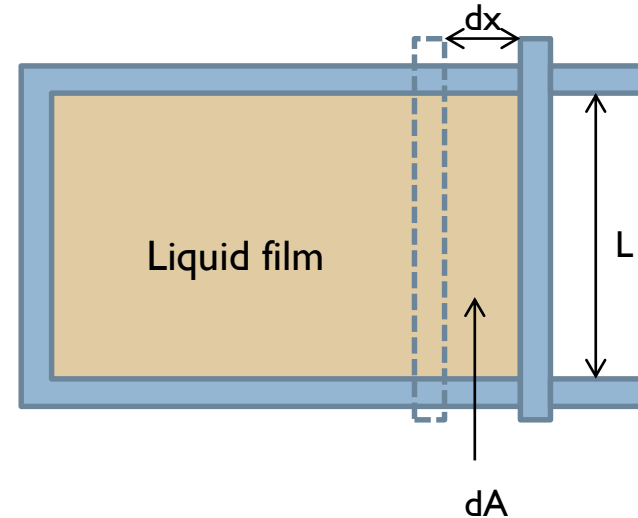
Se si vuole aumentare l'area superficiale, muovendo, ad esempio, il lato mobile verso destra di una distanza dx , sarà necessario compiere un certo lavoro $dW \rightarrow$ questo lavoro sarà proporzionale all'aumento dell'area superficiale dA tramite una costante di proporzionalità definita **tensione superficiale** γ :

$$dW = \gamma \cdot dA$$

La **tensione superficiale** può essere definita anche in relazione alla forza necessaria, per unità di lunghezza, per mantenere fisso il lato mobile della cornice :

$$dW = F \cdot dx = \gamma \cdot dA = \gamma \cdot 2L \cdot dx$$

$$F = \frac{dW}{dx} = \gamma 2L$$



ENERGIA SUPERFICIALE – FASE LIQUIDA

Per un liquido **tensione superficiale** ed energia di superficie coincidono.

Consideriamo un film liquido all'interno di una cornice con un lato mobile

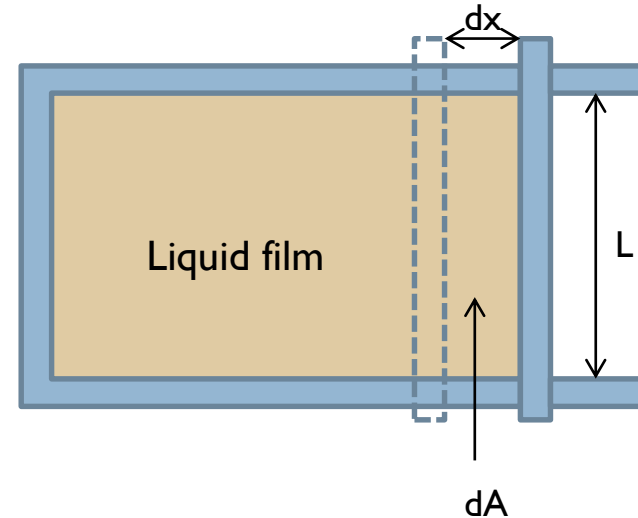
Se si vuole aumentare l'area superficiale, muovendo, ad esempio, il lato mobile verso destra di una distanza dx , sarà necessario compiere un certo lavoro $dW \rightarrow$ questo lavoro sarà proporzionale all'aumento dell'area superficiale dA tramite una costante di proporzionalità definita **tensione superficiale** γ :

$$dW = \gamma \cdot dA$$

La **tensione superficiale** può essere definita anche in relazione alla forza necessaria, per unità di lunghezza, per mantenere fisso il lato mobile della cornice :

$$\gamma = \frac{1 F}{2 L}$$

γ dipende dalla composizione della fase liquida, della fase gassosa, dalle condizioni ambientali (T, P) ma è indipendente dalla geometria del sistema considerato



Tensione superficiale γ di alcuni liquidi a differenti temperature

Sostanza	T	γ [mN/m]	Sostanza	T	γ [mN/m]
H ₂ O	10°C	74,23	Mercurio	25°C	485,48
	25°C	71,99	Benzene	25°C	28,22
	50°C	67,94	Toluene	25°C	27,93
	75°C	63,57	<i>n</i> -ottano	10°C	22,57
	100°C	58,91		25°C	21,14
Etanolo	10°C	23,22		50°C	18,77
	25°C	21,97		75°C	16,39
	50°C	19,89		100°C	14,01
Acetone	25°C	23,96	Argon	90K	11,90

$$\gamma = 1 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} = 1 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = 0.001 \frac{\text{N}}{\text{m}} = 0.001 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

ENERGIA SUPERFICIALE – FASE SOLIDA

Nella fisica dei solidi per energia di superficie si intende **l'energia in eccesso che si ha alla superficie di un solido rispetto al bulk.**

Si definiscono due tipi di superfici per i solidi:

- **Superfici ad alta energia:**

i legami che tengono insieme gli atomi o le molecole sono di tipo *chimico* (covalenti, ionici o metallici); sono necessarie elevate energie per rompere tali legami

La maggior parte dei liquidi polari riesce a bagnare completamente una superficie ad alta energia (es: metalli, vetri, ceramiche)

- **Superfici a bassa energia:**

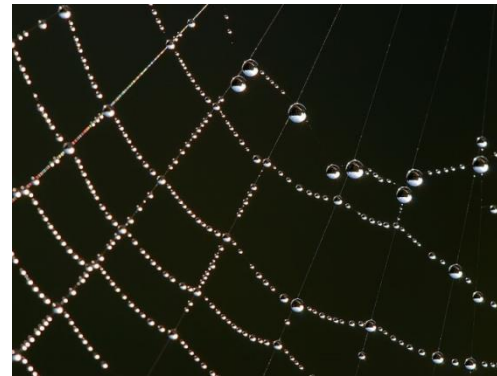
i legami che tengono insieme gli atomi o le molecole sono di tipo *fisico* (legami di Van der Waals e legami idrogeno); sono sufficienti basse energie per rompere tali legami

Tali superfici possono permettere una bagnabilità completa o parziale a seconda del tipo di liquido. (es: solidi molecolari, idrocarburi, ghiaccio)

BAGNABILITÀ

- Abilità di un liquido di mantenere il contatto con una superficie solida, è legata alle interazioni intermolecolari che sono presenti quando fase liquida e fase solida entrano in contatto
- Il grado di bagnabilità è determinato dall'equilibrio tra le energie di adesione e le energie di coesione del liquido stesso

- **Energia di Adesione:**
energia di attrazione tra specie molecolari **diverse**.
Liquido-solido: energia che permette ad una goccia di liquido di ricoprire una superficie solida



- **Energia di Coesione:**
energia di attrazione tra molecole di tipo **uguale**.
Liquido-solido: energia che permette ad una goccia di liquido di evitare il contatto con una superficie solida



ANGOLO DI CONTATTO

Consideriamo un **superficie solida ideale**:
rigida, liscia ed omogenea.

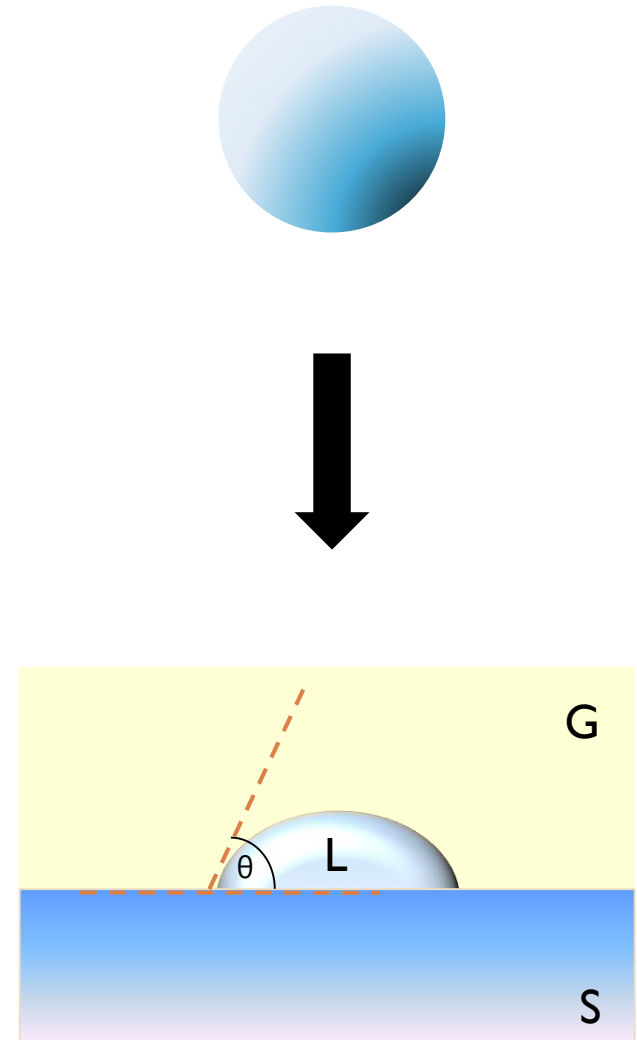
Una goccia di liquido, cadendo su una superficie solida, forma una porzione di sfera racchiusa da due superfici: liquido-solido e liquido-gas

θ = angolo formato dall'incontro dell'interfaccia liquido-gas con l'interfaccia liquido-solido
(o, meno tipicamente, liquido-liquido)

La trattazione teorica dell'angolo di contatto si basa sull'**equilibrio termodinamico** tra **3 fasi**:

- Fase *liquida* della goccia (L)
- Fase *solida* del substrato (S)
- Fase *gassosa* dell'ambiente (G)

L'angolo di contatto viene misurato per determinare la bagnabilità di una superficie
È importante arrivare ad una *valutazione quantitativa* di θ



ANGOLO DI CONTATTO

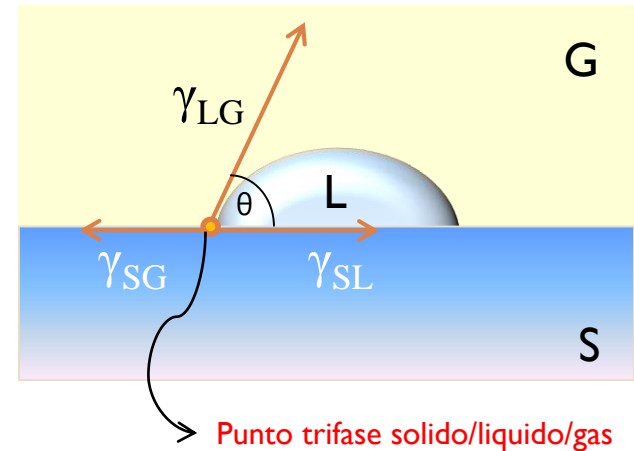
VALUTAZIONE QUANTITATIVA

Esprimiamo la condizione di equilibrio in termini di forza di interazione all'interfaccia:

γ_{SG} : tensione interfacciale solido/gas

γ_{LG} : tensione interfacciale liquido/gas
(tensione superficiale)

γ_{SL} : tensione interfacciale solido/liquido



Condizione di equilibrio: (bilancio delle forze orizzontali agenti sulla goccia)

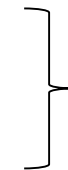
$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta = 0$$

Equazione di Young



$\gamma_{SG} > \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \longrightarrow$ Bagnabilità completa ($\cos \theta > 1$)

$\gamma_{SL} > \gamma_{SG} + \gamma_{LG} \longrightarrow$ Bagnabilità nulla ($\cos \theta < -1$)



Condizioni di non equilibrio
(l'equazione di Young non ammette soluzioni)

EQUAZIONE DI YOUNG - DERIVAZIONE TERMODINAMICA

Si considera la variazione di energia libera di Gibbs dG quando la goccia di liquido si espande di una quantità infinitesimale sulla superficie solida:

- $dG < 0 \rightarrow$ il processo sarà spontaneo
- $dG > 0 \rightarrow$ la goccia si contrarrà
- $dG = 0 \rightarrow$ condizione di equilibrio

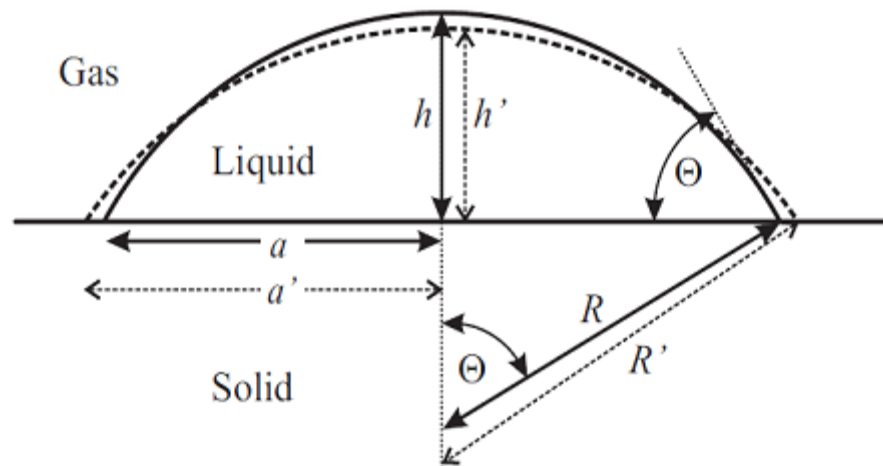
Durante l'espansione:

il raggio della zona di contatto tra le tre fasi passa da un valore a ad un valore $a' = a + da$



considerando il volume costante,

l'altezza della calotta sferica passa da un valore h ad un valore $h' = h + dh$ (con $dh < 0$)



EQUAZIONE DI YOUNG - DERIVAZIONE TERMODINAMICA

1. La goccia si espande: la superficie solida libera diventa interfaccia liquido-solido:

$$dA_{SL} = 2\pi a da$$

$$dG_{SL} = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})dA_{SL}$$

2. Un piccolo cambiamento nel raggio di contatto a provoca un cambiamento nell'area della superficie liquida (considerando θ costante):

$$dA_L = \frac{\partial A_L}{\partial a} da + \frac{\partial A_L}{\partial h} dh = 2\pi a da + 2\pi h dh$$

3. Calcolo dV

$$dV = \frac{\partial V}{\partial a} da + \frac{\partial V}{\partial h} dh = \frac{\pi}{6} (6ah da + 3a^2 dh + 3h^2 dh)$$

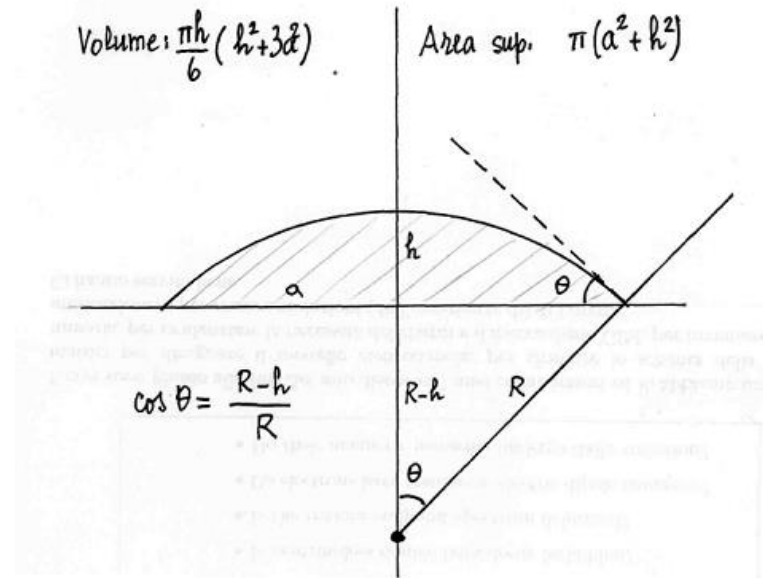
4. Assumendo il volume costante, quindi $dV=0$:

$$\pi ah da = -\frac{\pi}{2} a^2 dh + \frac{\pi}{2} h^2 dh \quad \frac{dh}{da} = -2 \frac{ah}{a^2 + h^2}$$

5. Dal teorema di Pitagora:

$$R^2 = a^2 + (R - h)^2 \quad a^2 = 2Rh - h^2$$

6. Sostituendo in dh/da :
- $$\frac{dh}{da} = -2 \frac{ah}{a^2 + h^2} = -\frac{a}{R}$$



7. L'area del liquido diventa:

$$dA_L = [2\pi a da + 2\pi h dh] * \frac{da}{da} = \dots = 2\pi a \left(\frac{R-h}{R} \right) da = 2\pi a \cos \theta da$$

8. Considerando ora la variazione dell'Energia libera di Gibbs:

$$dG = dG_L + dG_{SL} = \gamma_{LS} dA_L + (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) dA_{SL}$$

$$dG = 2\pi a \cos \theta da \gamma_{LS} + 2\pi a da (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})$$

9. All'equilibrio, l'energia libera del sistema deve essere minima → la sua derivata deve essere uguale a 0 :

$$\frac{dG}{da} = 2\pi a \cos \theta \gamma_{LS} + 2\pi a (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) = 0$$

Si ottiene così l'EQUAZIONE DI YOUNG

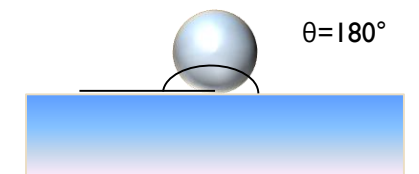
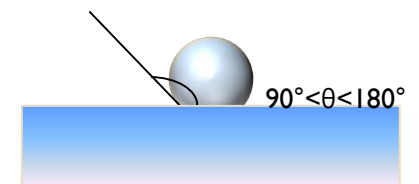
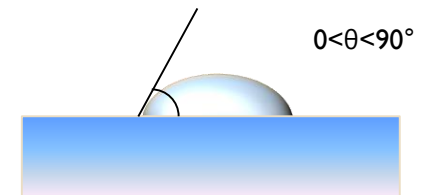
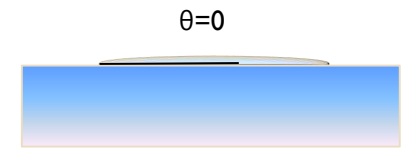
$$\gamma_{LS} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

Miglioramenti del modello: equazioni di Cassie-Baxter e di Wenzel

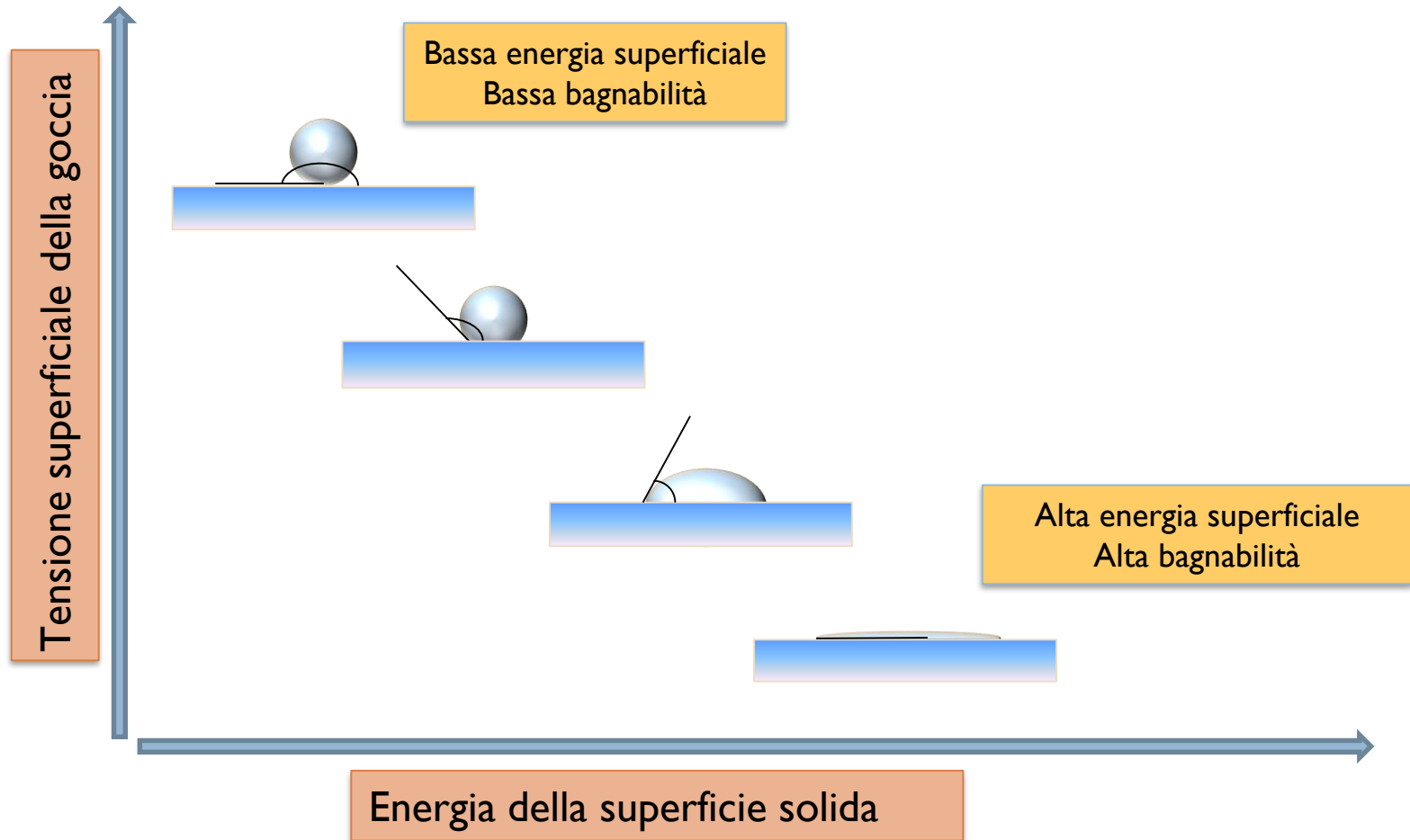
ANGOLO DI CONTATTO – BAGNABILITÀ

FORZE DI ADESIONE/COESIONE

Angolo di contatto	Grado di bagnabilità	Forza di:	
		Adesione	Coesione
$\theta=0$	Perfetta	Molto Forte	Molto Debole
$0<\theta<90^\circ$	Alta	Forte Debole	Forte Debole
$90^\circ<\theta<180^\circ$	Bassa	Debole	Forte
$\theta=180^\circ$	Nulla	Molto Debole	Molto Forte



ANGOLO DI CONTATTO - ENERGIA DI SUPERFICIE TENSIONE SUPERFICIALE - BAGNABILITÀ



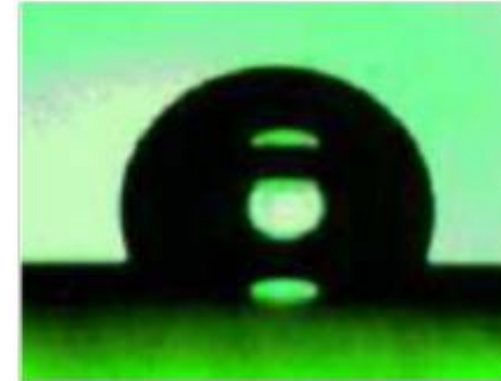
ANGOLO DI CONTATTO – METODO DI MISURA

Metodo della **goccia sessile**

Il metodo più comunemente utilizzato per misurare l'angolo di contatto è l'osservazione di una goccia sessile al microscopio



Permette di determinare le caratteristiche di bagnabilità di una zona localizzata della superficie di un solido



Una sorgente luminosa viene posizionata dietro la goccia che appare quindi scura

L'angolo di contatto può essere determinato:

- direttamente con un goniometro
- l'immagine può essere salvata e i dati, successivamente, fittati utilizzando l'equazione di Laplace

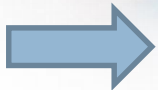
Lo stesso procedimento può essere adottato per misurare la tensione superficiale del liquido

SOMMARIO

- Interazioni tra corpi: definizioni generali
- Interazioni tra particelle e superfici
 - Equazione di Young
 - Angolo di contatto
- Modifica delle energie superficiali
 - Inkjet printing come tecnica di patterning di superfici
 - Esempi
- Applicazioni alla bioingegneria
 - Bio-printing

INKJET PRINTING

- **Tecnica di stampa digitale**
 - quello che vuoi, dove vuoi, quando vuoi
 - fabbricazione ad elevata precisione, alta velocità e basso costo
- **Processo additivo**
 - elevata efficienza di materiali, bassi scarti di produzione
 - possibilità di stampare più inchiostri in parallelo
 - non necessita dell'utilizzo di maschere
- **Processo diretto di tipo *non-contact***
 - condizioni ambientali (temperatura e pressione ambiente)
 - larga scala su substrati flessibili
 - single-step



Possibilità di produrre dispositivi caratterizzati da:

- flessibilità, trasparenza
- conformabilità, portabilità

INKJET PRINTING – DROP-ON-DEMAND (DoD)

L'eiezione della goccia avviene solo quando al trasduttore viene applicato un determinato potenziale:

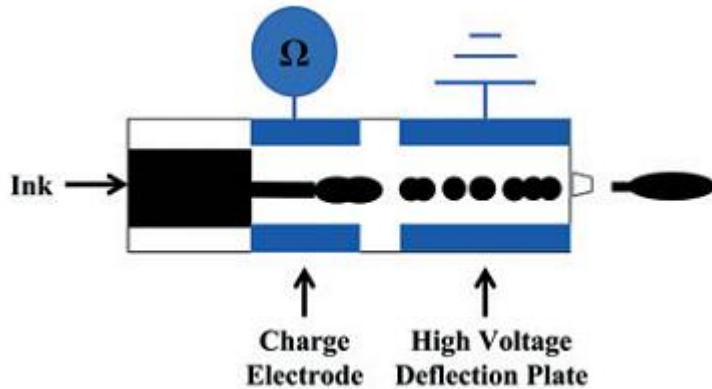
- tutte le gocce vengono depositate direttamente sul substrato andando a formare il pattern impostato
- non è necessario un sistema di ricircolazione dell'inchiostro → minor rischio di contaminazione



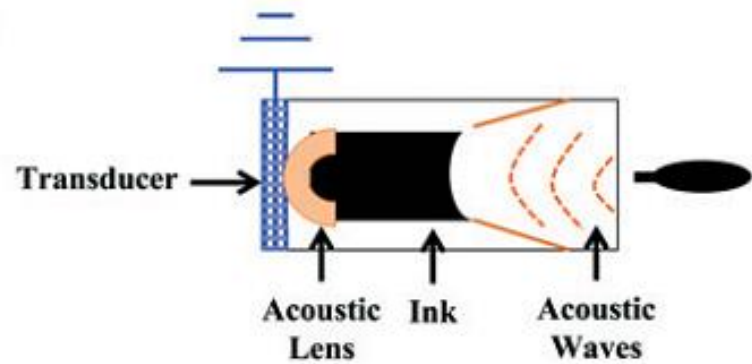
Nei sistemi DoD il diametro della goccia è approssimativamente uguale a quello dell'ugello (tipicamente 20-100 μ m)

INKJET PRINTING – PRINTING HEADS

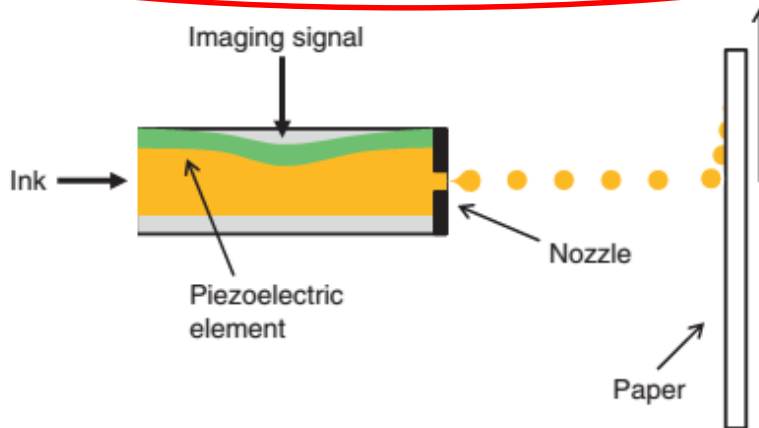
ELECTROSTATIC INK-JET PRINTING



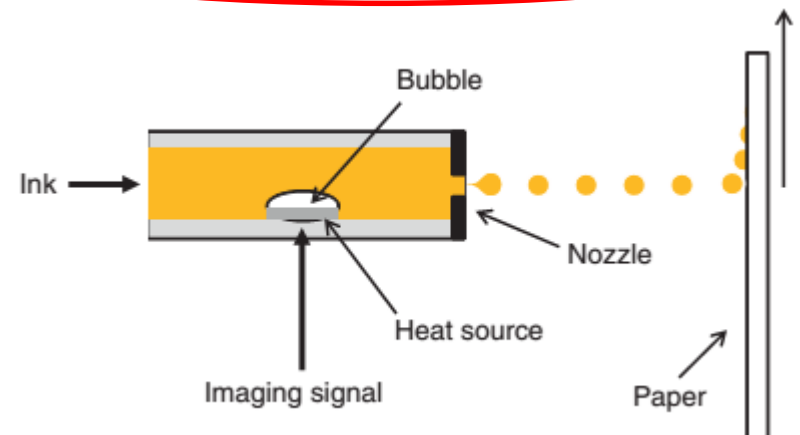
ACOUSTIC INK-JET PRINTING



PIEZOELECTRIC INK-JET PRINTING



THERMAL INK-JET PRINTING



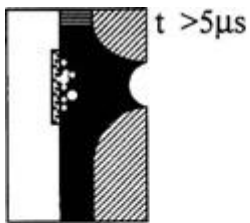
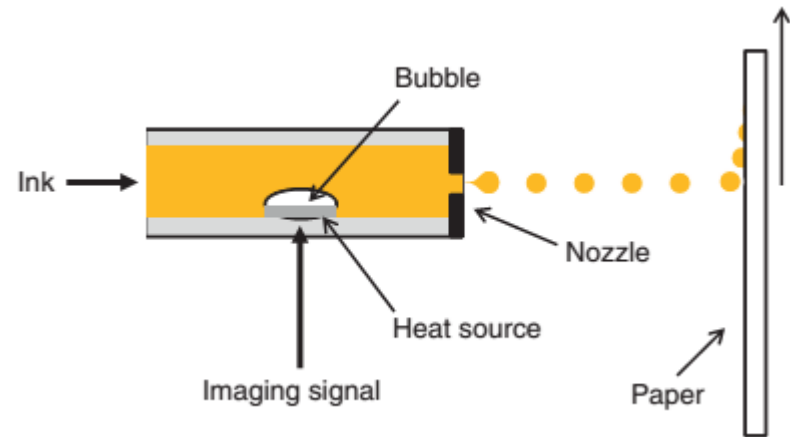
Ballarin, B.; Fraleoni-Morgera, A.; Frascaro, D.; Marazzita, S.; Piana C.; Setti L., *Synth. Met.*, **2004**, *146*, 201–205

Perelaer, J.; Schubert, U.S.; *Polymer Science: a comprehensive reference*, **2012**, *8*, 147-175

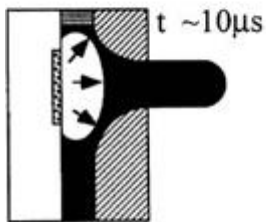
Parashkov, R.; Becker, E.; Riedl, T.; Johannes, H. H.; Kowalsky W.; *Proc. IEEE*, **2005**, *93*, 1321–1329

THERMAL INK-JET PRINTING

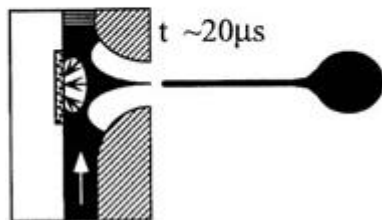
- Temperatura di processo 200-300°C
- Viscosità dell'inchiostro 1-1.5 cP
- Velocità di eiezione : 10 μ s
- Volume della goccia: 150-200 pL



1. Una corrente passa attraverso il trasduttore (resistenza)
2. La temperatura della resistenza si alza (Effetto Joule)
3. La temperatura dell'inchiostro si alza

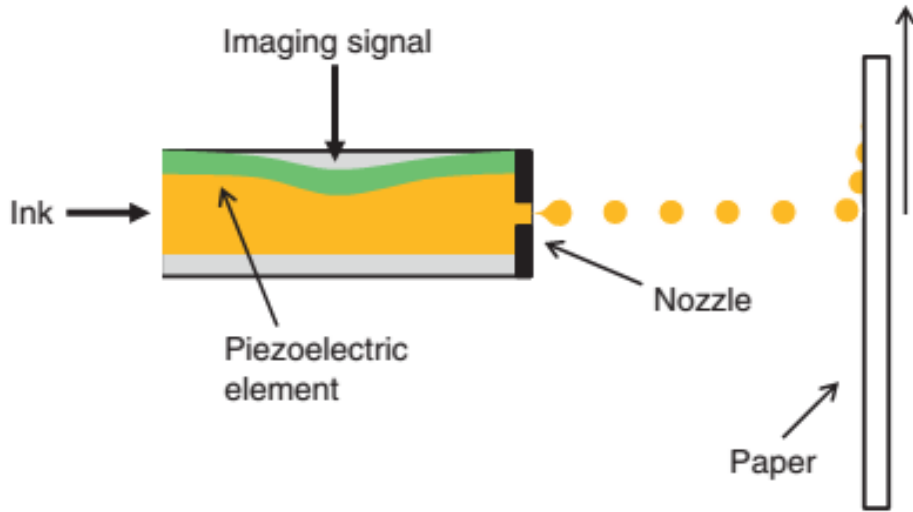


4. Si crea una bolla di vapore
5. Aumenta la pressione all'interno della camera
6. L'inchiostro viene spinto attraverso l'ugello



7. La corrente viene interrotta
8. La bolla esplode e la pressione si abbassa (la camera si ri-riempe)
9. L'inchiostro viene espulso dall'ugello e si forma la goccia

PIEZOELECTRIC INK-JET PRINTING

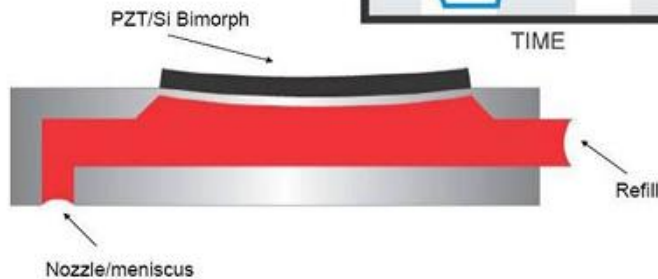
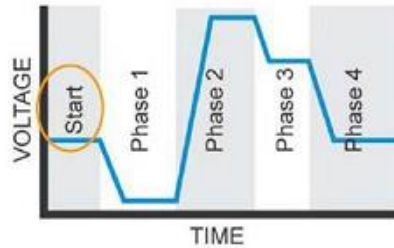


- Il trasduttore è un cristallo piezoelettrico che si deforma in risposta ad un impulso elettrico

Forma d'onda del processo

Start (or Standby)

PZT bimorph is slightly deflected prior initiation of drive pulse train

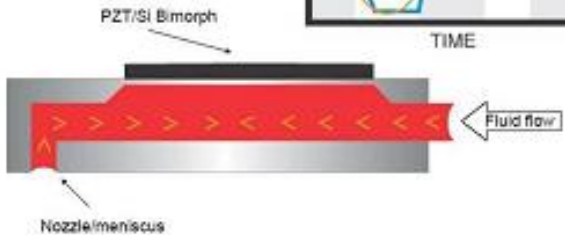
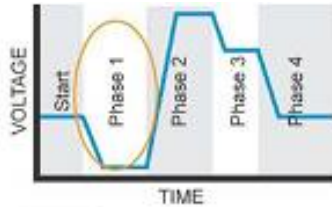


Standby: la tensione applicata mantiene il cristallo leggermente flesso. In questo modo si crea una pressione all'interno della microcamera

PIEZOELECTRIC INK-JET PRINTING

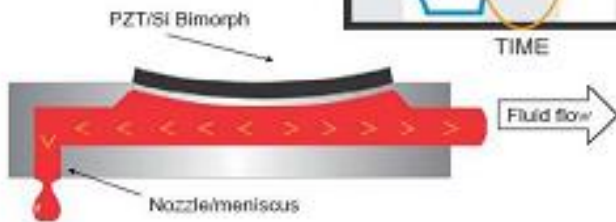
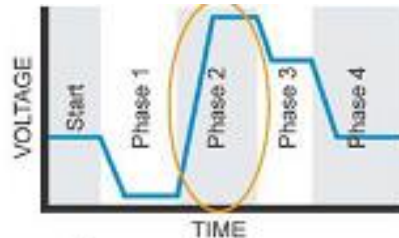
Phase 1

Decrease in voltage moves PZT upward, drawing in fluid from reservoir



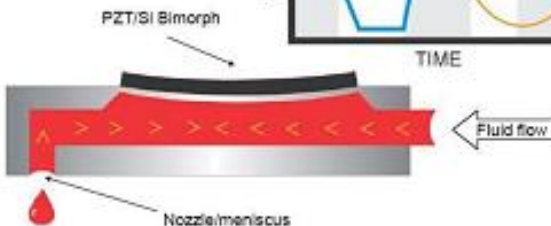
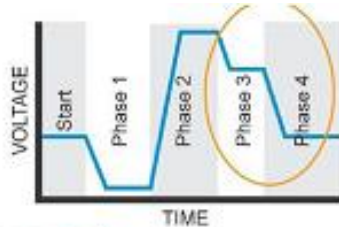
Phase 2

Increase in voltage deflects PZT. Drop formation is initiated



Phase 3 & Return to Standby

PZT motion is controlled during drop breakoff



Fase 1: la tensione viene settata a 0 e il cristallo torna allo stato di riposo (non flesso). In questo modo la depressione creata all'interno della microcamera richiama il fluido dal serbatoio principale

Fase 2: la tensione viene settata al valore massimo, causando una deflessione del cristallo: il volume di inchiostro, all'interno della microcamera, diminuisce e una goccia di fluido viene eiettata dall'ugello

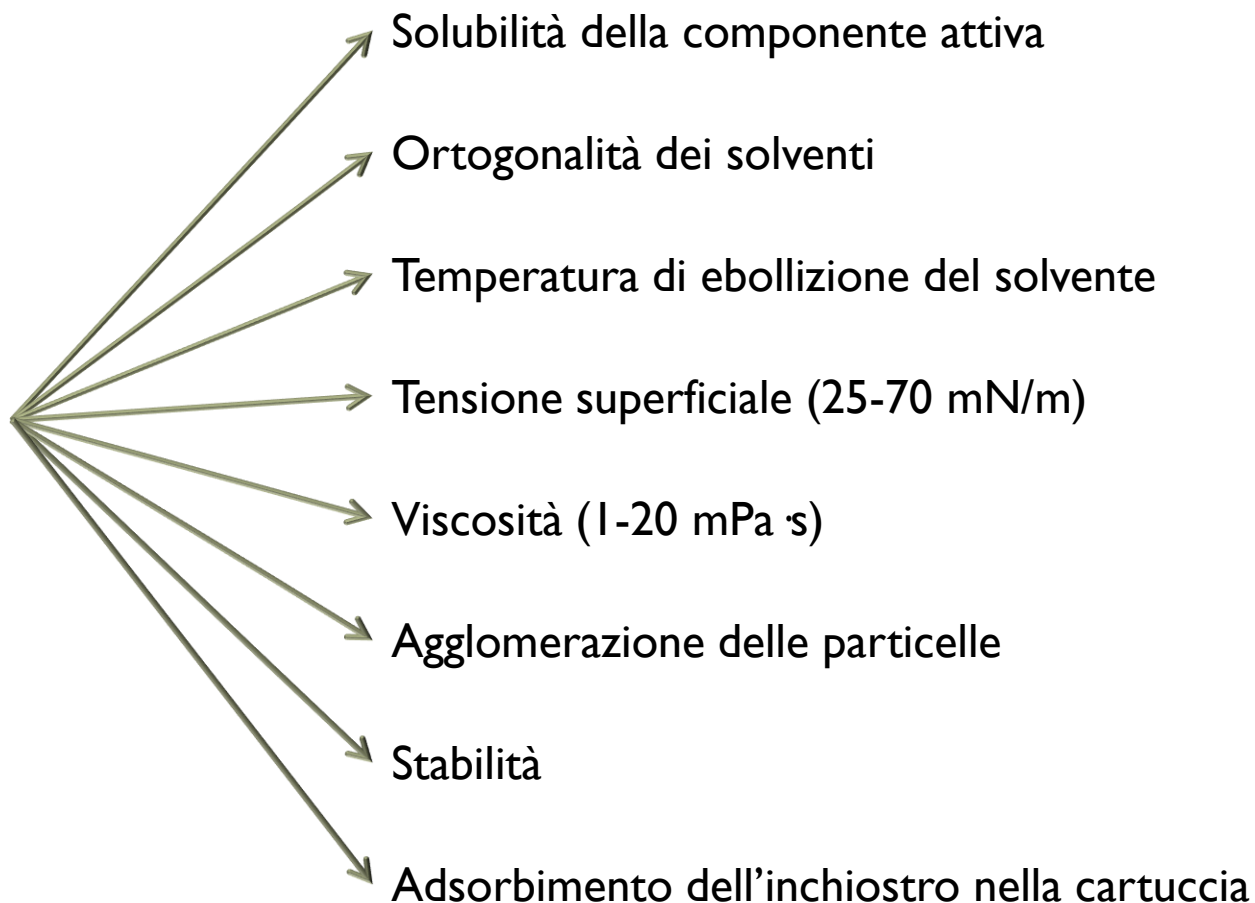
Fase 3: la tensione viene abbassata e il cristallo ritorna nella posizione di standby

STAMPABILITÀ – FORMULAZIONE DEGLI INCHIOSTRI

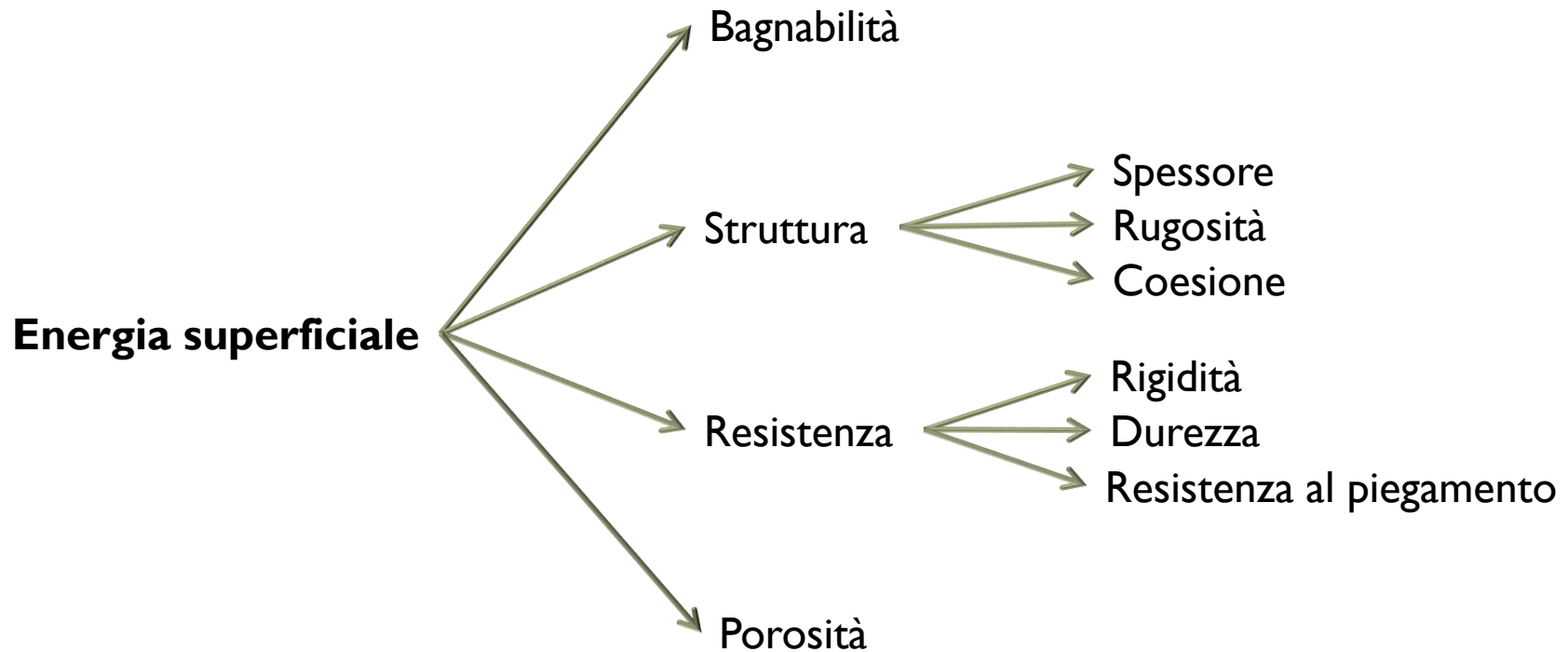
É necessario conoscere approfonditamente le proprietà chimico-fisiche degli inchiostri poichè queste influiscono su:

- Formazione ed eiezione della goccia
- Qualità di stampa
- Riproducibilità del processo

Formulazione dell'inchiostro



STAMPABILITÀ – PROPRIETÀ DEL SUBSTRATO



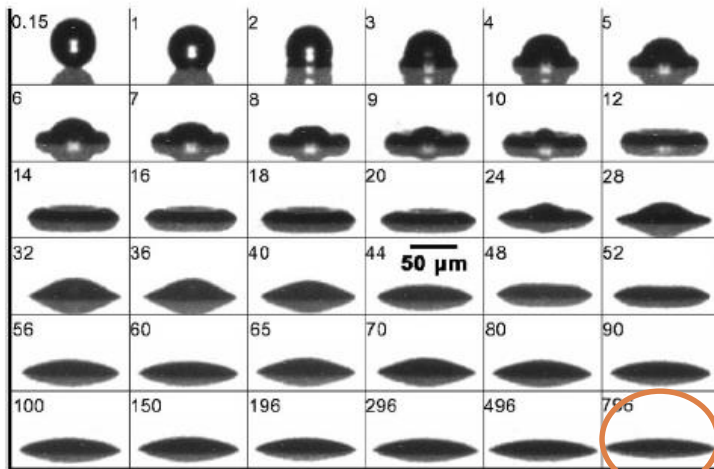
La STAMPABILITÀ di un inchiostro può essere migliorata:

- Aumentando l'energia superficiale del substrato
 - riducendo la componente polare dell'energia superficiale del substrato
- Riducendo la tensione superficiale dell'inchiostro

BAGNABILITÀ DEL SUBSTRATO

Goccia d'acqua di diametro $49\mu\text{m}$ emessa da stampante ink jet

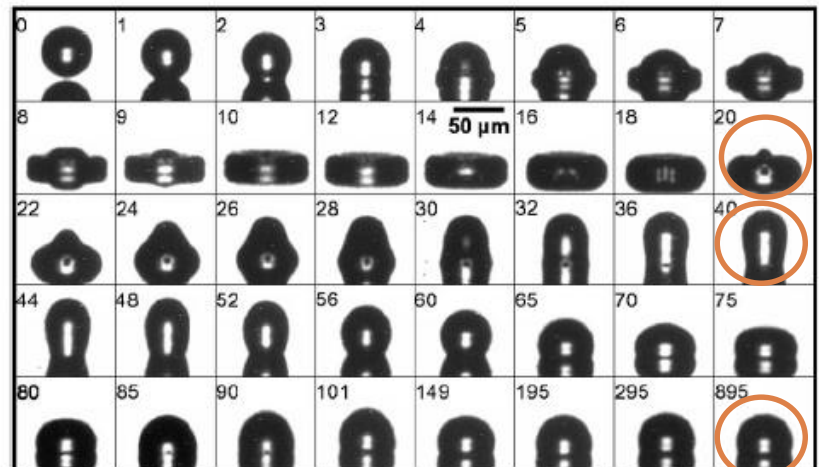
Superficie idrofilica (vetro)



(a)

La goccia ha uno spreading costante sul substrato e raggiunge l'angolo di contatto di equilibrio $\theta=6^\circ$ dopo $796\mu\text{s}$ dall'emissione.

Superficie idrofobica (SAM su wafer di Si ricoperto da oro)



(b)

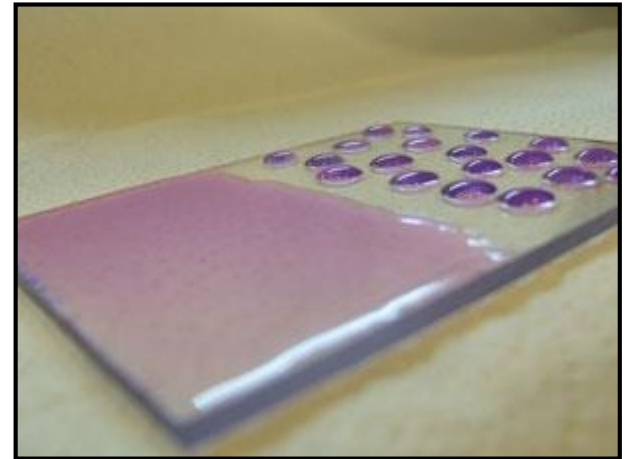
La goccia inizialmente si estende fino a $20\mu\text{s}$ dall'emissione, poi comincia a ritrarsi raggiungendo un massimo dell'angolo di contatto dopo $40\mu\text{s}$. Successivamente ricomincia ad espandersi e a ritrarsi sul substrato raggiungendo l'equilibrio $\theta=110^\circ$ dopo $895\mu\text{s}$ dall'emissione.

CAMBIARE LE PROPRIETÀ SUPERFICIALI

TRATTAMENTO AL PLASMA

Plasma:

Un plasma è composto da un gas parzialmente ionizzato contenente uguale densità di volume di specie cariche positive e negative (cationi ed elettroni rispettivamente)



In tal modo l'energia che gli e^- guadagnano dal campo viene utilizzata per creare specie altamente reattive senza alzare significativamente la T (compatibilità con substrati polimerici). Collisioni anelastiche fra e^- e molecole del gas danno origine a specie reattive (atomi eccitati, radicali liberi, ioni ed elettroni).

Nella maggior parte dei casi si utilizza un plasma ad ossigeno debolmente ionizzato per il trattamento di superfici polimeriche

CAMBIARE LE PROPRIETÀ SUPERFICIALI

TRATTAMENTO AL PLASMA

Attivazione al plasma

Il processo di attivazione (o funzionalizzazione) al plasma permette di modificare le proprietà superficiali del substrato (ipotizziamo un polimero)

È il risultato dei seguenti step:

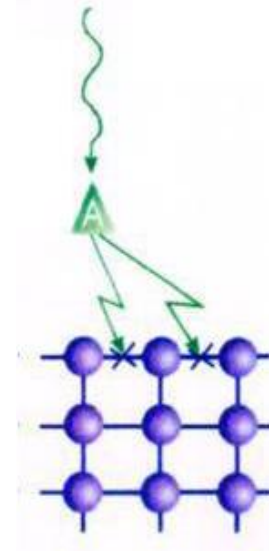
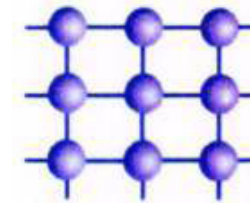
Rimozione degli strati superficiali legati debolmente:

Il plasma rimuove (attraverso bombardamento ionico e reazioni chimiche) gli strati superficiali con peso molecolare più basso

Cross-linking delle molecole superficiali:

i radicali dell'ossigeno (e la radiazione UV, se presente) aiutano a rompere i legami e promuovono il legame intermolecolare nelle tre dimensioni.

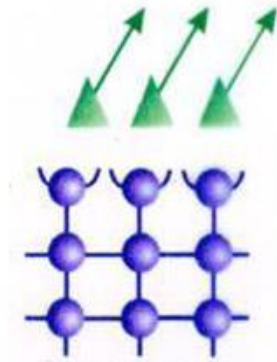
Superficie da trattare



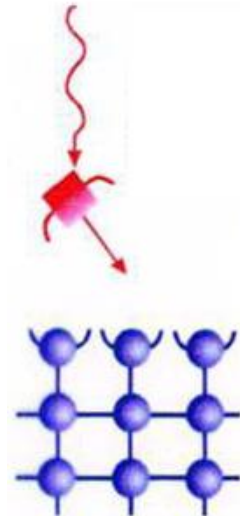
Generazione di gruppi polari:

Il plasma ossida lo strato atomico più alto del polimero.

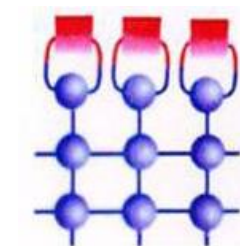
L'ossidazione del polimero genera un aumento dei gruppi polari in superficie, che è direttamente correlato con le proprietà di adesione della superficie → aumenta l'energia superficiale e quindi la bagnabilità



Dopo il trattamento è possibile introdurre un gas [ad es. esametildisilossano (HMDSN), esametildisilazano (HMDSN), Tetraetilenglicole-dimetil etere, C_2F_6 , ecc.] nella camera a plasma



Attraverso polimerizzazione al plasma vengono depositati strati sulla superficie resa più reattiva dai passaggi precedenti (ad es. strati superficiali idrofobici o strati superficiali idrofilici)



CAMBIARE LE PROPRIETÀ SUPERFICIALI

TRATTAMENTO AL PLASMA



CAMBIARE LE PROPRIETÀ SUPERFICIALI

AGGIUNTA DI TENSIOATTIVI

Tensioattivi o Surfattanti

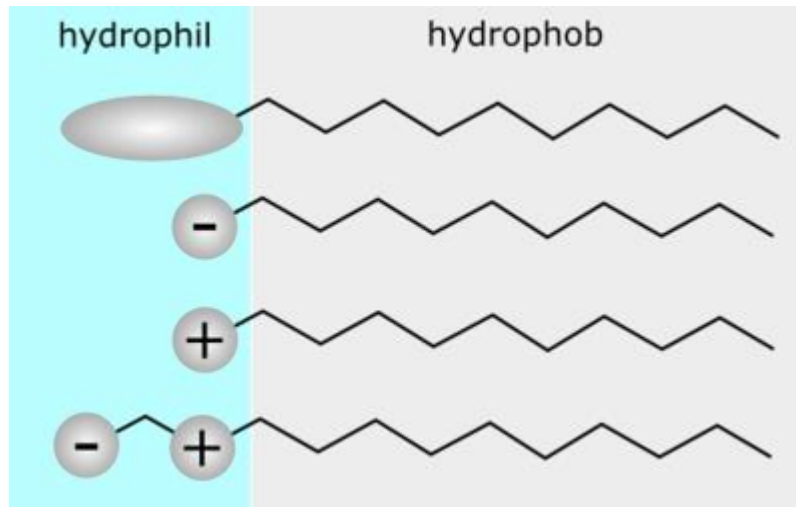
Sostanze che hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi.

In genere sono composti organici con un gruppo polare ed un gruppo non polare → composti **anfifilici**



*Testa idrofilica
(polare)*

*Coda idrofobica
(non polare)*



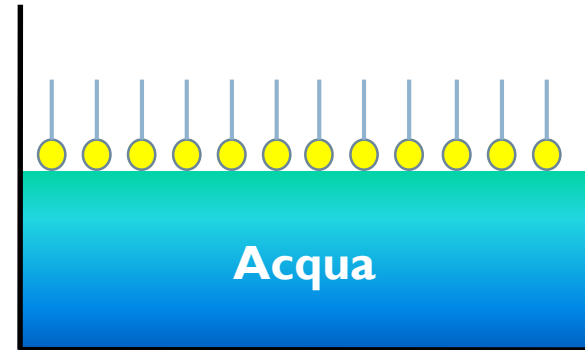
non ionici

anionici

cationici

anfoteri

Un tensioattivo, posto in acqua in piccole quantità, tende a disporsi alla superficie dell'acqua con la parte apolare della molecola a contatto dell'aria;

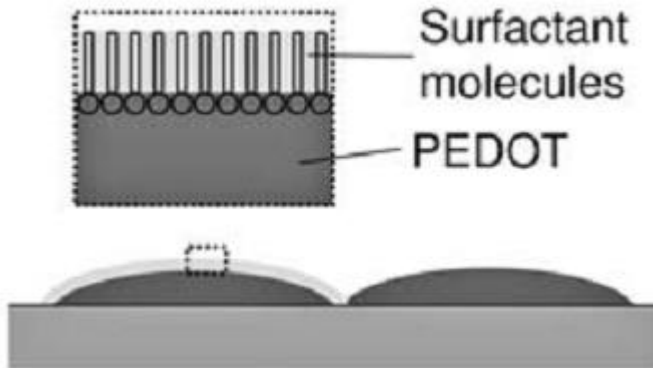


Poiché le forze di coesione tra le molecole di tensioattivo sono inferiori a quelle tra le molecole d'acqua, **la tensione superficiale dell'acqua risulta fortemente diminuita**

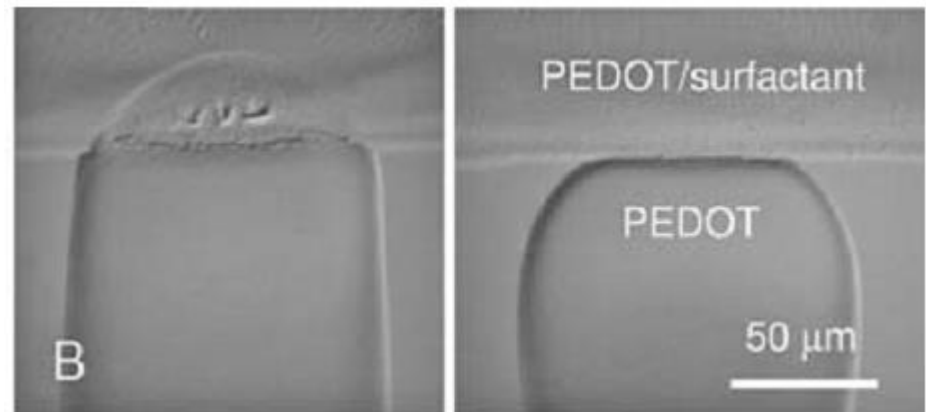


L'angolo di contatto con una superficie solida diminuisce

A component can be mixed into the ink that has a tendency to segregate to the surface during the drying of the ink on the substrate



Self-aligned low-surface energy coatings on the surface of the first conductive ink pattern can be used for the **successful repulsion** of a second conductive ink droplet



Important factors:

- nature of surfactant
- receding contact angle
- stability of the contact angle
- substrate surface conditions

CAMBIARE LE PROPRIETÀ SUPERFICIALI

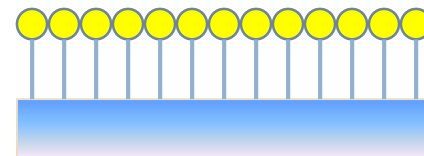
ADSORBIMENTO DEI TENSIOATTIVI

Adsorbimento:

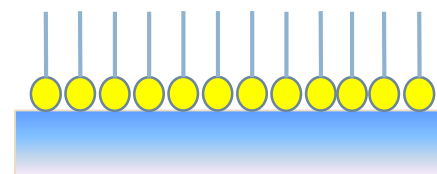
É il meccanismo chimico-fisico per cui molecole, atomi o ioni formano un legame chimico o instaurano un'interazione di tipo chimico-fisico, attraverso forze di Van der Waals, su una superficie.

A seconda della superficie, se idrofilica o idrofobica, i tensioattivi possono essere adsorbiti dalla superficie dalla parte della testa o della coda organizzandosi in film monolayer (Self Assembled Monolayer SAM)

Superficie idrofilica



Superficie idrofobica

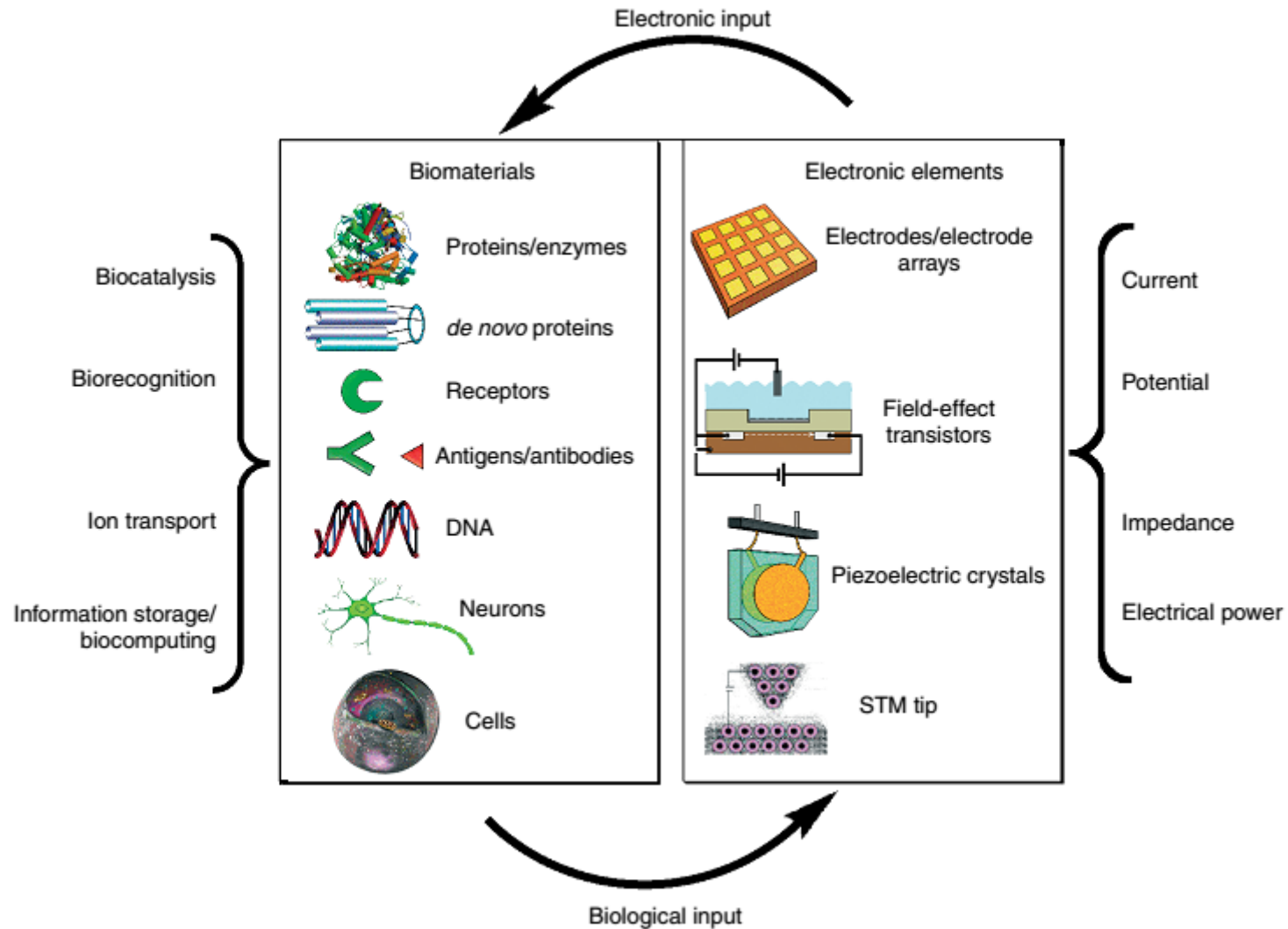


SOMMARIO

- Interazioni tra corpi: definizioni generali
- Interazioni tra particelle e superfici
 - Equazione di Young
 - Angolo di contatto
- Modifica delle energie superficiali
 - Inkjet printing come tecnica di patterning di superfici
 - Esempi
- Applicazioni alla bioingegneria
 - Bio-printing

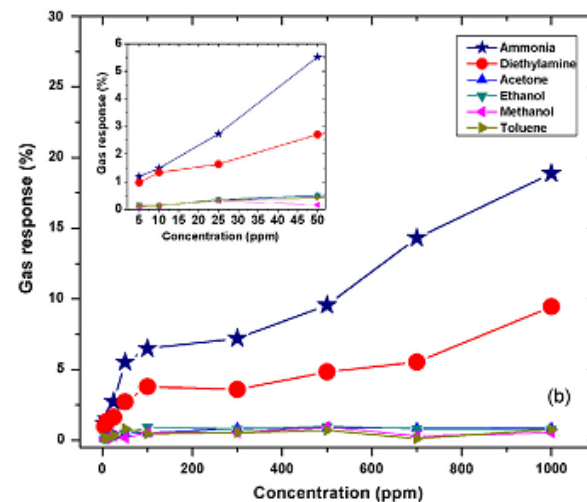
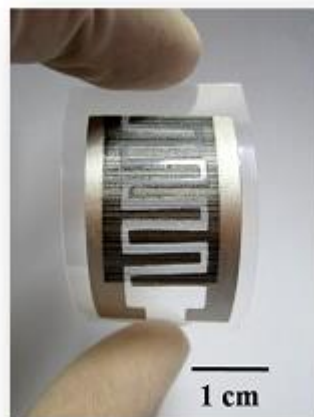
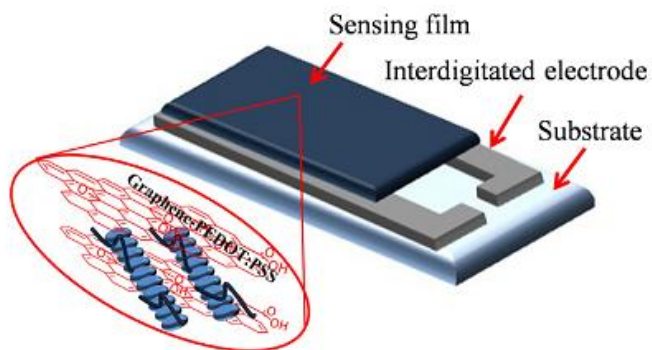
APPLICAZIONI ALLA BIOINGEGNERIA

BIOELECTRONICS - BIOPRINTING

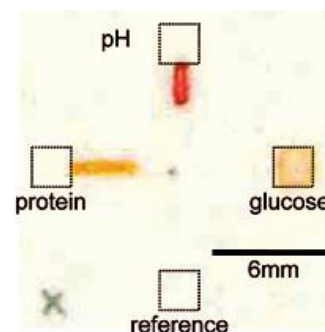
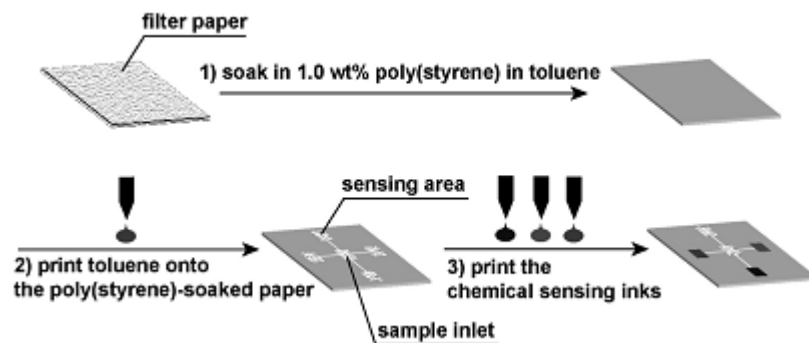


BIOELECTRONICS

- CHEMICAL SENSORS
 - Gas sensors for ammonia detection

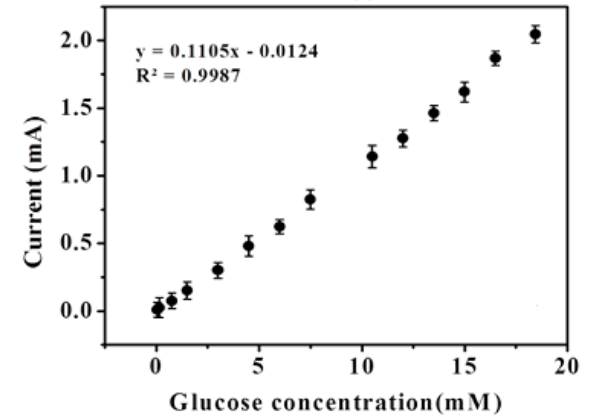
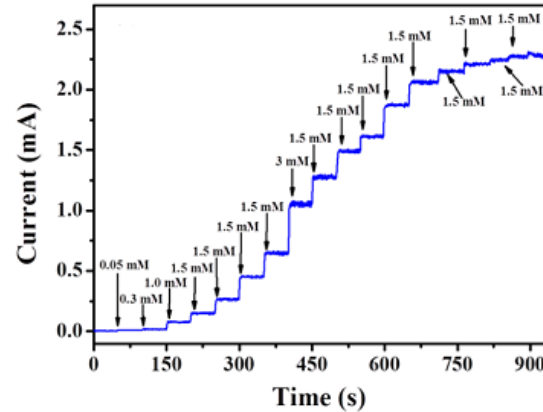
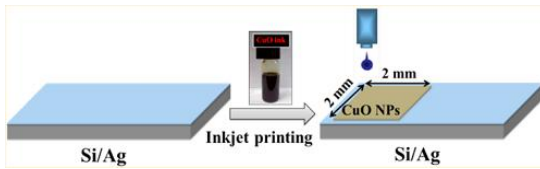


- Microfluidic multianalyte chemical sensing device

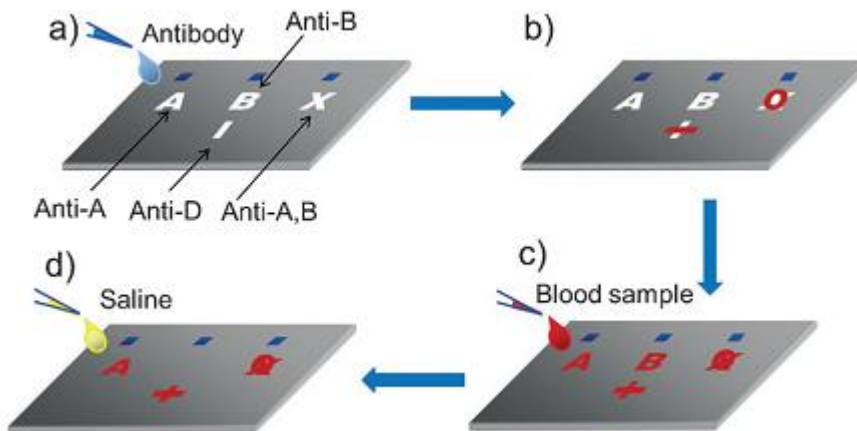


BIOELECTRONICS

- BIOLOGICAL SENSORS
 - Glucose sensor



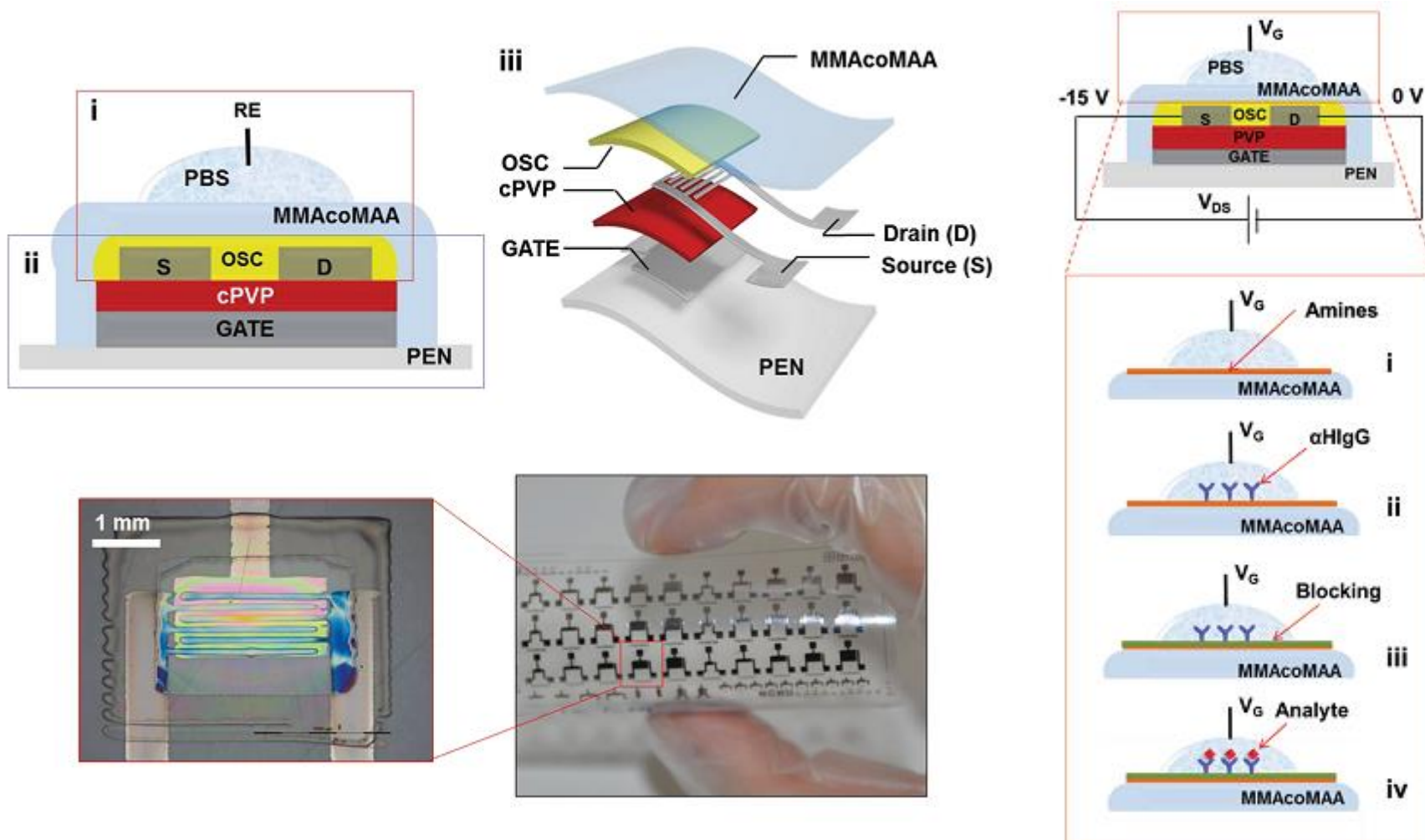
- Blood typing device



	A+	B+	O+	AB+
A-	(Blue dots) A (Red dots) A +	(Blue dots) B (Red dots) B +	(Blue dots) O (Red dots) O +	(Blue dots) AB (Red dots) AB +
B-	(Blue dots) A (Red dots) A -	(Blue dots) B (Red dots) B -	(Blue dots) O (Red dots) O -	(Blue dots) AB (Red dots) AB -
O-	(Blue dots) A (Red dots) A -	(Blue dots) B (Red dots) B -	(Blue dots) O (Red dots) O -	(Blue dots) AB (Red dots) AB -
AB-	(Blue dots) A (Red dots) A -	(Blue dots) B (Red dots) B -	(Blue dots) O (Red dots) O -	(Blue dots) AB (Red dots) AB -

BIOELECTRONICS

- BIOLOGICAL SENSORS
 - Protein detection



BIOPRINTING

- SINTESI IN SITU DI MICROARRAY DI OLIGONUCLEOTIDI

Microarray di DNA:

insieme di microscopiche sonde di DNA attaccate ad una superficie solida come vetro, plastica o chip di silicio

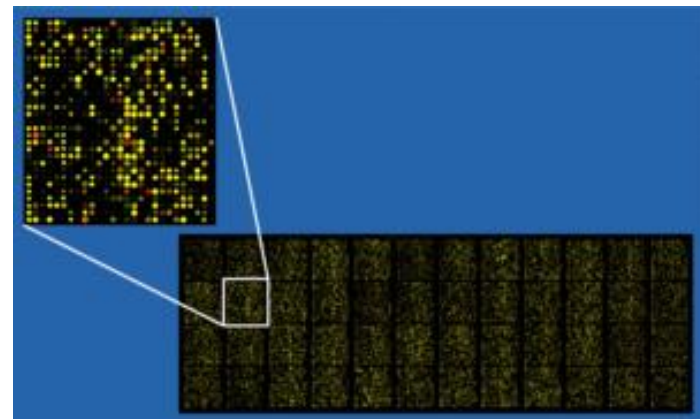
Sono usati per esaminare il profilo d'espressione di un gene o per identificare la presenza di un gene o di una breve sequenza all'interno di una miscela di migliaia di geni (spesso anche tutto il patrimonio genetico di un organismo)

Le basi possono essere depositate tramite inkjet printing da ugelli diversi

La deposizione delle sequenze di DNA tramite ink-jet permette la produzione di array con centinaia di migliaia di sonde differenti, stipate con densità estremamente alta in posizioni note dell'array.



Alta qualità di informazioni sul genoma umano usando piccoli volumi di campione



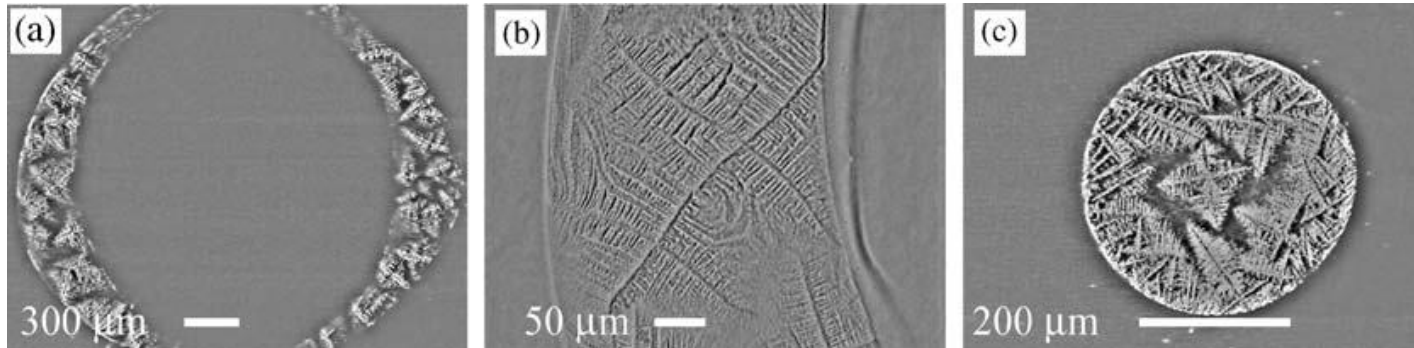
BIOPRINTING

- INKJET PRINTING DI PROTEINE PER PATTERNING CELLULARE

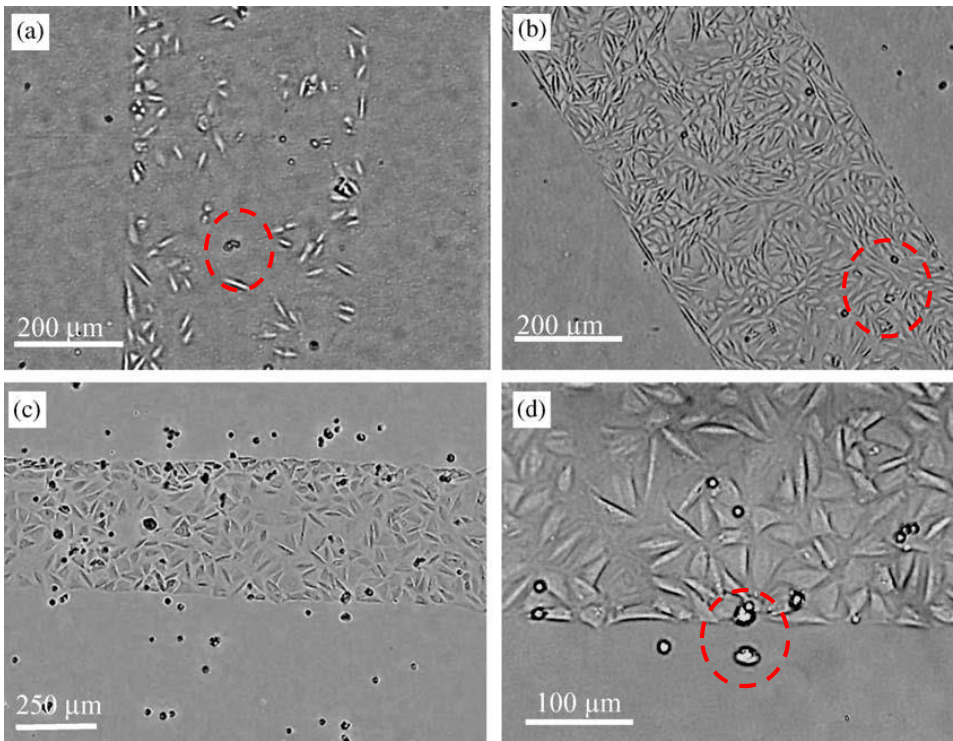
Collagene: proteina più abbondante nei mammiferi.

Viene facilmente riconosciuta dai recettori cellulari per l'adesione

La deposizione controllata e automatizzata tramite ink-jet printing di collagene su un substrato solido repellente consente di creare dei pattern per l'adesione e la coltura cellulare



Immagini da microscopio ottico di un pattern ad anello [(a) e (b)] e di un pattern circolare [(c)] di collagene stampato tramite ink-jet printing su un cover glass prima dell'inseminazione cellulare.

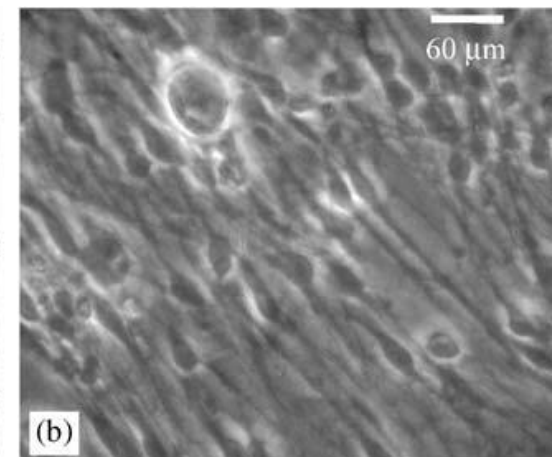
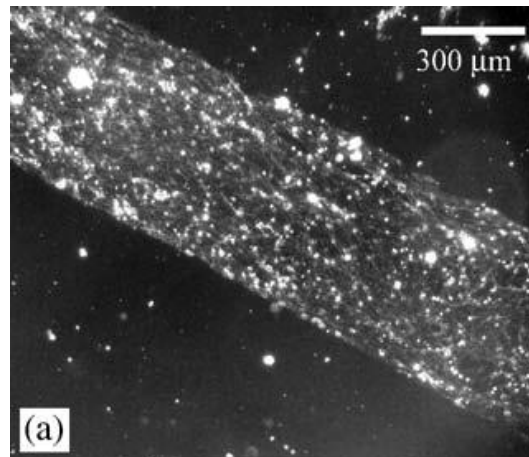


Pattern di collagene in cui sono state insemiante fibrocellule muscolari lisce prelevate da aorta di topo dopo diversi tempi di coltura:

- a) 1 giorno
- b) 4 giorni
- c) e d) 4h dopo insemiante intensiva

Pattern di collagene in cui sono state coltivate neuroni prelevati da tessuto embrionale di topo dopo diversi tempi di coltura:

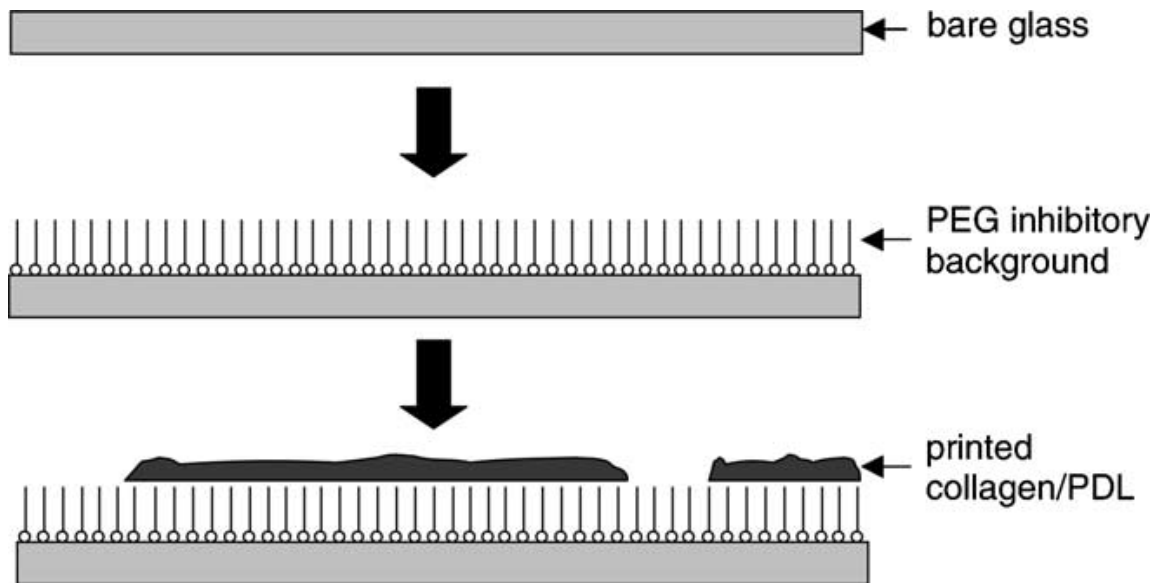
- a) 4 giorni
- b) 7 giorni



BIOPRINTING

- INKJET PRINTING DI PROTEINE PER PATTERNING CELLULARE – TRATTAMENTO DELLA SUPERFICIE

Per determinare meglio le zone di adesione cellulare è possibile trattare la superficie

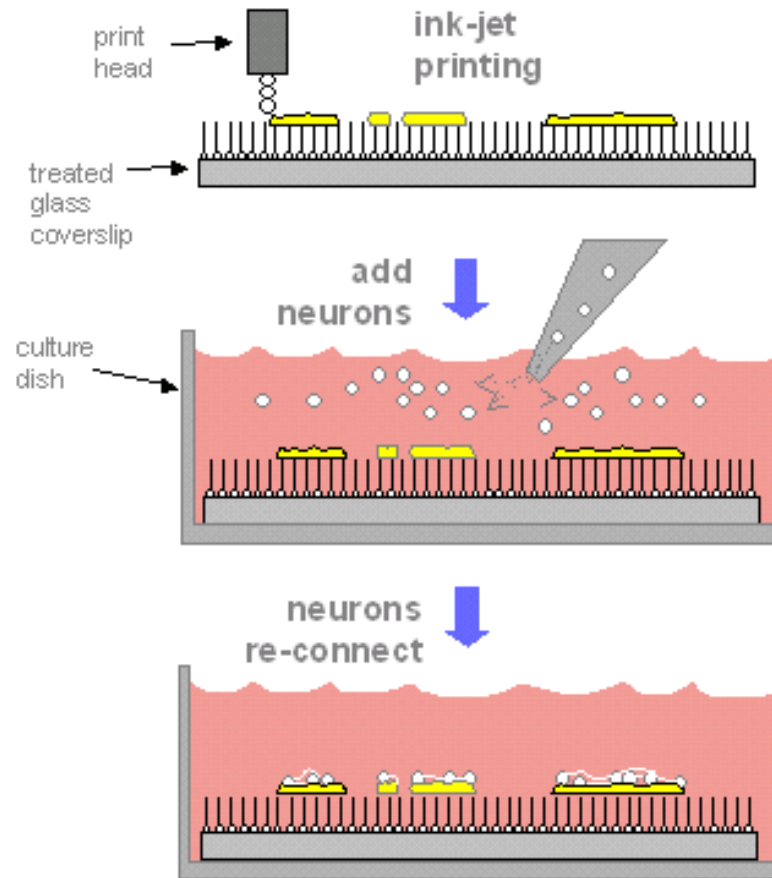


1) Si ricopre (per immersione) il substrato di vetro con un materiale repellente per le cellule: poly(ethylene)glycol (PEG) legato covalentemente col vetro

2) Una miscela di collagene e poly-D-lysine (PDL), adesiva per le cellule, viene depositata tramite ink-jet printing sul substrato ricoperto di PEG, seguendo il pattern desiderato.

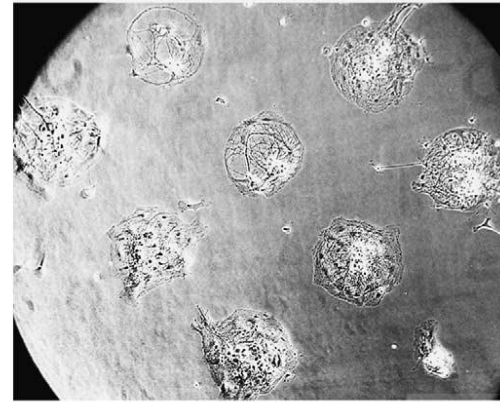
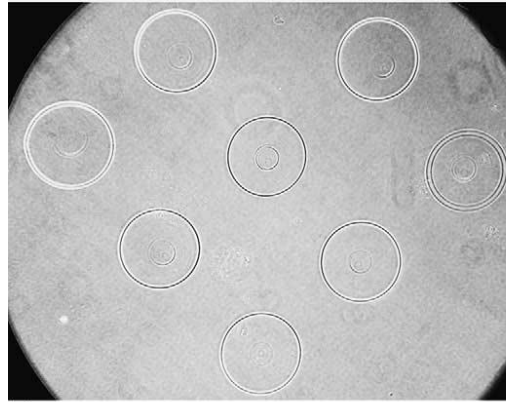
BIOPRINTING

- INKJET PRINTING DI PROTEINE PER PATTERNING CELLULARE – TRATTAMENTO DELLA SUPERFICIE E COLTURA DELLE CELLULE

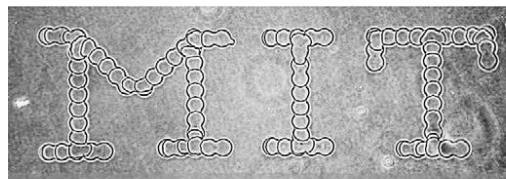
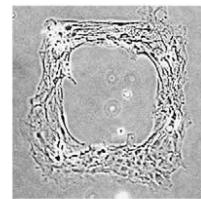
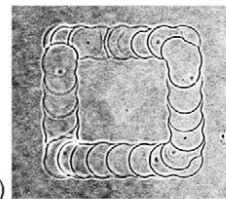
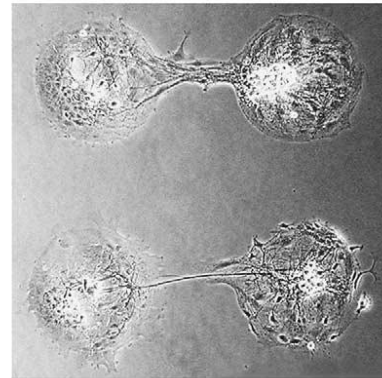
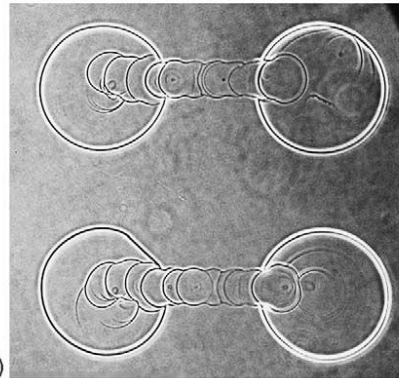


Diversi tipi di pattern:

Pattern di collagene/PDL su vetro ricoperto di PEG

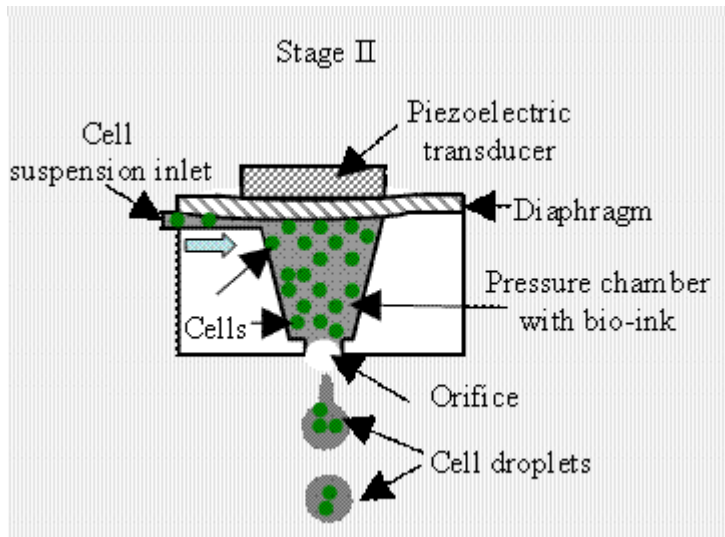
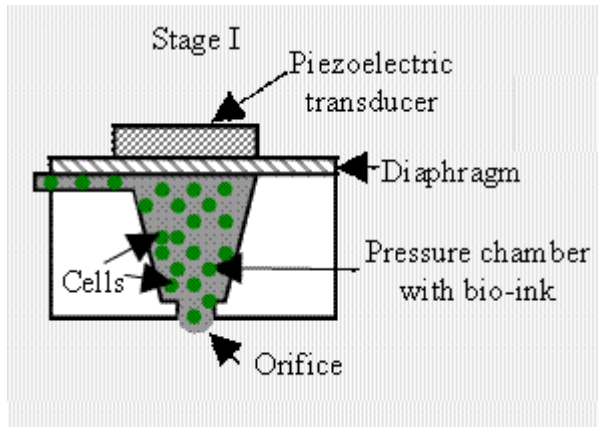


Pattern di neuroni di topo dopo 8-10 gg in coltura su collagene/PDL

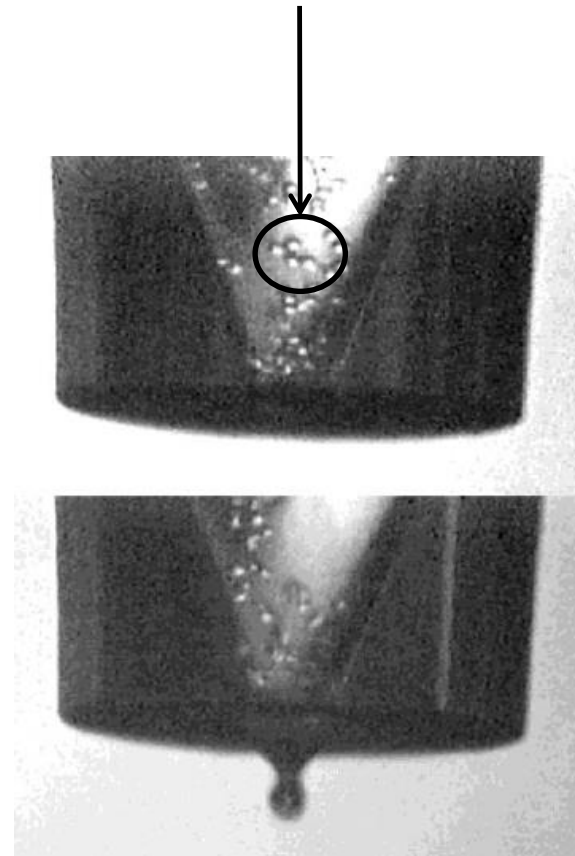


BIOPRINTING

- BIO-INK A BASE DI CELLULE – INGEGNERIA DEI TESSUTI



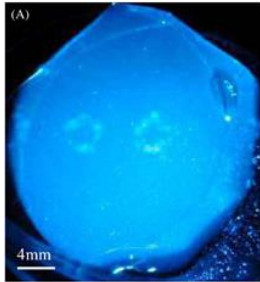
Cellule di fegato umano in
soluzione buffer



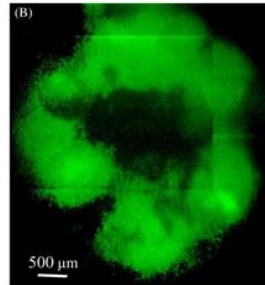
BIOPRINTING

- Cellule di ovaio di criceto depositate tramite ink-jet printing su bio-carta (agar e gel di collagene) e visualizzate tramite microscopio a fluorescenza

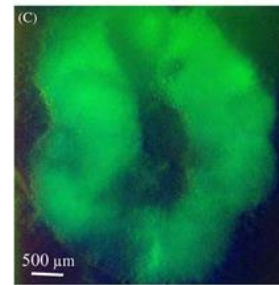
7gg di coltura



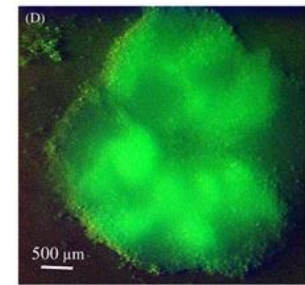
15gg di coltura



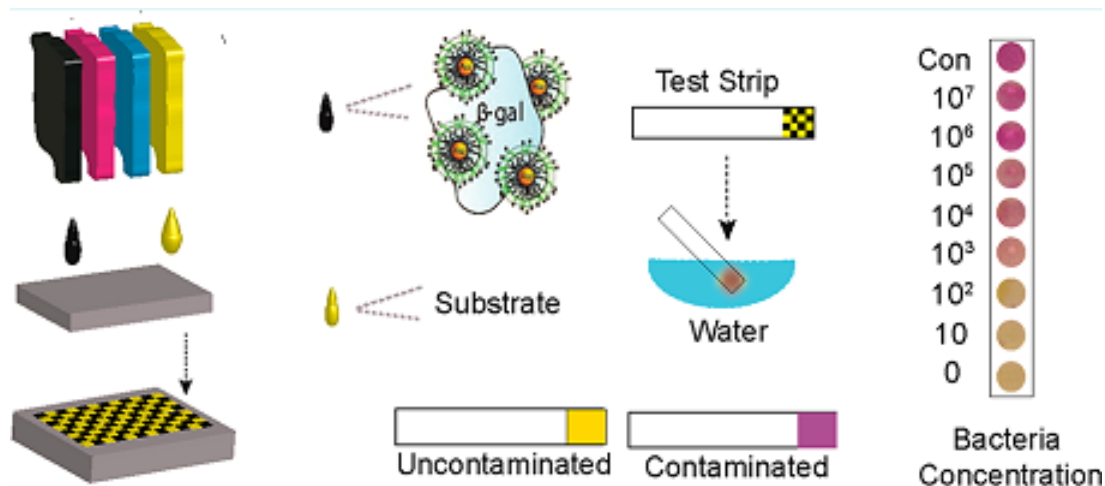
20gg di coltura



25gg di coltura

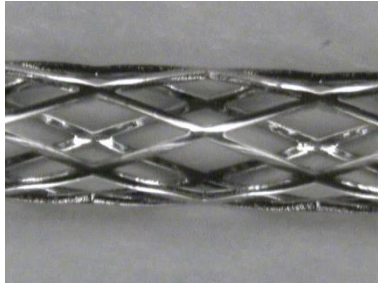


- Analisi batteriologiche

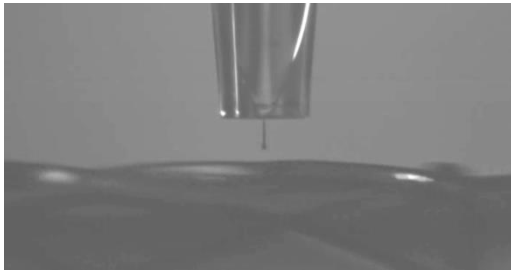


BIOPRINTING

- INKJET PRINTING PER IL MEDICAMENTO DI STRUTTURE PER IMPIANTI BIO-MEDICI
- Stent medicati

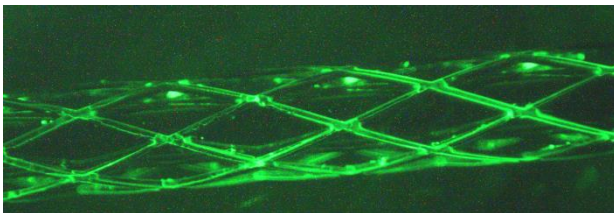


La presenza di malattia arteriosclerotica può causare una riduzione del calibro delle arterie con una conseguente diminuzione di flusso sanguigno e possibili fenomeni ischemici. Lo **stent** è una struttura metallica cilindrica a maglie che viene introdotta nel lume dell'arteria e viene fatta espandere a livello dell'ostruzione fino a che il suo diametro è pari a quello originario del vaso. In questo modo si riduce la stenosi (ossia il restringimento), sia in fase acuta che a lungo termine.

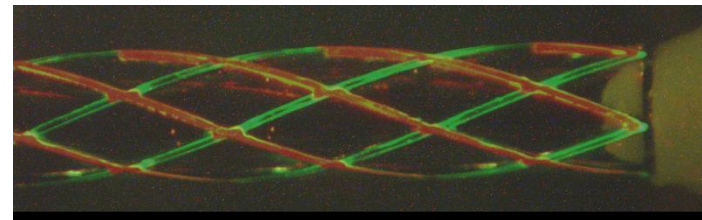


Lo stent viene ricoperto tramite inkjet printing di due soluzioni mediche polimeriche a cui vengono aggiunti dei pigmenti fluorescenti nel verde e nel rosso.

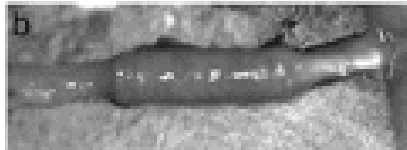
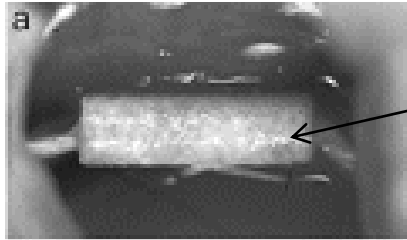
Ricoprimento omogeneo con una soluzione



Ricoprimento selettivo controllato con due soluzioni

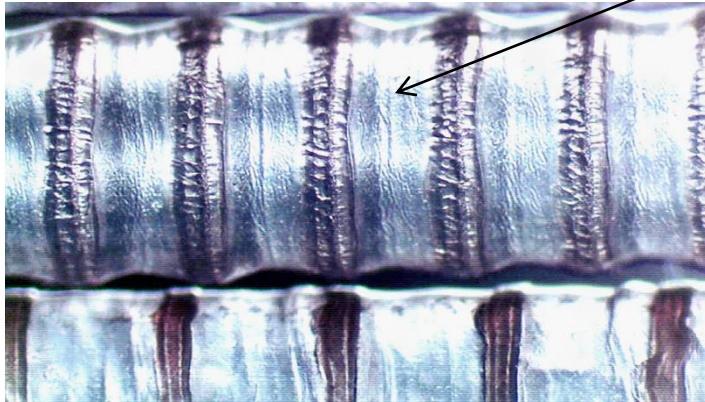


- Tubuli polimerici bio-assorbibili medicati per la rigenerazione nervosa



Consentono la rigenerazione nervosa tra la parte distale e la parte prossimale del nervo reciso.

Essendo bio-assorbibili, una volta impiantati, non vanno rimossi chirurgicamente.

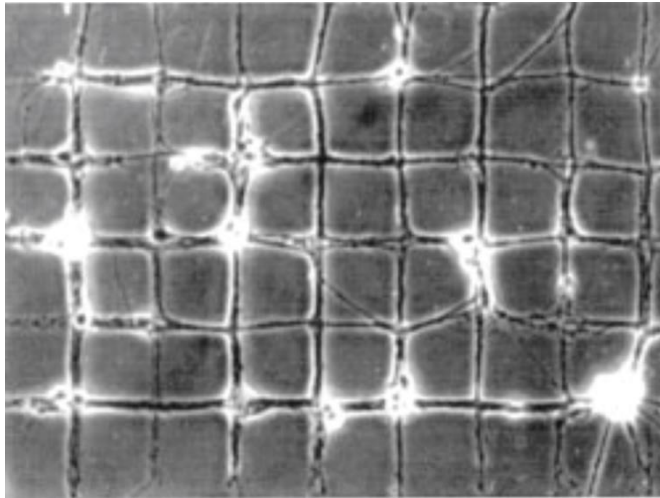


Nei tubuli vengono depositati tramite ink-jet printing medicinali e cellule per facilitare la rigenerazione del nervo.



POTENZIALITÀ E SVILUPPI FUTURI DEL BIO-PRINTING

- Printing di reti neuronali con pattern controllato



Studio delle interazioni spaziali e temporali tra le reti neuronali e l'ambiente di crescita;

Studio dello sviluppo e della crescita delle reti (sinapsi), controllo della migrazione e dei processi di rigenerazione cellulare.

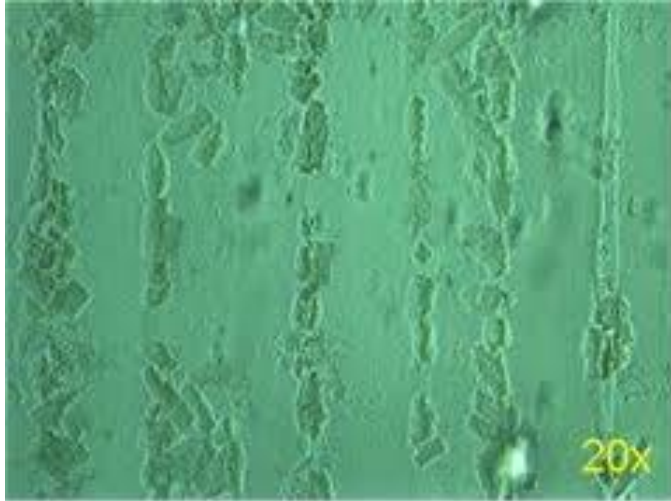
POTENZIALITÀ E SVILUPPI FUTURI DEL BIO-PRINTING

- Ricostruzione di tessuti e organi artificiali

Possibilità di stampare, nel prossimo futuro, organi umani cellula dopo cellula!!

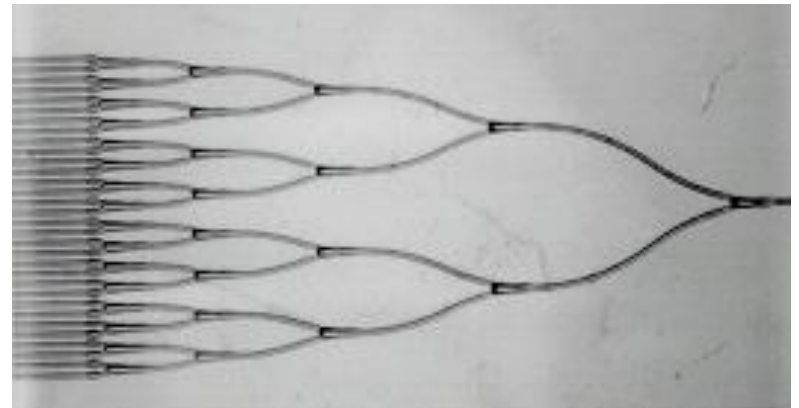
→ Grande innovazione e speranza per i trapianti di organi

Cellule cardiache depositate tramite
ink-jet printing



Le cellule, una volta stampate, formano il tessuto e cominciano a battere proprio come farebbe un vero cuore!

Pattern polimerico in 3D che riproduce
una rete di vasi sanguigni



RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Jacob N. Israelachvili, «Intermolecular and Surface Forces», *Academic Press – Elsevier*, ed. **2011**.
- Gonzalez-Macia, L. et al., *Analyst*, **2010**, 135, 845-867
- Molino, P.J.; Wallace, G.G; *APL Materials*, **2015**, 3, 014913
- Li, J.; Rossignol, F.; Macdonald, J.; *Lab. Chip.*, **2015**, 15, 2538-2558
- Ihalainen, P. et al.; *Int. J. Pharmaceut.*, **2015**
- Magliulo, M. et al., *Journal of Material Chemistry C*, **2015**
- www.youtube.com → plasma treatment
- www.microfab.com → tissue engineering