



Università degli Studi di Padova

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI"

Corso di Laurea Magistrale in Fisica

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Moto di gocce di liquidi non-newtoniani
indotto da vibrazioni verticali**

Laureando:
Giacomo Cogo

Relatore:
Prof. Giampaolo Mistura

Relatore

Prof. GIAMPAOLO MISTURA

Controrelatrice

Prof.ssa CINZIA SADA

Sessione di laurea

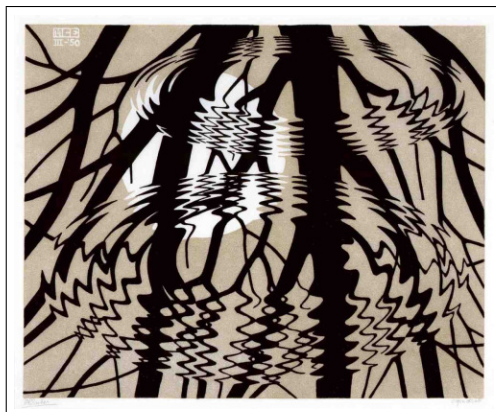
13/04/'16

Sommario

Questa Tesi presenta i risultati del lavoro svolto presso il Laboratorio di Fisica delle Superfici e Interfacce (*LaFSI*) di Padova, riguardante la risposta a vibrazioni sinusoidali di gocce da $2 \div 20 \mu L$ di liquidi non-newtoniani di tipo *shear-thinning*. Lo studio è stato rivolto ad un'estensione di una metodica già collaudata con fluidi ordinari per l'analisi dei moti indotti da vibrazioni verticali su piani inclinati. I diagrammi di fase ottenuti con queste procedure hanno rivelato risultati parzialmente inattesi e in maggioranza inediti, come la risalita di gocce viscose di $20 \mu L$, sia newtoniane (soluzione di *glicerolo/acqua* 85%) che non (soluzione di *xanthan/acqua* 2500 ppM). Lo studio è stato inoltre completato da un'analisi del primo modo normale di gocce sessili, che ha riprodotto risultati presenti in letteratura, applicandoli anche alle gocce non-newtoniane.

Abstract

This Thesis presents the experimental results of a research conducted at the Surfaces and Interfaces Physics Laboratory (*LaFSI*) of the University of Padua, about the response of non-newtonian, $2 \div 20 \mu L$, drops to sinusoidal vibrations. This study represents an extension of a methodology already tested for ordinary fluids, also to the analysis of the vibration-induced motions of drops made of shear-thinning solutions on an inclined substrate. The phase diagrams obtained revealed some surprising and partially unprecedented results, such as the climbing of viscous $20 \mu L$ droplets made of both newtonian (*glycerine/water* 85%) and non-newtonian (*xanthan/water* 2500 ppM) solutions. The experiment also involved the analysis of the first normal mode of sessile droplets, whose results were consistent with the ones found in literature and have been applied to non-newtonians aswell.



M. C. Escher, *Ripples*

Ai miei compagni
di LABOTORIO,
Chiara e Tommaso,
con affetto e gratitudine.

Indice

Introduzione	1
1 Statica e dinamica delle gocce sessili	4
1.1 Tensione superficiale e bagnabilità	4
1.1.1 Isteresi dell'angolo di contatto	7
1.2 Viscosità	9
1.3 Gocce su substrati oscillanti	12
1.3.1 Oscillazioni verticali	13
1.3.2 Oscillazioni orizzontali	17
1.3.3 Identificazione del modo	20
1.3.4 Oscillazioni oblique e induzione di moto	22
1.3.5 Oscillazione di gocce viscosi	26
2 Misure	28
2.1 Apparato sperimentale	28
2.1.1 Preparazione delle soluzioni campione	36
2.2 Procedure di misura	38
2.2.1 Studio dei modi normali	38
2.2.2 Studio dei moti indotti da vibrazioni	43
2.2.3 Caratterizzazione dei substrati	44
3 Risultati	49
3.1 Risultati sperimentali	49
3.2 Discussione dei risultati	62
3.3 Conclusioni	67
A Sistema di controllo dell'ampiezza	70

Elenco delle figure

1	Esempio di <i>lab-on-a-chip</i> microfluidico	2
2	Panoramica sulla microfluidica	3
1.1	Cause ed effetti della tensione superficiale.	5
1.2	Spreading parameter S nel caso di due diversi regimi di bagnabilità	6
1.3	<i>Wetting</i> di gocce d'acqua su diversi substrati	8
1.4	Deformazione di una goccia su una superficie inclinata.	9
1.5	Risposta di un fluido ad uno sforzo di taglio σ	9
1.6	Viscosità (apparente) del sangue umano in funzione dello <i>shear rate</i>	11
1.7	Comportamento di varie categorie di fluidi.	12
1.8	Lunghezza d'onda del modo $j = 3$ e semilunghezza d'arco p [45].	15
1.9	Grafico che evidenzia l'andamento delle frequenze di risonanza in funzione del numero d'onda $q(V)$, tratto dall'articolo di Noblin et al.	16
1.10	Rappresentazione del profilo di una goccia sotto l'unfluenza di una forza esterna parallela al piano.	18
1.11	Deformazione caratteristica del primo modo normale (per una goccia d'acqua da $1\ \mu L$ a 284 Hz).	20
1.12	Identificazione dei modi.	21
1.13	Climbing di una goccia di $5\ \mu L$	23
1.14	Diagramma di fase per una goccia d'acqua di volume $V = 5\ \mu L$ su substrato inclinato di 45°	24
1.15	Immagini tratte dallo studio di Sartori et al [26].	25
2.1	Illustrazione dell'apparato minimale.	29
2.2	Agitatore elettromeccanico.	29

2.3	Fotocamere utilizzate.	31
2.4	Fotografia complessiva dell'apparato sperimentale	32
2.5	Substrati di PMMA.	33
2.6	Substrato in posizione nella camera d'alloggio.	34
2.7	Effetto dell'evaporazione sull'altezza di gocce di diverso volume, in presenza e assenza di schermo.	35
2.8	Formule di struttura dei polimeri usati.	37
2.9	Immagini di modi normali di gocce d'acqua.	39
2.10	Confronto fra le frequenze di risonanza $F_{20\mu L}$ dei liquidi campione.	41
2.11	Frequenze di risonanza di modo fondamentale F (inserto) in funzione del volume V per gocce d'ACQUA.	42
2.12	Fotografia dell'alone generato dalla vibrazione del substrato.	44
2.13	Schermata del programma in <i>LabVIEW</i> per l'estrazione delle grandezze d'interesse dalle immagini delle gocce.	45
2.14	Grafico estratto da una sequenza di infusione/effusione di una goccia d'ACQUA.	46
3.1	Diagramma di fase di gocce d'ACQUA da $2\mu L$	50
3.2	Diagrammi di fase di gocce d'ACQUA tratti da studi precedenti.	51
3.3	Diagrammi di fase di ACQUA, $2\mu L$. a) Sartori et al. [26], b) prodotto da questo lavoro.	52
3.4	Fotografie al microscopio dei substrati dopo lavaggio e in vari momenti durante le misure. Obiettivo 10x.	53
3.5	Diagramma di fase di gocce d'ACQUA da $20\mu L$	54
3.6	Diagramma di fase di una goccia di XANTHAN 800PPM da $20\mu L$	55
3.7	Diagramma di fase di una goccia di PAA 2500PPM da $20\mu L$	56
3.8	Diagramma di fase di una goccia di XANTHAN 2500PPM da $20\mu L$	57
3.9	Confronto fra i diagrammi di fase di ACQUA, XANTHAN 800PPM, XANTHAN 2500PPM, PAA 2500PPM.	59
3.10	Due diagrammi di fase di gocce di GLICEROLO 85% da $20\mu L$ sovrapposti.	60
3.11	Confronto fra i diagrammi di fase di XANTHAN 800PPM, XANTHAN 2500PPM e GLICEROLO 85%.	61

3.12	Confronto fra le deformazioni di gocce sessili durante tre diverse fasi di un moto di risalita indotto da vibrazioni ($f = 70 \text{ Hz}$, $a \sim 200 \text{ m/s}^2$).	65
3.13	Confronto fra le deformazioni di gocce sessili durante tre diverse fasi del modo fondamentale.	66
3.14	Immagini di una goccia di XANTHAN 2500PPM acquisite a distanza di 10 cicli l'una dall'altra ($f = 70 \text{ Hz}$, $a \sim 100 \text{ m/s}^2$).	66
A.1	Circuito del sistema di controllo dell'ampiezza.	71
A.2	Calibrazione del sistema di controllo [73].	72

Elenco delle tabelle

2.1	Soluzioni acquose utilizzate e relative proprietà fisiche.	37
2.2	Frequenze di risonanza del modo fondamentale di gocce di $2\mu L$ ($F_{2\mu L}$) e di $20\mu L$ ($F_{20\mu L}$).	40
2.3	Frequenze dei modi $l = 1, \dots, 4$ per una goccia d'ACQUA da $0.1 mL$ misurate e loro confronto con quelle fornite da Noblin et al.	42
2.4	Risultati delle misure di angoli di contatto statici (θ_E, θ'_E) e dinamici (θ_A, θ_R) su gocce da $2\mu L$	47
2.5	Confronto fra angoli di contatto statici (θ_E, θ'_E) e dinamici (θ_A, θ_R) di gocce d'ACQUA da $2\mu L$ misurati sul <i>Substrato1</i> , sul <i>Substrato2</i> e misurati da Sartori et al.	47

Introduzione

La *microfluidica* [1, 2, 3] è il settore scientifico che si occupa dello studio e della manipolazione di piccoli volumi di liquidi ($\mu L \div pL$), confinati su scale submillimetriche. In queste condizioni il comportamento di un fluido è radicalmente diverso da quello che esprime a volumi ordinari perché caratterizzato dai fenomeni interfacciali e viscosi: le forze capillari dominano la gravità (bassi *numeri di Bond*¹) e i moti sono laminari (bassi *numeri di Reynolds*²).

Alla microfluidica fanno capo un numero sempre crescente di tecnologie che trovano applicazione nella ricerca in fisica [4], microbiologia [5, 6], chimica combinatoriale [7] e medicina molecolare [8, 9], oltre che in processi industriali e commerciali quali la stampa a getto d'inchiostro, lo spray coating o l'iniezione di combustibile.

La vasta classe dei dispositivi microfluidici presenta una sostanziale dicotomia tra sistemi a flussi confinati (microfluidica *chiusa*), nei quali i fluidi scorrono all'interno di canali, e microfluidica di gocce, che riguarda lo scorrimento su superfici aperte (microfluidica *aperta*). In entrambe le classi possono essere coinvolte sia interfacce liquido-liquido, che liquido-gas e liquido-solido.

L'interesse crescente verso lo studio di gocce e microflussi è dettato soprattutto dalla possibilità di sviluppare sistemi minaturizzati che integrino in sé stessi le varie tecnologie esistenti, allo scopo di svolgere simultaneamente e in maniera automatizzata reazioni, analisi, sintesi e trasporto di fluidi. Tali *chip* microfluidici, denominati MFD, *Micro Flow Devices* ([10, 11, 12] *et ibi cit.*), presentano enormi potenzialità in termini di risoluzione, riduzione dei

¹ $Bo = \frac{\rho g L^2}{\gamma}$, con L la dimensione caratteristica del sistema, ρ la densità del fluido e γ la sua tensione superficiale.

² $Re = \frac{\rho v L}{\eta}$, con L la dimensione caratteristica del sistema, ρ la densità del fluido e η la sua viscosità dinamica.

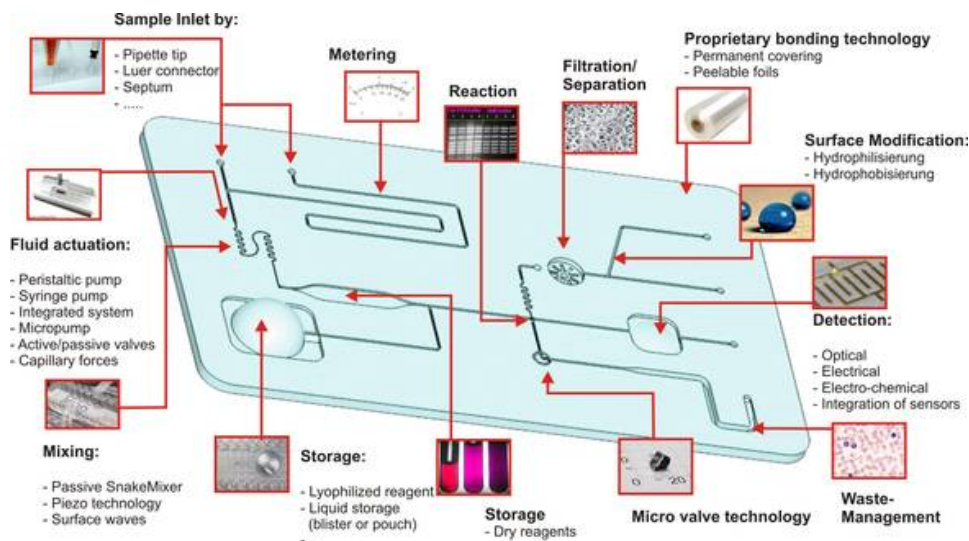


Figura 1: Esempio di *lab-on-a-chip* microfluidico [9].

costi, risparmio di reagenti e rifiuti, isolamento chimico-fisico e portabilità, fornendo le premesse necessarie allo sviluppo di sistemi di analisi più efficienti, che integrino tutti i processi tipici di un laboratorio in un unico supporto miniaturizzato: è questo il concetto innovativo di *Lab-on-a-chip* [13, 14, 15].

Com'è evidente, lo sviluppo di tecnologie microfluidiche si basa imprescindibilmente sulla capacità di creare, mescolare e movimentare con precisione piccoli volumi di liquidi ed in particolare gocce (*droplets microfluidics*). Queste possono essere prodotte e fatte scorrere lungo microcanali attraverso l'impiego di controllori di flusso attivi o passivi come *flow focus* e *T-junction* [16] oppure fatte muovere su superfici aperte grazie alla messa a punto di sistemi basati sull'*elettro-wetting* (o *magneto-wetting*), sulla diffusione di onde acustiche di superficie (*SAW: surface acoustic waves*) [17, 18] oppure mediante produzione di superfici nanostrutturate ([19, 20, 12] *et ibi cit.*). In aggiunta, molti studi condotti negli ultimi anni [21, 22, 23] hanno evidenziato la possibilità di produrre e controllare il moto di gocce sessili mediante vibrazioni del substrato. La grande varietà delle condizioni entro cui ciò avviene è necessariamente oggetto di indagine per studi successivi [24, 25, 26], nel cui filone si inserisce il presente lavoro.

In particolare, questa tesi presenta i risultati di una serie di misure con-

dotte al Laboratorio di Fisica delle Superfici e Interfacce (LaFSI) presso il Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Padova, che hanno avuto come oggetto la caratterizzazione delle risposte a vibrazioni verticali di gocce di liquidi non-newtoniani deposte su un substrato piano inclinato ed il confronto con gli analoghi newtoniani.

L'elaborato è strutturato come segue:

- il Capitolo 1 esplora le basi teoriche dello studio di gocce sessili e del loro moto sulle superfici piane e presenta brevemente gli studi presenti in letteratura sul moto e sui modi normali di gocce indotti da vibrazioni;
- il Capitolo 2 descrive la messa a punto dell'apparato, le procedure di misura e gli strumenti utilizzati per l'analisi;
- il Capitolo 3 analizza i risultati sperimentali, la loro riproducibilità, l'affidabilità del sistema di misura le opportunità per il futuro.

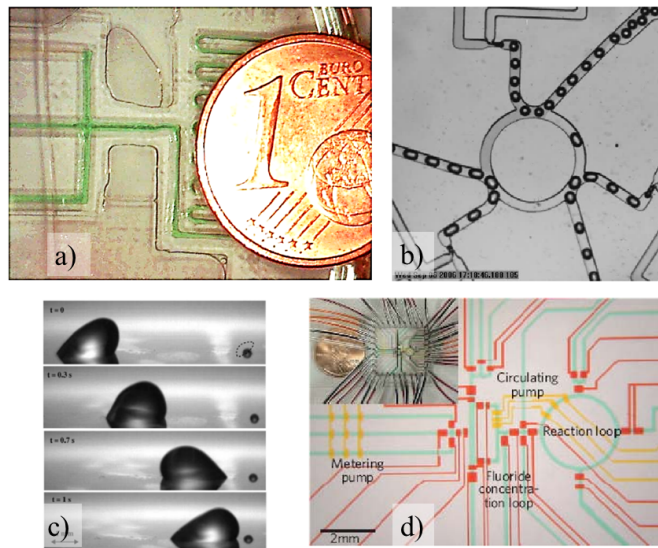


Figura 2: Panoramica sulla microfluidica. Immagini tratte dalla presentazione per il Seminario *M5P*, 6 marzo 2008: **a**) giunzione flow-focus (LaFSI 2008), **b**) oscillatore ad anello a porte logiche microfluidiche (Prakash and Gershenfeld, Science '07), **c**) moto controllato di una goccia su un substrato (Celestini e Noblin, PRL '09 [22]), **d**) dispositivo microfluidico complesso.

Capitolo 1

Statica e dinamica delle gocce sessili

Il Capitolo dedica un breve sguardo alle principali proprietà dei fluidi utili alla comprensione dell'oggetto di studio di questa tesi. Saranno introdotti i concetti di *tensione superficiale*, *bagnabilità* (Sez. 1.1) e *viscosità* (Sez. 1.2), che nella sezione successiva (Sez. 1.3) saranno utilizzati per una breve rassegna critica di studi, dedicati al moto di gocce sessili su substrati oscillanti.

1.1 Tensione superficiale e bagnabilità

I fenomeni interfacciali acquisiscono importanza rispetto a quelli di volume a mano a mano che si riduce la dimensione degli oggetti considerati, poiché aumenta il rapporto superficie-volume. Per gocce liquide di alcuni microlitri è essenziale perciò considerare il ruolo predominante delle forze che si sviluppano a cavallo della pellicola superficiale: le forze *capillari*. In presenza di una separazione tra due fluidi immiscibili (come ad esempio acqua e aria) le molecole poste all'interfaccia risentono di un sostanziale sbilanciamento di forze rispetto a quelle situate all'interno. Questo fatto, come noto, risiede nell'isotropia delle interazioni intra-molecolari (interazioni di Van der Waals, legami a idrogeno,...) nelle varie parti del fluido. Ove dette interazioni (solitamente attrattive) cessano di essere isotrope, cioè in prossimità della superficie di separazione, le molecole sono sottoposte ad una risultante diretta verso il *bulk* e tendono perciò ad occupare la minima area

compatibile con le condizioni al contorno.

All'aumentare della superficie aumenta il numero di interazioni molecolari non bilanciate e quindi l'energia (libera) ad esse associata. Per espandere la superficie (A) è pertanto necessario fornire lavoro (W).

La *tensione superficiale* γ rappresenta l'energia fornita dall'esterno per ottenere un aumento unitario della superficie dell'interfaccia, ossia:

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial A} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (1.1)$$

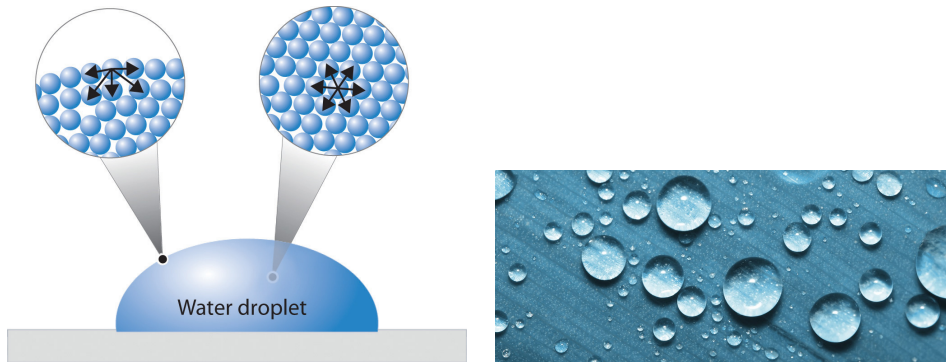
ove T è la temperatura e p la pressione sul liquido.

Equivalentemente, la tensione superficiale si può interpretare come la forza per unità di lunghezza L che il fluido esercita perpendicolarmente ad ogni sezione dell'interfaccia:

$$\gamma = \frac{\partial F_{\perp}}{\partial L} \quad (1.2)$$

Questa forza, detta *forza capillare*, rende la pellicola superficiale una membrana tesa e ne stabilisce la geometria in ogni condizione di equilibrio.

In virtù di ciò, evidentemente, una minuscola goccia liquida posta in aria, pendente da un ago oppure posta su di un piano (*sessile*) tenderà ad assumere una forma emisferica e vi si accosterà tanto più quanto più il contributo capillare domini su quello gravitazionale.



(a) Tensione superficiale di una goccia sessile. Le interazioni cui sono soggette le molecole all'interfaccia sono sbilanciate, mentre non lo sono quelle nel *bulk*.

(b) Goccioline d'acqua su una superficie.

Figura 1.1: Cause ed effetti della tensione superficiale.

Al di sotto di una certa dimensione caratteristica, detta *lunghezza di capil-*

larità, definita come

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\gamma/g\rho} \quad (1.3)$$

¹, la forma di una goccia sessile dipende unicamente dall'equilibrio fra le tensioni cui sono soggette le tre interfacce esistenti: quella tra substrato solido e liquido (γ_{SL}), quella tra solido e ambiente gassoso (γ_{SG}) e la tensione superficiale del liquido in aria (γ) dianzi presentata. Qualora il dispendio energetico per la formazione di un'interfaccia solido-liquido ed un'interfaccia liquido-vapore fosse inferiore a quello richiesto per formare un'area di separazione solido-vapore la goccia cesserebbe di essere la conformazione favorita e si formerebbe un sottile film liquido sulla superficie: in questo caso la superficie sarebbe *completamente bagnata* dal liquido. In formule:

$$\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma \quad (1.4)$$

In altri termini la discrepanza tra i due termini della disuguaglianza precedente, detta *Spreading Parameter*, S , permette di discriminare tra un regime di *bagnabilità completa* o *parziale* in base al bilancio energetico nella formazione delle interfacce:

$$S \doteq \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma = [E_{subst}]_{dry} - [E_{subst}]_{wet} \quad (1.5)$$

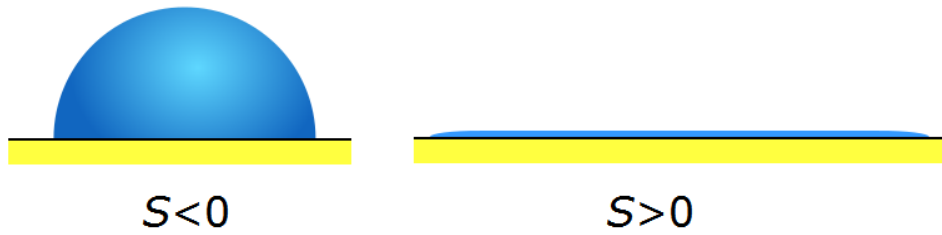


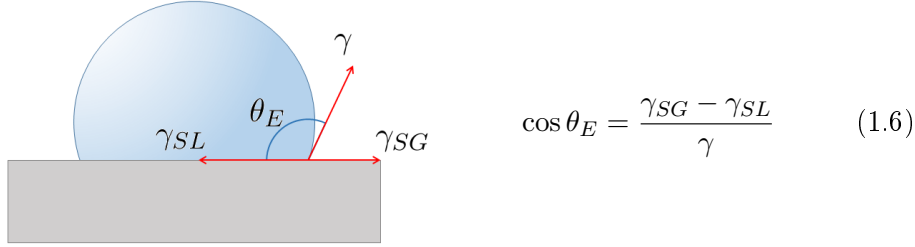
Figura 1.2: Spreading parameter S nel caso di due diversi regimi di bagnabilità: $S < 0$ - *parziale* (sx) e $S > 0$ - *totale* (dx).

Se $S > 0$, come visto, si ha *completa bagnabilità*, mentre per $S < 0$ la bagnabilità è detta *parziale* e la goccia, qualunque sia la sua dimensione, è ben delimitata dalla linea che separa le tre fasi, la *linea di contatto*, stagliandosi

¹ La *lunghezza di capillarità* rappresenta il parametro di confronto tra forze capillari e forza peso. γ è la tensione superficiale del liquido, ρ la sua densità e $g = 9.81m/s^2$ l'accelerazione di gravità. Nel caso dell'acqua a 20° $k^{-1} \simeq 2.7mm$ e poco meno per molti altri liquidi comuni.

sopra di essa in una superficie convessa che forma un angolo caratteristico con la superficie solida, detto appunto *angolo di contatto*.

Quest'ultimo, denotato con θ_E , è definito dalla condizione di equilibrio statico tra le tre tensioni, proiettate sul piano del substrato, nota come *legge di Young-Dupré*:



Nel caso di wetting non completo, il valore dell'angolo θ_E permette di classificare il comportamento del substrato nei confronti del liquido con cui è a contatto:

se $\theta_E < 90^\circ$ la superficie è detta *liofila* (o *idrofila* nel caso in cui il liquido sia l'acqua);

se $\theta_E > 90^\circ$ la superficie è detta *liofoba* (o *idrofoba*), con $\theta_E > 150^\circ$ come caso estremo, per il quale si parla di *superidrofobicità*.

L'affinità tra substrato e liquido, e perciò la rispettiva bagnabilità, è una caratteristica intrinseca dei loro costituenti chimici e fisici. Esempi di regimi di wetting diversi esibiti da alcune sostanze sono riportati in Fig 1.3.

1.1.1 Isteresi dell'angolo di contatto

L'angolo di contatto di Young definito nella sezione precedente è però l'unico angolo di equilibrio soltanto nel caso ideale; nella realtà la presenza di asperità, imperfezioni o disomogeneità fisiche o chimiche del substrato permettono alla linea di contatto di rimanere vincolata per un intervallo, più o meno ampio, di angoli. E' questo il fenomeno denominato *pinning*: la goccia aderisce alla superficie e non scivola nonostante la risultante delle forze esterne sia non nulla.

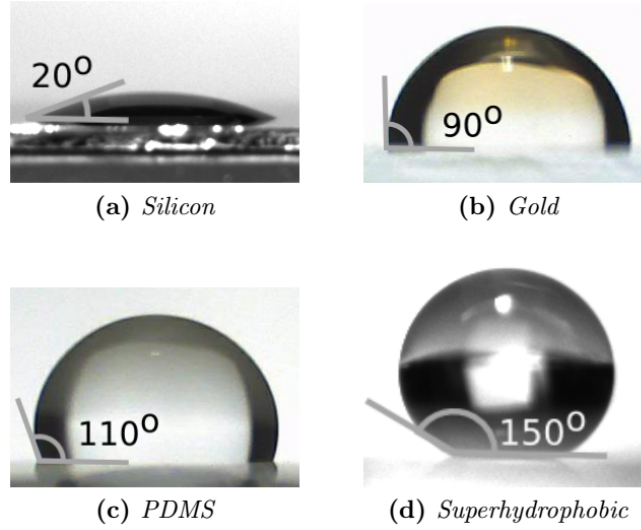


Figura 1.3: Angoli di contatto di una goccia d'acqua di $5\mu L$ sessile su superficie, rispettivamente, (a) di silicio, (b) d'oro, (c) PDMS (polidimetilsilossano) e (d) superidrofobica [33].

L'intervallo di angoli di contatto per il quale la goccia rimane vincolata ("*pin-nata*") è detto *isteresi* dell'angolo di contatto ed è, in generale, caratteristico dei dettagli microscopici della superficie (sia disomogeneità accidentali che pattern appositamente realizzati). L'intervallo d'isteresi è delimitato dai due angoli *dinamici*

θ_A : angolo di avanzamento (*advancing angle*), ossia l'angolo di contatto massimo oltre il quale la linea di contatto frontale avanza;

θ_R : angolo di ritiro (*receding angle*), ovvero l'angolo minimo sotto il quale la linea di contatto posteriore recede.

La risposta di una goccia alle sollecitazioni esterne, come gravità o oscillazioni del substrato, dipende fortemente dall'esistenza e dall'entità dell'isteresi dell'angolo di contatto, ovvero dalla differenza tra gli angoli dinamici anzidetti, poiché questa determina il grado di deformazione che la goccia può subire mantenendo il *pinning* (Fig. 1.4).

Per muovere la goccia sul substrato è pertanto necessario vincere le forze associate all'isteresi: le forze di adesione [31].

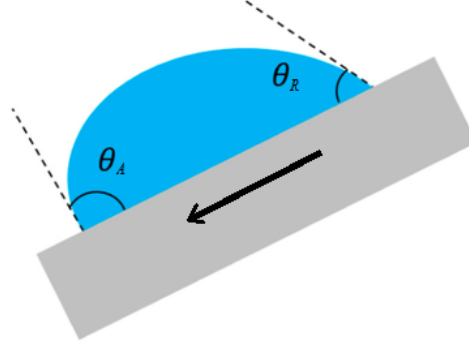


Figura 1.4: Deformazione di una goccia su una superficie inclinata. Gli angoli superiore ed inferiore variano fino ad assumere i valori di θ_R e θ_A , subito prima che la goccia scivoli.

1.2 Viscosità

Un'altra proprietà intrinseca di ciascun fluido che ne governa il moto è la *viscosità (dinamica)* η . Uno sforzo di taglio (*shear stress*) $\sigma \doteq \frac{F}{S}$, applicato alla superficie, provoca l'instaurarsi di un gradiente (stazionario) di velocità nello strato liquido, detto *shear rate* $\dot{\gamma} = \frac{\partial v}{\partial z}$ (Fig. 1.5).

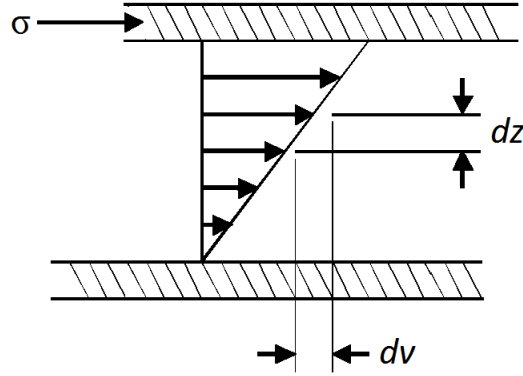


Figura 1.5: Risposta di un fluido ad uno sforzo di taglio σ .

Evidentemente lo *shear rate* sarà tanto maggiore quanto maggiore è lo sforzo di taglio applicato. La costante di proporzionalità tra le due grandezze reologiche è il *coefficiente di viscosità*:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1.7)$$

Essa descrive la resistenza di un materiale allo scorrimento ed ha le dimensioni di una pressione per un tempo ($Pa \cdot s = 0.1 P$ nel S.I.).

I fluidi per i quali η è costante sono detti *newtoniani* e sono caratterizzati da una rappresentazione sul piano $\sigma - \dot{\gamma}$ completamente lineare. Esistono tuttavia anche casi, e sono i più comuni, nei quali la risposta allo *shear stress* non è lineare e, di conseguenza, la η presenta una dipendenza ulteriore² da $\dot{\gamma}$.

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (1.8)$$

Questo comportamento identifica una vastissima categoria di fluidi, detti appunto fluidi *non-newtoniani*, per i quali la viscosità varia con lo shear rate (Fig. 1.7) Si classificano in questo ambito tre categorie di fluidi: *shear thinning*, *shear thickening* e *Bingham*.

Fluidi *shear thinning*

Per i fluidi pseudoplastici o *shear thinning* la viscosità diminuisce all'aumentare dello *shear rate*: essi divengono in sostanza più fluidi all'aumentare dello stress applicato e per questo sono detti anche fluidi *reofluidificanti*.

A questa famiglia appartengono generalmente le dispersioni di polimeri a catena lineare: le molecole si trovano a riposo altamente aggrovigliate e tendono a disintrecciarsi all'aumentare dello stress, seguendo la direzione dello stesso, col risultato di migliorare lo scorrimento, ovvero di diminuire la viscosità. Appartengono a questa categoria il sangue, molte soluzioni di biopolimeri e un gran numero di liquidi d'uso industriale come vernici, schiume e adesivi [34, 35, 30].

Fluidi *shear thickening*

Nei fluidi dilatanti o *shear thickening*, al contrario dei precedenti, la viscosità aumenta all'aumentare della velocità di taglio e per questa ragione sono detti anche fluidi *reoispesenti*.

Si osserva questo tipo di comportamento sia in sospensioni colloidali (le particelle in sospensione tendono ad agglomerare, opponendosi allo scorrimento,

² Il modello generalmente usato per descrivere questa dipendenza è una legge di potenza del tipo $\eta(\dot{\gamma}) \propto \dot{\gamma}^{n-1}$. A seconda dell'esponente n si generalizzano i vari comportamenti visualizzati in (Fig. 1.7).

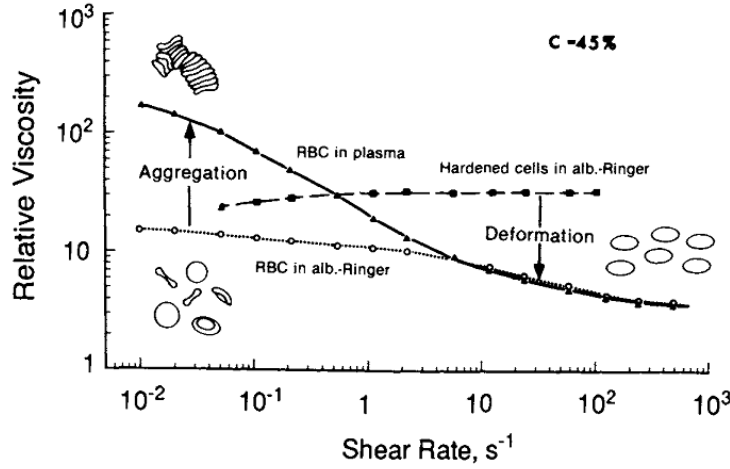


Figura 1.6: Viscosità (apparente) del sangue umano in funzione dello *shear rate* [36].

con conseguente aumento di viscosità) che in soluzioni di biopolimeri particolarmente lunghi e ramificati (il tempo caratteristico di svolgimento del reticolo di macromolecole domina i tempi di scorrimento). Un noto esempio di fluido *shear thickening* è rappresentato dalle soluzioni di amido di mais in acqua [34, 35, 36].

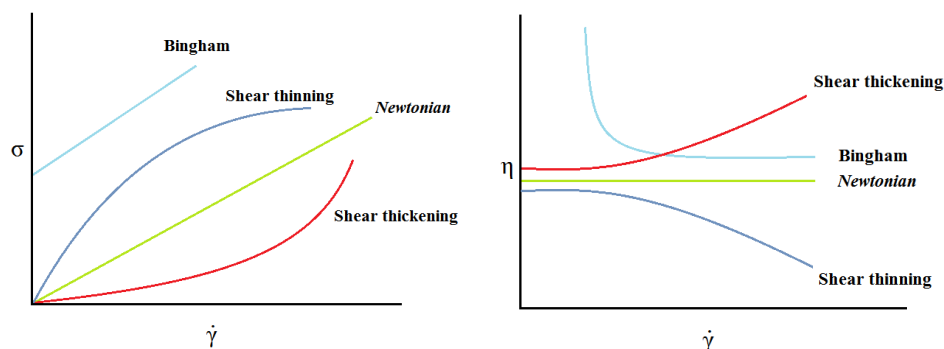
Fluidi *alla Bingham*

I sistemi caratterizzati da comportamento newtoniano al di sopra di uno sforzo di soglia, cioè da una dipendenza del tipo

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} + \sigma_0 \quad (1.9)$$

sono chiamati fluidi viscoplastici o *alla Bingham*. Tali materiali iniziano a comportarsi come un fluido solo dopo il superamento di una soglia di scorrimento (*yield stress*). Questo tipo di comportamento deriva dalla struttura reticolare generalmente posseduta da questi sistemi, che viene meno nel momento in cui si producano delle sollecitazioni uguali o superiori al limite di scorrimento. Il fenomeno della plasticità può risultare reversibile o meno a seconda che la struttura reticolare possa essere recuperata o meno.

Esempi di sistemi viscoplastici sono il ketchup, molti tipi di creme, gel o unguenti [34, 37].



(a) Sforzo di taglio in funzione dello *shear rate*. (b) Viscosità in funzione dello *shear rate*.

Figura 1.7: Comportamento di varie categorie di fluidi.

L'affinarsi delle tecniche applicate in reologia, ossia nello studio dello scorrimento dei fluidi in seguito a sollecitazioni, ha permesso negli anni una ampia classificazione dei fluidi oggi conosciuti, sia naturali che artificiali. Risulta oggi noto, così, come la maggior parte dei liquidi, ed in special modo i fluidi biologici, siano non-newtoniani e presentino, nella quasi totalità dei casi, comportamenti intermedi tra quelli tipici delle categorie poc'anzi elencate o li compendino in diverse zone di *shear rate*. Lo studio dei *fluidi complessi* [34, 35, 30] acquisisce dunque importanza crescente sia nella ricerca di base che nelle applicazioni microbiologiche, mediche, alimentari e industriali [37, 36, 38].

1.3 Gocce su substrati oscillanti

L'incomprimibilità del volume di un liquido e l'elasticità della sua superficie permettono una vasta gamma di comportamenti armonici, su cui si concentra il seguito di questa tesi.

Una goccia d'acqua (ad esempio), immaginata per semplicità sferica e su cui non agiscono forze esterne, presenterà, per quanto detto, delle frequenze di risonanza, corrispondenti alle possibili onde stazionarie sulla sua superficie, sostenute dall'azione di richiamo elastica della tensione superficiale. Tale insieme di *modi normali* fu studiato per la prima volta da Lord Kelvin sul finire dell'800 [39] e successivamente da altrettanto illustri fisici, quali Rayleigh [40], Lamb [41] e Chandrasekhar [42].

La soluzione di Lamb al problema delle autofrequenze di una goccia libera,

nota come *modi normali di Rayleigh-Lamb* è la seguente:

$$F_l = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{l(l+2)(l-1)}{3\pi}} \frac{\gamma}{\rho V} \quad (1.10)$$

Tale espressione identifica ogni modo normale con un intero l e ne fornisce la frequenza al variare della densità ρ , del volume V e della tensione superficiale γ del liquido, nel caso di una goccia sferica sospesa nel vuoto, in assenza di peso e di viscosità.

Risulta evidente dall'espressione precedente come la prima autofrequenza non nulla sia quella corrispondente a $l = 2$, che identifica il modo *fondamentale*. La relazione tra la progressione dei modi e quella degli interi l è quindi essenziale per stabilire la corretta corrispondenza e va stabilita univocamente a partire dal numero di lunghezze d'onda contenute nel profilo della goccia. Questo procedimento presenta però alcune ambiguità nel caso di gocce non perfettamente sferiche, come sarà discusso nel seguito.

Nel caso di gocce sessili parte delle ipotesi di idealità della (1.10) devono essere abbandonate: la superficie non è sferica e non vi può essere moto attraverso il piano di contatto. La linea di contatto introduce una condizione al contorno aggiuntiva e la dipendenza della superficie libera dal volume cessa di essere banale, variando con l'angolo di contatto. In queste condizioni la superficie della goccia si arricchisce di un complesso di modi di risonanza, le cui frequenze non possono più, in generale, essere determinate esattamente sulla base di espressioni analitiche del tipo (1.10).

1.3.1 Oscillazioni verticali

Una goccia liquida deposta su di un substrato sottoposto a vibrazioni verticali esibisce una varietà di deformazioni a seconda della frequenza e dell'accelerazione della forzante. La tensione superficiale del liquido agisce da forza di richiamo verso la forma di equilibrio e permette un comportamento elastico dell'interfaccia, sulla quale si instaurano e trasmettono perturbazioni transienti o stazionarie. Nel secondo caso la goccia si trova in risonanza con la forzante e la frequenza di oscillazione coincide con un'autofrequenza nello spettro delle onde stazionarie sulla pellicola superficiale. Quest'ultima può essere vincolata dal pinning (modi di tipo I [45]) della linea di contatto

oppure può essere libera di espandersi e contrarsi periodicamente attorno alla posizione di equilibrio (modi di tipo II), a seconda che la goccia sia sottoposta ad accelerazioni sufficientemente ampie da provocare il *depinning* o meno.

La determinazione dei modi di risonanza di gocce sessili sottoposte a oscillazioni verticali è stata oggetto di studi recenti. Strani e Sabetta [46, 47] hanno sviluppato per primi un metodo approssimato, basato sulle funzioni di Green, per la soluzione del problema, evidenziando l'esistenza, per gocce vincolate, di un modo normale aggiuntivo rispetto al modello di Rayleigh-Lamb.

Studi sperimentali di Perez e Brechet [48], Sudo et al. [49] e Vukasinovic [50] estendono la caratterizzazione sperimentale dei modi normali di gocce sessili, comprovando l'andamento generale $F \sim \sqrt{\frac{\gamma}{\rho V}}$ che governa la (1.10). I risultati più rilevanti nell'ambito in oggetto sono da ascrivere a Noblin et al. [45, 51] e a Sharp et al. [52], che hanno sviluppato, attraverso opportune approssimazioni, delle espressioni analitiche simili alla (1.10), comprovandone la validità sperimentalmente.

L'approccio di Noblin et al. è stato quello di combinare la condizione di stazionarietà delle onde semiintere sul profilo della goccia

$$L = \frac{n\lambda}{2} \quad (1.11)$$

con la relazione di dispersione per onde capillari soggette a gravità sulla superficie di uno specchio d'acqua di profondità h :

$$\omega^2 = \left(gq_j + \frac{\gamma}{\rho} q_j^3 \right) \tanh(q_j h) \quad (1.12)$$

ove q_j rappresenta il vettore d'onda della perturbazione identificata dall'intero j . Per onde stazionarie lungo un profilo 1D vale la

$$q_j = \frac{2\pi}{\lambda_j} = \frac{\pi(j - 1/2)}{p} \quad (1.13)$$

ove p è la lunghezza d'arco corrispondente a metà del profilo della goccia, parametro che dipende implicitamente dal volume e dall'angolo di contatto. Non esistendo un'espressione analitica per il caso generale (1.3.1), sono stati calcolati numericamente diversi profili esatti e dedotto p al variare del

volume.

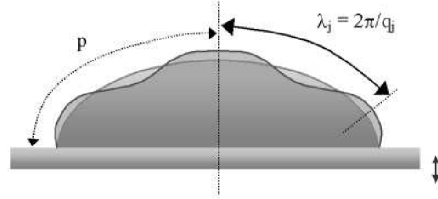


Fig. 6. Pseudo wavelength for mode $j = 3$.

Figura 1.8: Lunghezza d'onda del modo $j = 3$ e semilunghezza d'arco p [45].

Allo stesso tempo, l'espedito di Noblin et al. è stato quello di identificare la profondità del bagno h con l'altezza media della goccia, considerata come il rapporto tra il suo volume e l'area basale. Le frequenze ottenute in questo modo dalla Eq (1.12) sono state confrontate con i risultati sperimentali ottenuti per gocce d'acqua di volumi compresi tra 0.1 e 3 mL su substrato di polistirene, mostrando un buon grado di compatibilità.

La Eq (1.12) esibisce una dipendenza da q_j , e quindi da V , risultante dalla concomitanza di due effetti: il primo ($gq_j \tanh(q_j h)$) dovuto alla forza peso ed il secondo ($\frac{\gamma}{\rho} q_j^3 \tanh(q_j h)$) alle forze capillari. Al di sotto della *lunghezza di capillarità*³ il contributo del primo termine risulta trascurabile rispetto al secondo e la (1.12) segue lo stesso andamento generale della (1.10).

Il lavoro pionieristico di Noblin, caratterizzato da un forte grado di semplificazione rispetto a modelli preesistenti, ma da un buon accordo con l'esperimento, ha avuto seguito in molti altri studi, basati sullo stesso approccio semianalitico. Fra tutti, lo studio di Sharp et al. [52, 53], concentratosi sull'analisi dei modi di risonanza di gocce d'acqua in regime di capillarità su substrati di PDMS, ha risolto il problema 1.3.1 (pag. 14) approssimando il profilo delle gocce con archi di circonferenza. In tal modo la condizione di onde stazionarie lungo l'arco è

$$2p = 2R\theta = \frac{n\lambda}{2} \quad (1.14)$$

ove λ è la lunghezza d'onda del modo. Combinando questa con l'espressione per il raggio R di una sfera troncata da un piano che ne racchiude un volume

³ k^{-1} , def. in (1.3) e che per l'acqua vale $\sim 2.7 mm$.

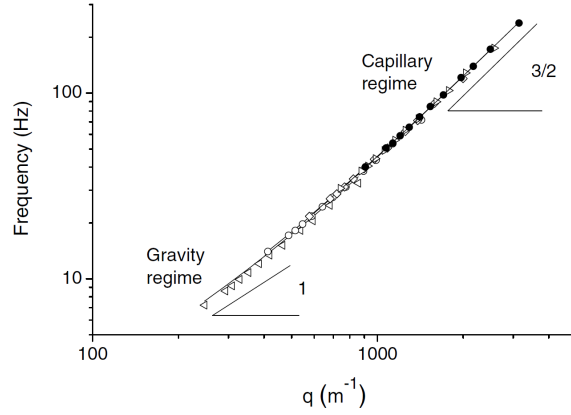


Fig. 7. Log-log representation of the resonance frequencies as a function of the wave vector. ($\triangleleft$) $j = 2$, ($\circ$) $j = 3$, ($\diamond$) $j = 4$, ($\triangleright$) $j = 5$ and ($\bullet$) $j = 6$. The straight line represents calculated values of the model. Drop volumes vary from 0.1 mL to 3 mL.

Figura 1.9: Andamento delle autofrequenza in funzione del numero d'onda $q(V) \propto V^{-1/3}$ per vari modi di risonanza; è evidente il diverso comportamento del regime di capillarità rispetto a quello di gravità. Grafico tratto dall'articolo di Noblin et al.

V e con cui forma un angolo θ

$$R^3 = \frac{3V}{\pi(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta)} \quad (1.15)$$

Sharp riesce a ottenere dalla (1.12) una prima espressione per le armoniche su piccole gocce sessili:

$$F_n = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{n^3 \gamma}{24 \rho V} \left(\frac{\cos^3 \theta - 3 \cos \theta + 2}{\theta^3} \right)} \quad (1.16)$$

ove n è l'intero identificativo del modo e θ coincide con l'angolo di contatto θ_E .

All'atto della verifica sperimentale, la (1.16) è risultata in ottimo accordo con l'andamento generale della distribuzione ma non nei valori numerici, che sono risultati uniformemente sovrastimati. Lo studio di Sharp et al. si è quindi concluso con l'introduzione di un fattore correttivo empiricamente determinato $\alpha \simeq 0.81$:

$$F_n \cong 0.81 \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{n^3 \gamma}{24 \rho V} \left(\frac{\cos^3 \theta - 3 \cos \theta + 2}{\theta^3} \right)} \quad (1.17)$$

Un contributo altrettanto importante allo sviluppo di un modello per la determinazione dei modi di vibrazione di gocce sessili e pendenti proviene da Temperton [33, 54], che riprende l'approccio di Noblin e Sharp, incorporando la dipendenza della (1.12) da h attraverso ragionamenti di carattere geometrico:

$$F_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n^3 \pi \gamma}{4\rho V} \tanh \left[\frac{n\pi}{4\theta} \left(\frac{-\cos^4 \theta + 6 \cos^2 \theta - 8 \cos \theta + 3}{\cos^3 \theta - 3 \cos \theta + 2} \right) \right]} \quad (1.18)$$

$$F_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n^3 \pi \gamma}{4\rho V} \tanh \left[\frac{n\pi}{4\theta} (1 - \cos \theta) \right]} \quad (1.19)$$

Le espressioni precedenti, coincidenti entro pochi punti percentuali nel range di angoli esplorati in questi studi, predicono la distribuzione delle risonanze con ottima approssimazione.

In tutte le espressioni dianzi presentate (che rappresentano soltanto una breve rassegna dello stato dell'arte attuale), è da notare la persistenza di un legame del tipo $F_n \propto n^{3/2} V^{-1/2}$ tra autofrequenza n -esima e volume della goccia.

Quanto detto fin qui è valido per i modi normali *assissimetrici* di gocce forzate da oscillazioni verticali (normali alla superficie). Chang, Bostwick, Steen e Daniel [55] estendono la caratterizzazione anche ai modi identificati da un ulteriore numero quantico, k , detto *numero polare*, che rende conto dell'accoppiamento tra armoniche lungo le due direzioni trasverse alla forzante: *modi non-zonali* e *tesserati*. Tali modi emergono soltanto rompendo la simmetria che caratterizza la direzione di oscillazione.

1.3.2 Oscillazioni orizzontali

Nel caso di oscillazioni parallele al substrato e normali alla gravità, il centro di massa della goccia sessile oscilla orizzontalmente, provocando una variazione periodica degli angoli di contatto. Per accelerazioni sufficientemente elevate ci si aspetta che gli angoli di contatto raggiungano la soglia

determinata dall'isteresi e che la linea di contatto si metta in moto periodico con spostamento netto nullo. In condizione di pinning, anche in questo caso è possibile indurre la goccia in risonanza al variare della frequenza, ma lo spettro delle pulsazioni proprie sarà, in generale, diverso da quello atteso per vibrazioni verticali.

Celestini e Kofman [56] riescono a dedurre un modello semianalitico le cui predizioni si applicano bene al primo modo di oscillazione orizzontale, il cosiddetto *rocking mode*.

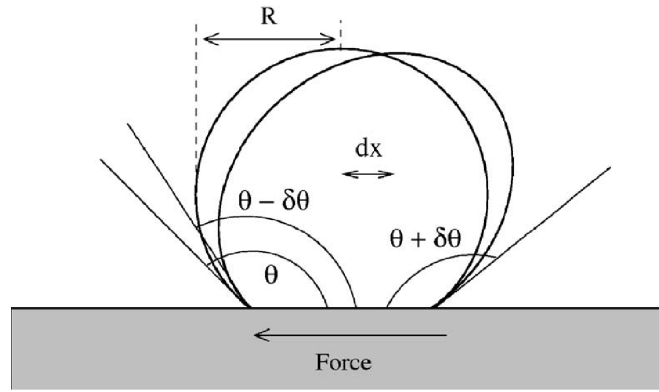


Figura 1.10: Rappresentazione del profilo di una goccia sotto l'influenza di una forza esterna parallela al piano. La sua deformazione determina uno spostamento dx del centro di massa e una variazione $\delta\theta$ degli angoli di contatto [56].

Per una forza esterna abbastanza debole, la linea di contatto rimane vincolata e la superficie della goccia si deforma (Fig. 1.10). La deformazione è caratterizzata dallo spostamento dx del centro di massa e dalla variazione $\delta\theta$ degli angoli di contatto. Ipotizzando che queste variazioni siano piccole e simmetriche per l'angolo destro θ_d e sinistro θ_s , cioè

$$\theta_s = \theta_E + \delta\theta \quad \text{e} \quad \theta_d = \theta_E - \delta\theta \quad (1.20)$$

(con θ_E angolo di contatto di equilibrio), la variazione di superficie rispetto alla superficie di equilibrio S_0 , si può esprimere come

$$\Delta S = S_0 f(\theta) \delta\theta^2 \quad (1.21)$$

con $f(\theta)$ una funzione che rende conto della dipendenza di ΔS da S_0 e $\delta\theta$. Esprimendo nelle stesse variabili la forza di richiamo (in approssimazione

elastica) che la tensione superficiale γ oppone alla deformazione,

$$F = -\gamma S_0 h(\theta) \quad (1.22)$$

è possibile utilizzare l'espressione del modo fondamentale per un oscillatore armonico unidimensionale:

$$F_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{6\gamma}{\rho R^3} \frac{h(\theta)}{(1 - \cos \theta)(2 + \cos \theta)}} \quad (1.23)$$

con $h(\theta)$ un parametro che riassume in sé tutte le dipendenze geometriche di volume e superficie di una sfera trunca dall'angolo di contatto.

Utilizzando la (1.15), la formula per la frequenza di *rocking mode* di una goccia sessile di volume V e tensione superficiale γ in regime di capillarità diventa

$$F_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi\gamma}{\rho V} h(\theta)(1 - \cos \theta)} \quad (1.24)$$

E' da notare come la presenza del modo orizzontale fondamentale, imputato in prima istanza all'imposizione di una forzante ad esso parallela [56, 57], sia stata spesso caratterizzata come facente parte del medesimo spettro di Rayleigh-Lamb (1.10). Autori come Temperton [54] riportano l'identificazione di questo modo con il primo modo ($n = 1$) di risonanza di Rayleigh, cioè con l'autofrequenza evanescente eliminata dallo spettro da altri, come Dong e Chaudhury [58], per incompatibilità con la conservazione del volume e del pinning [33]. Sharp [52] individua il *rocking mode* nell'ambito dei modi naturali, identificandolo con l'intero $j = 2$. Ad autori come Daniel [57] e Strani [46] si attribuisce la scoperta di questa vibrazione trasversale a frequenze inferiori a quelle previste dalla (1.10). Infine Chang [55] riporta la possibilità di eccitare tale risonanza anche con vibrazioni verticali, pur concentrando il proprio lavoro sulla caratterizzazione dei modi simmetrici (*pumping modes*).

Questa panoramica di analisi diverse rende conto dell'elevata complessità del problema delle risonanze di gocce sessili. Questo fatto apporta ulteriore complicazione al confronto fra i risultati in letteratura, sia nell'ambito in oggetto che nello studio dei moti indotti da vibrazione, giacchè le frequenze

proprie delle gocce, ed in particolar modo quella di *rocking*, sono insitamente connesse con l'eccitazione di stati mobili. Per questa ragione, quindi, il raffronto tra i comportamenti di liquidi diversi è attuato attraverso un processo di *scaling* basato sulla frequenza di *rocking* attribuita a ciascuna goccia [21, 26], come sarà discusso in seguito.

1.3.3 Identificazione del modo

Il profilo di una goccia sessile in risonanza presenta un certo numero N di punti fissi, detti *nodi*, di cui fanno parte anche i punti di contatto (proiezione della linea di contatto lungo la linea di vista) e un numero $N - 1$ di *antinodi*, caratterizzati dalla massima ampiezza di oscillazione (Fig. 1.11). Seguendo la definizione data da Rayleigh e Lamb, molti autori utilizzano il numero di nodi (o di antinodi), presentati dalla superficie della goccia in risonanza, per identificare il modo che ne è caratterizzato. Il legame tra il numero di nodi, N e l'intero caratteristico l (o n o j , a seconda degli autori) non è però univoco.

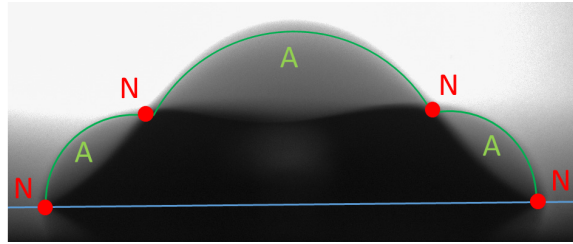


Figura 1.11: Deformazione caratteristica del primo modo normale (per una goccia d'acqua da $1 \mu L$ a 284 Hz), identificato convenzionalmente con $l = 1$. Evidenziati in **rosso** i nodi (**N**) e in **verde** gli antinodi (**A**).

La relazione $L = \frac{l\lambda}{2}$ stabilisce che per $l = 1$ si ha una semilunghezza d'onda sul profilo, il che non è compatibile con la conservazione del volume per gocce sessili; per $l = 2$, invece, si ha un'intera lunghezza d'onda stazionaria sul profilo, ciò è compatibile con le ipotesi ma rappresenta la condizione di *rocking mode*, perciò non appartiene allo spettro dei modi normali eccitabili con oscillazioni verticali. Il primo modo normale accessibile sarebbe dunque quello identificato dall'intero $l = 3$, caratterizzato da $N = 4$ nodi, punti di contatto compresi. Un'illustrazione dell'analisi appena discussa è visibile in Fig. 1.12(a), estratta dall'articolo di Sharp [52].

Sembrerebbe quindi che all'aumentare del numero di nodi N , l cresca rispettando la legge $l = \frac{N}{2} + 1$, con N soltanto pari nel caso di modi assisimmetrici. Questa è anche la posizione di Deepu [59], che identifica i modi a partire dal più basso, con gli interi $l = 3, 5, 7, \dots$.

Chang [55], invece, inizia il conteggio dal rocking mode, considerando anche i modi non simmetrici (N dispari, esclusi dalla trattazione di Rayleigh [40]), cfr. Fig. 1.12(c). Mettu [60], seguendo la trattazione originale di Rayleigh (applicandola a gocce sessili), nella quale $j = 1$ ⁽⁴⁾ era un modo evanescente, inizia il conteggio da $j = 2$, cfr. Fig. 1.12(b). Noblin [45], infine, insiste sulla definizione $j = \frac{N}{2}$ ⁽⁴⁾, secondo la quale il modo fondamentale sarebbe quello indicato con $j = 2$, cfr. Fig. 1.12(d).

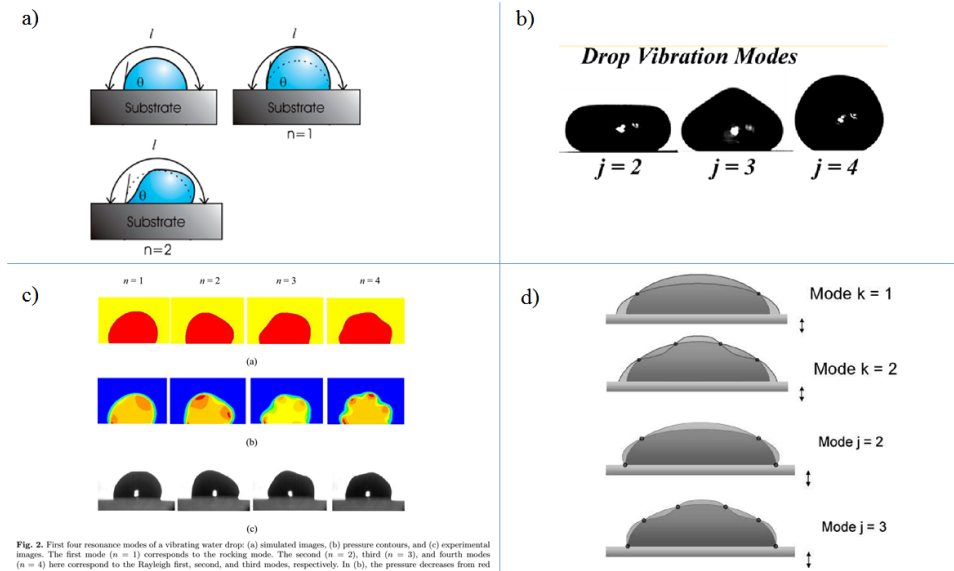


Figura 1.12: Identificazione dei modi secondo alcuni autori. **a)** Sharp [53], **b)** Mettu [60], **c)** Dong [58] e **d)** Noblin [45].

Questa breve rassegna vuole rendere conto della difficoltà a stabilire un criterio univoco per l'identificazione dei modi normali di gocce sessili e implica perciò delle scelte di convenzione che seguano la coerenza della trattazione. Nel lavoro qui presentato, seguendo il modello di altri autori affini [44, 43], sarà osservata la scelta di indicare i modi normali numerandoli a partire dal

⁴ Si usa qui la lettera j al posto di l , in conformità con la notazione dell'autore.

più basso eccitabile con l'apparato presentato in Sez. 2.1, che sarà perciò chiamato *modo fondamentale*. Questo presenta $N = 4$, vale perciò la regola (convenzionale) $l = \frac{N}{2} - 1$.

1.3.4 Oscillazioni oblique e induzione di moto

Quanto visto fin ora ha riguardato l'azione di oscillazioni parallele oppure perpendicolari alla forza peso. In ambo i casi si è dato risalto alla possibilità di vincere l'isteresi e forzare la linea di contatto a compiere un moto attorno alla posizione di equilibrio, pur tuttavia mantenendo un moto netto nullo. Questa condizione è resa possibile dalla simmetria propria dei sistemi analizzati.

Esistono però diversi modi per rompere questa simmetria e produrre le condizioni necessarie ad un moto netto della goccia: la funzionalizzazione dei substrati attraverso l'imposizione di un gradiente di bagnabilità [20, 57, 19] oppure di eterogeneità chimiche o fisiche [12] sono state indagate con successo, come pure l'azione simultanea di oscillazioni orizzontali e verticali [22], ma i risultati più rimarchevoli sono stati ottenuti attraverso la metodologia, più semplice, dell'applicazione di vibrazioni verticali a substrati inclinati.

I primi e più importanti studi in questo senso si devono a Brunet, Eggers e Deegan [21], che osservano sia moto di discesa (*slide*) che di risalita (*climb*) di gocce di acqua e di altri soluzioni acquose. L'inclinazione della superficie di appoggio della goccia permette un'azione asimmetrica dell'isteresi sugli angoli di contatto superiore θ_S ed inferiore θ_I del profilo: è possibile modulare l'ampiezza della forzante in modo che in un periodo soltanto θ_S superi l'angolo di ritiro θ_R e soltanto θ_I quello di avanzamento θ_A , nel qual caso i due lati si muovono nella stessa direzione e si ha scivolamento della goccia, come accadrebbe in assenza di vibrazioni ma per inclinazioni maggiori; oppure, nel caso inverso, la linea di contatto è indotta a spostarsi verso la parte superiore del piano con velocità che dipende dalle caratteristiche della forzante.

In ambo i casi il ruolo dell'isteresi è quello di rettificare le oscillazioni degli angoli di contatto, agendo in modo diverso su θ_S e θ_I e provocando un alternanza periodica di scivolamento e *pinning* denominata *stick-slip motion* [51] o *self-ratcheting* [21, 23].

Se la frequenza dell'oscillazione è tale da eccitare modi propri della goccia sessile, come descritto nelle sezioni precedenti, allora si assiste globalmente

ad una riduzione del *pinning* e la goccia fluttua sul piano come se l'attrito fosse ridotto. In questo caso, l'eventuale instaurarsi di un'oscillazione di *rocking* porta ad uno spostamento lungo il piano con velocità proporzionale all'accelerazione della forzante e nel verso determinato dalla fase reciproca dei modi di *rocking* e *pumping*.

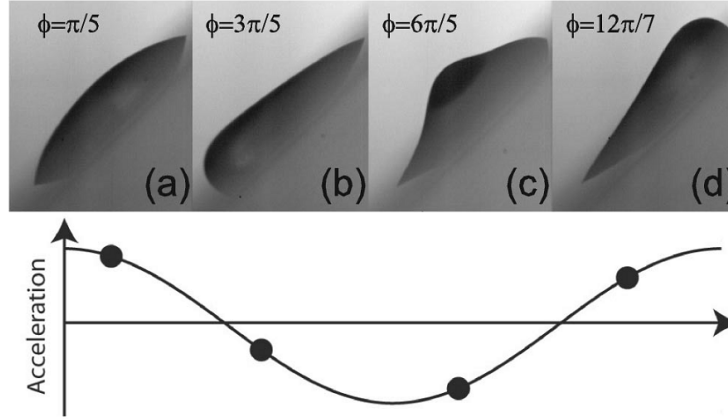


Figura 1.13: Climbing di un piano inclinato di 45° da parte di una goccia di $5\mu L$ (forzante a 60 Hz) [21].

Lo studio di Brunet et al. ha evidenziato l'esistenza di accelerazioni di soglia⁵, il superamento delle quali porta la goccia a diverse transizioni di fase. Per sollecitazioni modeste la linea di contatto rimane immobile e la goccia si trova nel regime di *pinning* (per volumi e inclinazioni compatibili con l'isteresi), aumentando l'accelerazione, i meccanismi poc'anzi discussi diventano importanti e la goccia inizia a scendere (*sliding*) poiché la forza netta non è sufficiente a contrastare la componente della gravità parallela al piano. Col superamento di una soglia successiva, le forze dovute alle vibrazioni e la componente parallela della forza peso si eguagliano, consentendo l'instaurarsi di una nuova situazione statica (metastabile). Aumentando ancora l'accelerazione il *self-ratcheting* diviene positivo e la goccia risale (*climbing*). In questo regime la forza dovuta alla vibrazione supera la componente parallela della forza peso e può essere aumentata fino ai limiti imposti dall'apparato o dall'interruzione del contatto tra substrato e goccia. Ricercando queste transizioni attraverso scansioni in frequenza, Brunet e collaboratori hanno costruito dei diagrammi di fase che sintetizzano le risposte

⁵ E' opinione consolidata che queste soglie dipendano dal numero capillare $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$ [21].

di gocce diverse (per volume e natura del liquido) ad un ampio spettro di sollecitazioni (Fig 1.14). Con modalità analoghe, esperimenti successivi [44, 43, 25, 26] hanno approfondito questa caratterizzazione, costruendo diagrammi di fase del tutto simili a quelli ottenuti da Brunet.

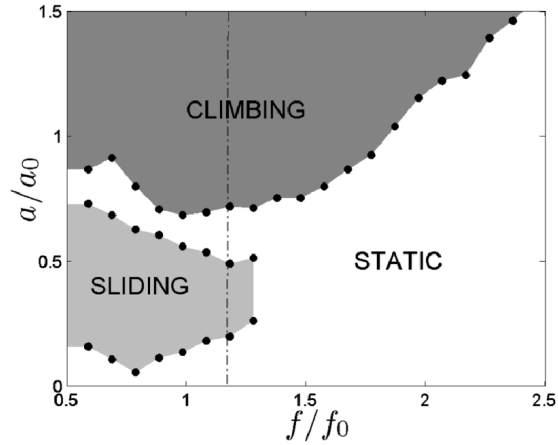
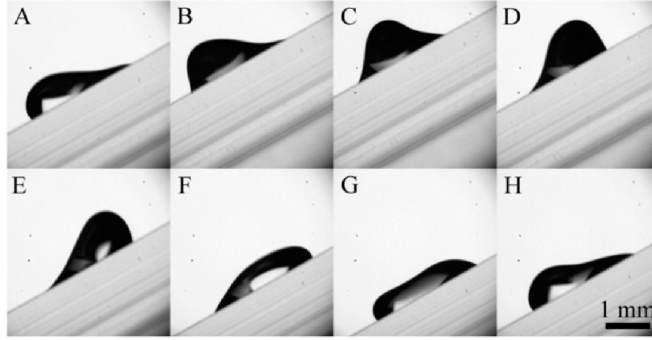


Figura 1.14: Diagramma di fase per una goccia d'acqua di volume $V = 5 \mu L$ su substrato inclinato di 45° . I fattori di normalizzazione sono $f_0 = 50.77$ Hz e $a_0 = 174 m/s$ [21].

Il lavoro di Brunet et al. ha fornito importanti evidenze circa la possibilità di controllare attivamente il moto di gocce submillimetriche, individuando collateralmente anche gli aspetti teorici essenziali per lo sviluppo di modelli [23, 24, 61]. Gli autori analizzano il ruolo dell'isteresi nella rottura di simmetria, ipotizzando la realizzazione di una forza di attrito di tipo non lineare ad essa associata e l'azione mobilizzante dei modi di risonanza. La spiegazione completa di questo interessante fenomeno è comunque ancora ampiamente dibattuta, rendendo indispensabile la realizzazione di studi sperimentali sistematici.

In quest'ottica, il gruppo di ricerca del *LaFSI*⁶ ha recentemente esteso la caratterizzazione dei regimi di risalita di gocce di $2 \mu L$ d'acqua e di varie soluzioni acquose di glicerolo (per esplorare un ampio range di η , a γ quasi costante) ed etanolo ($\eta \sim cost$, γ variabile) [26]. Gli autori hanno efficacemente sintetizzato i risultati del loro studio attraverso diagrammi di fase del tutto simili a quelli presentati nell'articolo di Brunet (Fig. 1.15).

⁶ Laboratorio di Fisica delle Superfici e Interfacce del Dipartimento di Fisica G. Galilei di Padova [4].



a: Risalita di una goccia d'acqua di $2 \mu L$.

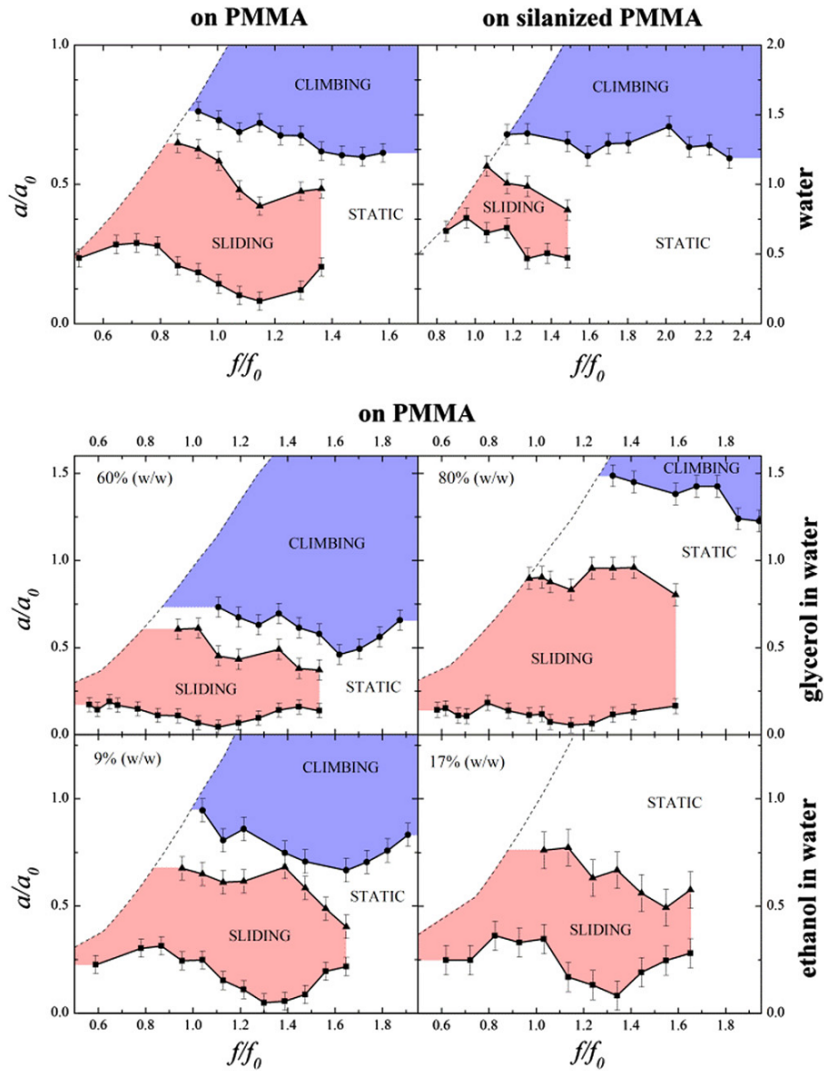


Figure 2. Dynamical phase diagrams of drops of different aqueous solutions corresponding to $V = 2 \mu L$ and $\alpha = 30^\circ$. The normalization factors are $a_0 = 241 \text{ m s}^{-2}$ and $f_0 = 70 \text{ Hz}$ for water on PMMA and $a_0 = 110 \text{ m s}^{-2}$ and $f_0 = 47 \text{ Hz}$ for water on silanized PMMA. For the other liquids they are comprised in the ranges $a_0 = 117\text{--}173 \text{ m s}^{-2}$ and $f_0 = 48\text{--}59 \text{ Hz}$.

b: Diagrammi di fase tratti da [26]. (La didascalia originale contiene i parametri di riscaldamento che rendono possibili i confronti con Brunet [21]).

Figura 1.15: Immagini tratte dallo studio di Sartori et al [26].

1.3.5 Oscillazione di gocce viscoso

La viscosità η del fluido sottoposto a vibrazioni ha sicuramente influenza sulla risposta della goccia, per quanto, a ben vedere, questa grandezza fisica sia totalmente assente dalle Eq (1.10), (1.12), (1.17), etc...

Dall'analogia del sistema con un oscillatore smorzato ci si attende che gli effetti viscosi siano responsabili dell'attenuazione (*damping*) della risposta armonica, quindi che la deformazione della goccia in risonanza risulti ridotta di un fattore dipendente da η .

I primi studi, già citati⁷, di Rayleigh, Lamb e Chandrasekhar forniscono un'espressione per il *fattore di smorzamento*⁸ delle oscillazioni di modo normale:

$$\Gamma = \frac{\eta(2l+1)(l-1)}{\rho R^2} \quad (1.25)$$

ove, come di consueto, R è il raggio della goccia, ρ la sua densità, η la viscosità dinamica e l è il numero del modo.

Nel caso di gocce sessili, tuttavia, lo scenario si complica grazie alla comparsa di effetti di interazione viscosa tra massa fluida e superficie solida (attrito dinamico). Studi recenti ([33] et ibi cit.) hanno sviluppato una descrizione del fenomeno basata sulla somma di due contributi: quello succitato del *damping* viscoso e quello derivante dall'interazione con il substrato

$$\Gamma = \Gamma_{bulk} + \Gamma_{surf} \quad (1.26)$$

ove

$$\Gamma_{bulk} = \frac{2\eta}{\rho} \left(\frac{n\pi}{2R\theta} \right)^2 \quad (1.27)$$

rappresenta il termine predominante, analogo alla Eq. (1.3.5), mentre

$$\Gamma_{surf} = \left(\frac{n^3 \pi^2 \alpha^2 \eta \gamma}{32 \rho R^5 \theta^5} \right)^{1/2} \quad (1.28)$$

è l'effetto del substrato ed è generalmente trascurabile per angoli di contatto $\theta \lesssim 70^\circ$.

⁷ 40, 41, 42.

⁸ Responsabile di un decadimento esponenziale dell'ampiezza del tipo $A \sim e^{-\Gamma t}$.

Quanto detto in precedenza descrive la risposta in ampiezza modulata dalla viscosità che va sotto il nome di *viscous damping*. Non si può escludere, comunque, che la complessità del fenomeno possa nascondere effetti di ordine superiore, nei quali sussista anche un'influenza della viscosità dinamica sulle frequenze di risonanza.

La maggioranza degli studi sperimentali qui considerati conferma esplicitamente di non aver osservato effetti viscosi nello spettro dei modi normali [55, 50, 62]. Alcuni autori, tuttavia, riportano un'abbassamento delle autofrequenze (*viscous red-shift*) all'aumentare della viscosità dei fluidi impiegati [60, 59] o di attendere tale fenomeno nel limite di alta viscosità [52].

Il lavoro presentato in queste pagine ha come obiettivo quello di ampliare l'indagine (già avviata in [62, 26]) sull'influenza della viscosità nel moto di gocce sessili indotto da vibrazioni e, in particolare, di testare gli effetti dovuti al carattere non newtoniano di alcuni fluidi esaminati. L'idea che la risposta della goccia all'asimmetria delle oscillazioni, già discussa a pag. 22, possa venir amplificata da fenomeni non lineari è alla base dei test effettuati con soluzioni polimeriche, quali poliacrilmide (PAA) e gomma di xantano (Xanthan).

Capitolo 2

Misure

Il Capitolo descrive il setup sperimentale, le procedure di misura e di elaborazione dei dati. L'apparato, composto da un oscillatore, l'elettronica per il suo controllo e la sezione ottica per l'acquisizione, è stato utilizzato, pur con piccole differenze, sia nello studio dei modi normali su substrato piano, Sez. 2.2.1, che nella caratterizzazione dei moti indotti da vibrazioni su substrato inclinato, Sez. 2.2.2. Al termine delle misure si è rivolta l'attenzione alla caratterizzazione della bagnabilità della superficie usata negli esperimenti, Sez. 2.2.3.

2.1 Apparato sperimentale

Il nocciolo dell'apparato di misura è costituito da un agitatore elettromeccanico (*shaker*), dal sistema di pilotaggio dello stesso e da una telecamera per l'acquisizione delle immagini, da cui estrarre via software le grandezze fisiche d'interesse (Fig. 2.1).

Agitatore

L'agitatore è un modello *LDS V101* prodotto dalla *Brüel & Kjær* (Fig. 2.2). Il suo funzionamento, molto simile a quello di un altoparlante acustico, si basa sull'interazione tra il campo di un magnete permanente (solidale al corpo) e quello indotto da una bobina mobile collegata ai morsetti (Fig. 2.2-c.(1)). Quest'ultima è collegata al campione tramite un alloggiamento per viti $M4(2)$, mediante il quale è possibile fissarvi il disco in acciaio (3) che

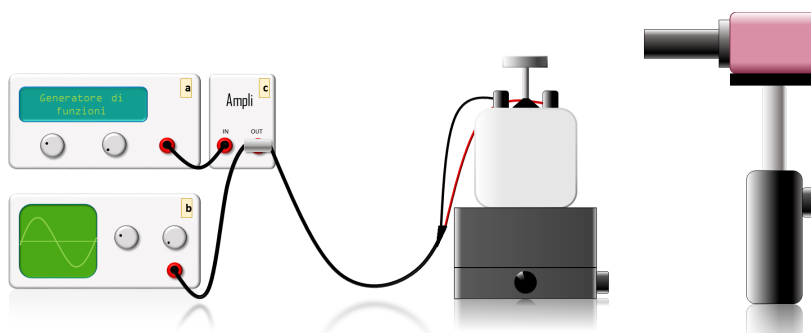


Figura 2.1: Illustrazione dell'apparato minimale. Generatore di funzioni e amplificatore di potenza (*a sinistra*) costituiscono il pilotaggio dello *shaker* elettromeccanico (*al centro*, posizionato su di un movimentatore x-y). *A destra* la telecamera descritta nel seguito.

funge da supporto per il cuneo di alluminio a 30° (4) o, nel caso dello studio dei modi normali, per il campione di PMMA stesso (5).

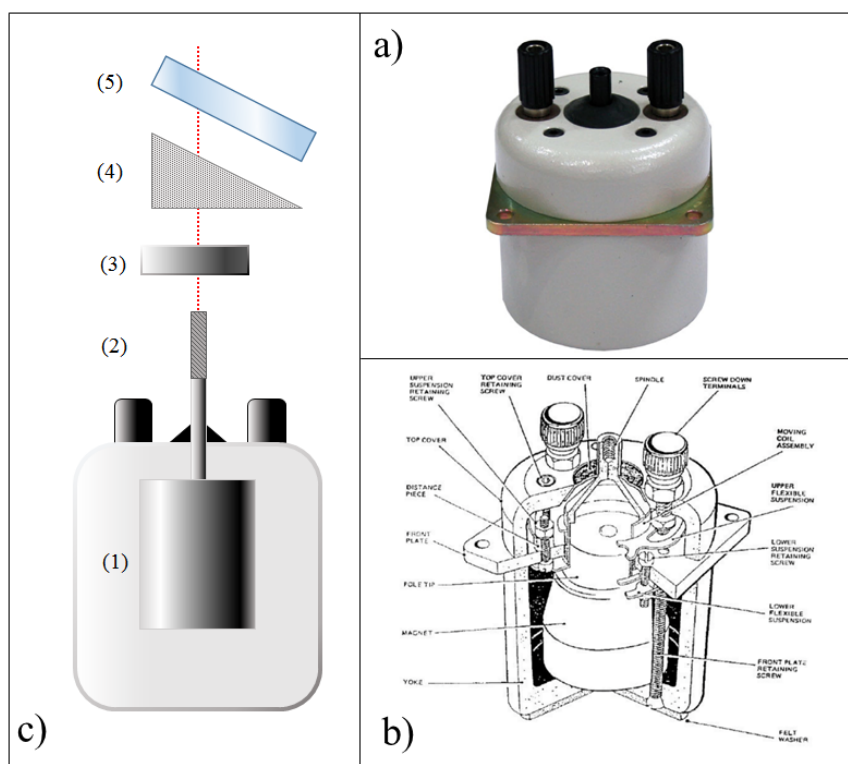


Figura 2.2: Agitatore elettromeccanico LDS V101: **a)** foto, **b)** spaccato, **c)** ancoraggio del campione.

Lo *shaker* è progettato per essere pilotato da un segnale sinusoidale con frequenza compresa tra 10 Hz e 10 kHz e fornire al massimo una forzante di 8.9 N di forza e 2.5 mm di ampiezza (picco-picco). Il segnale di pilotaggio è prodotto dal blocco a sinistra in Fig. 2.1 (Foto 2.4(1)), costituito da un generatore di funzioni, collegato ad un amplificatore di potenza e controllato tramite un oscilloscopio. L'amplificatore contiene anche un sistema di protezione per mantenere l'oscillatore nel range di sicurezza.

Telecamere

La telecamera rappresentata a destra in Fig. 2.1 (e visibile in Foto 2.4(6)) è una *Manta G-146*¹ montante obiettivo telecentrico 2x. Essa ha un frame-rate massimo di circa 17 fps, una risoluzione di 1388x1038 pixel ed è stata impiegata per l'acquisizione di immagini di aloni di superficie nei modi normali e per effettuare le misure di ampiezza di oscillazione, attraverso la conversione 425 px/mm.

Per ottenere informazioni aggiuntive sulla dinamica delle gocce e l'identificazione dei modi di risonanza, si è utilizzata una fotocamera veloce *Phantom v7.3*² montante un obiettivo macro³. La sua risoluzione massima è 800x600 pixel e il massimo frame rate è di 6688 fps, valore più che sufficiente all'osservazione delle dinamiche veloci nel range di frequenze esplorato. Le due camere, nel seguito indicate rispettivamente con *camera lenta* e *veloce* (cfr. Fig. 2.4), sono rappresentate in Fig. 2.3.

Per la ripresa di modi normali in gocce di volume superiore ai $5\mu L$ ci si è serviti di una camera *MV-D1024-160-CL8*⁴, dotata di risoluzione 1024x1024 px e di un frame rate di 150 fps (Fig. 2.3).

Per ottenere contrasto e luminosità necessari all'acquisizione, l'oggetto ripreso va retroilluminato da luce LED⁵ (Fig. 2.4(4)). Per facilitare l'allineamento e la messa a fuoco le telecamere, gli illuminatori e l'alloggiamento del campione sono posizionate su movimentatori.

¹ *Allied Vision Technologies.*

² *Vision Research.*

³ *Navitar 7000.*

⁴ *Photon focus.*

⁵ *Phlox.*



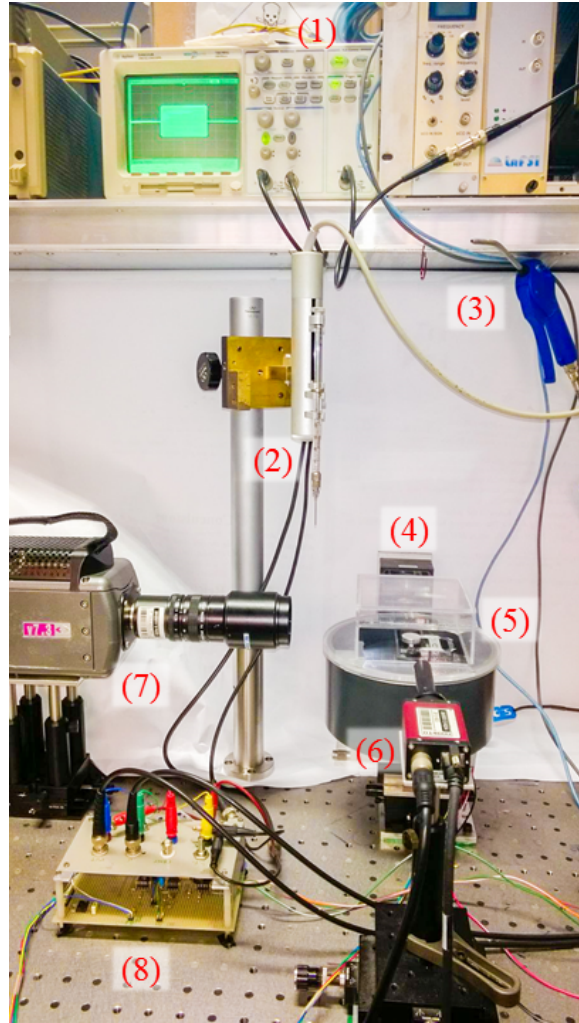
Figura 2.3: Fotocamere utilizzate (non in scala).

L'apparato sperimentale è poi coadiuvato da altri elementi indispensabili al controllo e alla manipolazione delle gocce. Una pompa-siringa⁶ (Fig. 2.4(2)) è responsabile della deposizione di volumi controllati (precisione del 2%) di liquido sul substrato. Un getto d'azoto, azionabile da un aeratore (Fig. 2.4 (3)), è utilizzato per rimuovere efficacemente le gocce tra una misura e l'altra, riducendo al minimo il deterioramento della superficie.

⁶ World Precision Instruments, Inc.

Figura 2.4: Fotografia complessiva dell'apparato sperimentale:

- 1) elettronica di pilotaggio e controllo (descritta anche in Fig. 2.1),
- 2) pompa-siringa,
- 3) aeratore di azoto,
- 4) illuminatore led,
- 5) camera d'alloggio del campione,
- 6) telecamera *lenta*,
- 7) telecamera *veloce*,
- 8) circuito di controllo dell'ampiezza (Appendice A).



Substrati

Il substrato sul quale ha luogo la dinamica delle gocce consta in un parallelepipedo di $1.5 \times 3 \times 0.3$ cm (Fig. 2.5, sinistra) ricavato da una lastra di polimetilmetacrilato (PMMA, commercialmente noto come *Plexiglass*). La scelta del materiale è stata determinata da precedenti indagini di Galvanetto [43] e Stefani [44] che indicano il PMMA come avente rugosità molto contenuta (ordine dei $10 \text{ \AA}$), grazie anche alla presenza di pellicole protettive con cui resta rivestito durante tutta la fase di manipolazione. La scelta della geometria piana, invece, si è imposta su quella più complessa, elaborata da Quagliati [25] e usata in analoghe circostanze da Sartori et al. [26], per le maggiori dimensioni delle gocce che si è deciso di studiare. Un substrato

sagomato *ad argine* di 2 mm (Fig. 2.5, destra), analogo a quelli usati da Quagliati e Sartori è stato comunque utilizzato per le misure preliminari su gocce da $2\ \mu\text{L}$.

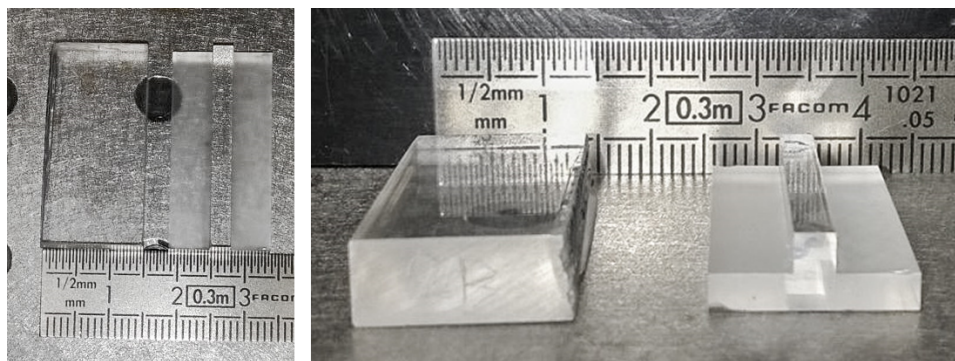


Figura 2.5: Substrati di PMMA: piano (*a sinistra*) e sagomato (*a destra*).
Viste in pianta e frontale.

Nel caso delle misure per lo studio dei modi normali (Par. 2.2.1), il substrato di PMMA precedentemente descritto è stato ancorato direttamente alla piattaforma vibrante (Fig. 2.2(3)), risultando così in buona approssimazione orizzontale.

Le misure riguardanti il *climbing* indotto da vibrazioni (Par. 2.2.2), invece, hanno coinvolto l'introduzione di un cuneo di alluminio (Fig. 2.2(4) e Fig. 2.6(III)), con inclinazione di 30° , tra supporto e substrato. L'assemblaggio è stato effettuato avendo cura di allineare il baricentro del cuneo con il perno dell'agitatore, ossia facendo coincidere un terzo della lunghezza del prisma di alluminio con il centro del disco di supporto (Fig. 2.2), al fine di minimizzare le oscillazioni spurie in direzioni diverse dalla verticale; questa necessità operativa ha richiesto anche l'introduzione di una vite con dado $M4$ al centro della faccia libera del cuneo, in luogo di contrappeso regolabile, per la correzione fine della vibrazioni laterali.

Il campione, una volta assemblato come descritto poc'anzi, è infine alloggiato in una camera cilindrica di PVC (Fig. 2.6(I)) realizzata dal Servizio Officina Meccanica del Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Padova e progettato da Sartori (cfr. [11], Appendice). Il box è di forma tale che il campione, posto sul supporto dell'agitatore, si trova su un'isola circondata da una vasca piena d'acqua. Questa vasca è poi chiusa da una scatola di Plexiglass (110 x 110 x 50 mm) con pareti laterali trasparenti, dello

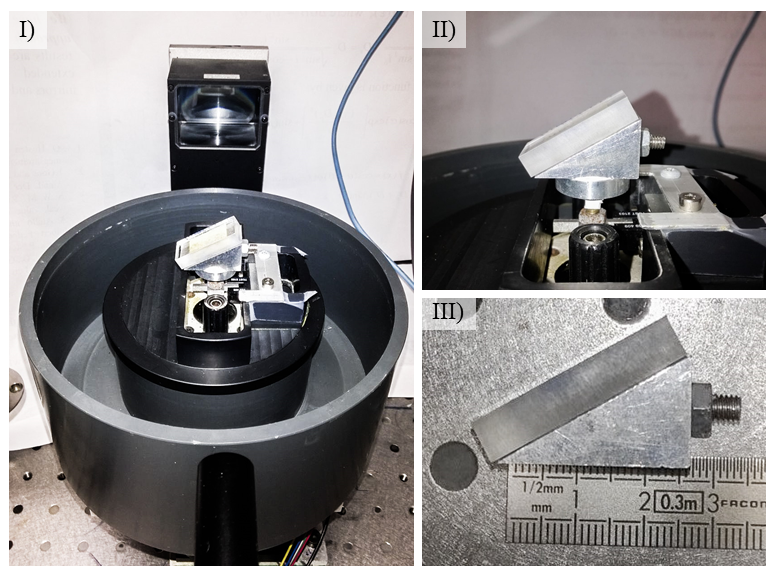
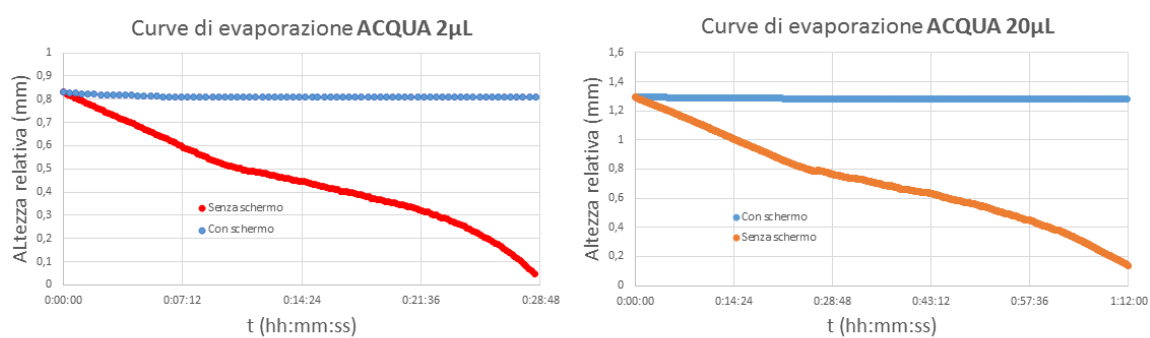


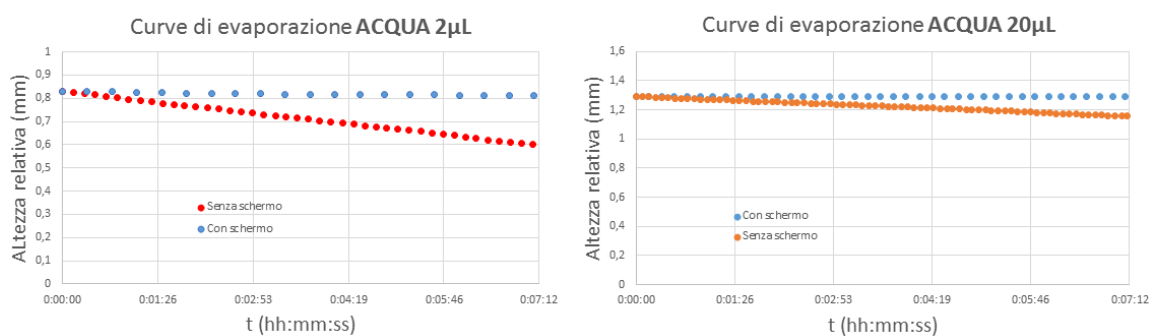
Figura 2.6: Substrato in posizione nella camera d'alloggio **I**). Particolare del substrato inclinato collegato all'oscillatore **II**). Substrato di PMMA ancorato al cuneo di alluminio a 30° **III**).

spessore di 3 mm, ortogonali alle linee di vista delle telecamere (Fig. 2.4(5)). La funzione di questo apparato è il mantenimento di un alto tasso di umidità nell'ambiente circostante il campione, al fine di ridurre quanto più possibile le variazioni incontrollate di volume per evaporazione cui le gocce sono soggette durante i tempi di misura.

Misure preliminari hanno assicurato la necessità di chiudere la camera d'alloggio suddetta soltanto per le misure, più lunghe, riguardanti la ricerca dei modi normali (gocce da $2 \div 20 \mu L$), per le quali il contenimento dell'evaporazione è più critico. In Fig. 2.7 si può osservare l'andamento dell'altezza di due gocce di diverso volume nel tempo ($T \sim 20^\circ$, $p \sim 1 \text{ atm}$) con o senza l'effetto dello schermo. Per misure di durata inferiore ai 3 min. (per $2 \mu L$) e 6 min. (per $20 \mu L$) si può considerare trascurabile la variazione del volume anche a campione scoperto.



(a) Curve di evaporazione di gocce d'acqua. Tempi dell'ordine dell'ora.



(b) Curve di evaporazione di gocce d'acqua. Tempi dell'ordine dei minuti.

Figura 2.7: Effetto dell'evaporazione sull'altezza di gocce di diverso volume, in presenza e assenza di schermo.

2.1.1 Preparazione delle soluzioni campione

I liquidi che sono stati oggetto di indagine del presente lavoro sono stati:

- acqua distillata, proveniente dal distillatore a condensazione del Laboratorio di Chimica⁷, nel seguito semplicemente ACQUA ;
- soluzione di glicerolo in acqua in proporzione al 60% in peso, nel seguito GLICEROLO 60%;
- soluzione di glicerolo in acqua in proporzione all'85% in peso, nel seguito GLICEROLO 85%;
- soluzione di *gomma di xantano* in acqua in proporzione di 800 *ppM* in peso, nel seguito XANTHAN 800PPM;
- soluzione di *gomma di xantano* in acqua in proporzione di 2500 *ppM* in peso, nel seguito XANTHAN 2500PPM;
- soluzione di *poliacrilammide* (a catena polimerica lunga) in acqua in proporzione di 2500 *ppM* in peso, nel seguito PAA 2500PPM.

Il *poliacrilammide* è un polimero a catena lunga ($M_w = 1.8 \cdot 10^7$ g/mol) e flessibile ottenuto per polimerizzazione di acrilammide, mentre lo *xantano* presenta una più rigida catena polisaccaride (Fig. 2.8) [63]. Entrambi i composti formano soluzioni acquose spiccatamente *shear thinning* [64].

Le proprietà fisiche d'interesse delle soluzioni preparate per questo lavoro sono riportate in Tabella 2.1.

Alle concentrazioni indicate si associa un errore dell'1%, dovuto alla precisione nella determinazione dei pesi di soluto e solvente. La preparazione delle soluzioni polimeriche (non-newtoniane) ha coinvolto una miscelazione allo *stirrer* durante tutta la notte prima dell'uso.

Durante tutti gli esperimenti la deposizione, mediante pompa-siringa, delle gocce sulla superficie è sempre stata subordinata ad un'attenta pulizia di quest'ultima, con flusso di acqua distillata e getto d'azoto (Fig. 2.4(3)) oppure, nel caso di contaminazione da parte di polimeri, anche con l'ausilio di una bacchetta in microfibra e di etanolo puro (CH_3CH_2OH).

⁷ Laboratorio di *Chimica 2* del Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Padova.

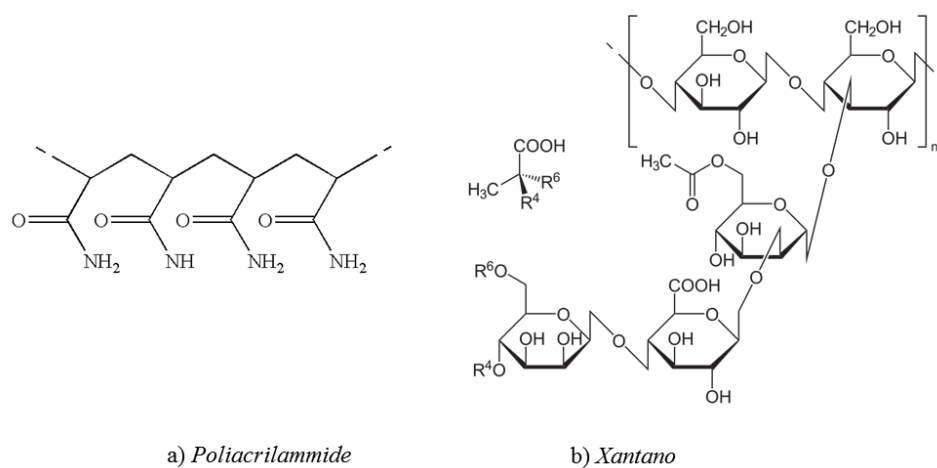


Figura 2.8: Formule di struttura dei polimeri usati.

SOLUZIONE	Tensione superficiale γ (mN/m)	Viscosità a $\dot{\gamma} \sim 0$; $T \simeq 20^\circ$ η_0 ($mPa s = cP$)	Densità ρ (g/m^3)	Reologia
ACQUA	72.5	1	997	Newtoniana
GLICEROLO 60%	67	10	1150	Newtoniana
GLICEROLO 85%	64.5	109	1220	Newtoniana
XANTHAN 800 PPM	71	80	1000	<i>Shear thinning</i>
XANTHAN 2500 PPM	70	2000	1000	<i>Shear thinning</i>
PAA 2500 PPM	70	15000	1000	<i>Shear thinning</i>

Tabella 2.1: Soluzioni acquose utilizzate e relative proprietà fisiche [65, 66, 67, 68, 69, 70, 64, 63].

2.2 Procedure di misura

La raccolta dei dati si è svolta in tempi e con modalità differenti per lo studio dei modi normali e per la successiva caratterizzazione dei moti di gocce indotti da vibrazioni.

Una volta assemblato e testato l'apparato, si è proceduto alla preparazione delle soluzioni e quindi ad un primo turno di test sulla loro risposta a sollecitazioni. In un secondo tempo si è avviata la raccolta dei dati riguardanti le frequenze di modo fondamentale di gocce di $2\mu L$ e $20\mu L$, unita ad uno studio più esteso del modo fondamentale di gocce d'acqua al variare del loro volume.

La parte principale dell'esperimento si è concentrata sullo studio delle dinamiche di gocce di liquidi sia newtoniani che non-newtoniani indotte da vibrazioni del piano inclinato. Le misure hanno portato all'elaborazione di diagrammi di fase analoghi a quelli presentati a pag. 24 e succ.

Alla fine delle misure, si sono studiate le caratteristiche di *wetting* dei fluidi sul substrato utilizzato e confrontate con quelle di un substrato vergine proveniente dalla stessa matrice.

2.2.1 Studio dei modi normali

Per lo studio dei modi normali si è scelto uno dei substrati ricavati dalla medesima lastra di PMMA e, una volta contrassegnato per poterlo identificare per tutto il resto della raccolta dati, lo si è incollato sul supporto orizzontale dello *shaker*.

Avendo cura di fissare un'ampiezza (si veda Appendice A) tale da rendere ben visibile l'entrata in risonanza della goccia mantenendola contemporaneamente *pinnata* (per eccitare solo modi di *tipo I* [45]), si è fatta variare in modo continuo la frequenza della forzante, osservando simultaneamente la forma del profilo della goccia trasmesso dalla telecamera *lenta*. Gli aloni corrispondenti agli antinodi dell'onda stazionaria presentano un'ampiezza massima in corrispondenza della frequenza di risonanza (Fig. 2.9), tuttavia è necessario effettuare scansioni molto accurate per individuare questa configurazione a meno di qualche Hz. Affiancando alla camera *lenta* quella

veloce (Sez. 2.1), si è potuta raggiungere la risoluzione di 3 Hz, osservando al rallentatore la ripresa delle deformazioni con questo intervallo di frequenze. E' da notare, tuttavia, come la dispersione delle prove ripetute su gocce del medesimo volume sia stata maggiore della risoluzione così stabilita, a causa di diversità nelle bagnabilità di punti diversi e come conseguenza della risoluzione sul volume.

I modi eccitabili con oscillazioni verticali sono quelli *assissimmetrici*, identificati dal numero l che coinciderebbe con metà del numero di nodi lungo un profilo, punti di contatto compresi, tuttavia non sono state riscontrate risonanze al di sotto del modo individuato dalla forma in Fig. 2.9(a), che presenta 4 nodi e 3 antinodi; per questa ragione si identifica questo col modo fondamentale e lo si indica con l'intero $l = 1$ (analogamente a Galvanetto [43] e Stefani [44]). La numerazione dei modi normali di frequenza superiore segue da questa scelta di convenzione (come discusso in Sez. 1.3.3).

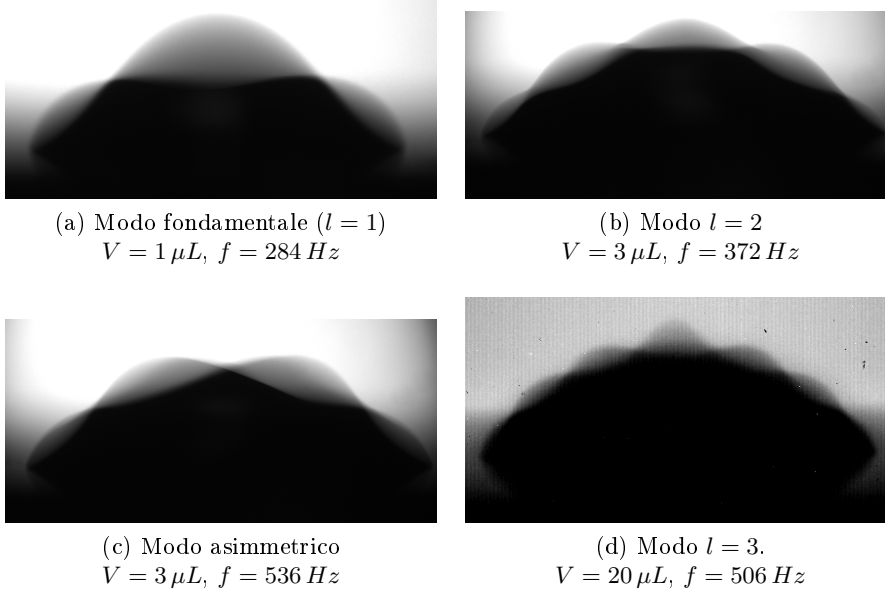


Figura 2.9: Immagini di modi normali di gocce d'acqua. (Foto acquisite con fotocamera *Manta* a frame rate di ~ 17 fps).

Con la procedura descritta è stato possibile, inoltre, individuare e osservare in riprese rallentate il modo in Fig. 2.9(c): esso è caratterizzato da un'oscillazione del centro di massa ortogonale alla linea di vista ed è perciò catalogato come *rocking*, sebbene non sia chiaro se coinvolga anche oscillazioni in altri piani, che ne attribuirebbero proprietà tesserali (cfr. [55]). Questo

e altri modi asimmetrici sono facilmente identificabili ed escludibili dalla presente ricerca, osservando il numero di antinodi registrati dalla ripresa lenta. Il numero di antinodi osservati dalla sola vista frontale (camera *lenta*) ha dimostrato, tuttavia, di non essere sufficiente alla corretta individuazione dei modi di ordine successivo al primo. Per alcuni volumi, infatti, i profili Fig. 2.9(b)-(d) ricorrono per più frequenze e la loro corretta associazione col modo corrispondente non risulta affrontabile senza l'integrazione da più viste (trasversale e/o dall'alto, come in [55]).

Con le scansioni in frequenza ad ampiezza fissata sono state determinate le frequenze del modo $l = 1$ (Fig. 2.9(a)) di gocce da $2\mu L$ e da $20\mu L$ di tutti i fluidi campione (Sez. 2.1.1). I dati ricavati, riportati in Tabella 2.2, sono ottenuti mediando misure ripetute su 5 gocce deposte in punti diversi del substrato e le incertezze associate sono state attribuite alle semidispersioni.

SOLUZIONE	$F_{2\mu L}$ (Hz)	$F_{20\mu L}$ (Hz)
ACQUA	219 ± 9	62 ± 3
GLICEROLO 60%	197 ± 23	60 ± 6
GLICEROLO 85%	?	53 ± 6
XANTHAN 800 PPM	206 ± 6	62 ± 2
XANTHAN 2500 PPM	218 ± 12	67 ± 2
PAA 2500 PPM	200 ± 20	69 ± 10

Tabella 2.2: Frequenze di risonanza del modo fondamentale di gocce di $2\mu L$ ($F_{2\mu L}$) e di $20\mu L$ ($F_{20\mu L}$).

Nel caso del GLICEROLO 85% e del PAA 2500 PPM, il *damping* particolarmente accentuato ha allargato le incertezze, rendendo anche impossibile, nel primo caso, la determinazione delle $F_{2\mu L}$.

Il grafico 2.10 mostra in maniera più efficace alcuni dei risultati riportati in Tabella 2.2. Dal confronto fra le frequenze di modo fondamentale delle gocce da $20\mu L$ si può notare una compatibilità fra i punti corrispondenti a quasi tutte le soluzioni entro le barre d'errore, ad eccezione di GLICEROLO 85% che appare compatibile con un *red-shift*. Questo fatto può essere imputato agli effetti viscosi discussi in Par. 1.3.5 o, più probabilmente alla densità sensibilmente superiore di questa soluzione rispetto alle altre.

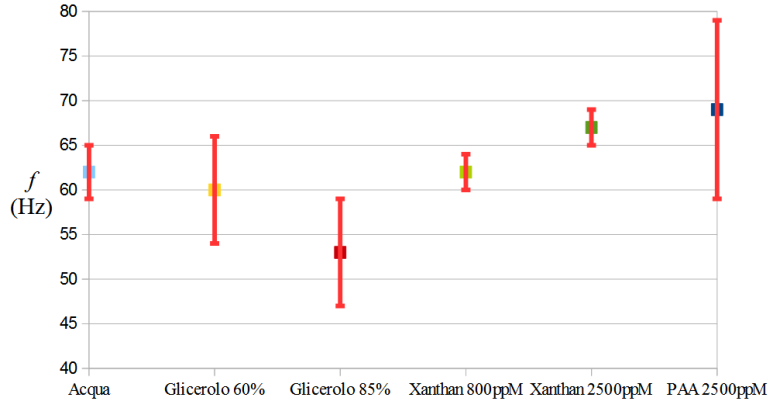


Figura 2.10: Confronto fra le frequenze di risonanza $F_{20\mu L}$ dei liquidi campione.

La procedura adottata per l'ACQUA ha visto una caratterizzazione più approfondita del primo modo normale (*fondamentale*), estendendo la raccolta dei dati ad un range di volumi da 1 a 100 μL . La dipendenza della frequenza di risonanza dal volume che ci si attende di verificare è rappresentata da una legge del tipo $F \propto V^{-1/2}$ ⁽⁸⁾.

Sono state fatte vibrare 5 gocce per ogni volume campionato e registrate le loro frequenze di modo fondamentale F , ottenendo una distribuzione dei valori medi molto aderente alle aspettative: il Grafico 2.11 mostra i dati raccolti in scala doppio-logaritmica.

Gli errori attribuiti alle due variabili sono, rispettivamente, del 2% per V (precisione della pompa-siringa) e del 5% per F (errore a posteriori).

Il Grafico 2.11 mostra un ottimo accordo tra la distribuzione dei punti sperimentali e l'andamento previsto: l'esponente della curva di fit è infatti -0.52.

⁸ Eq. (1.10), (1.16), (1.17), (1.18), (1.19).

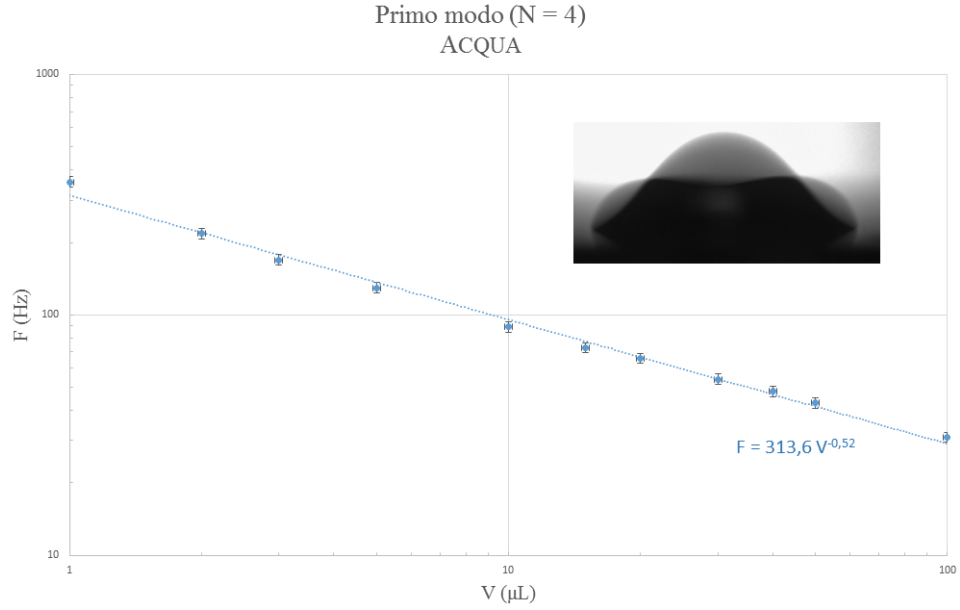


Figura 2.11: Frequenze di risonanza di modo fondamentale F in funzione del volume V per gocce d'ACQUA (scale logaritmiche). E' visibile l'equazione della retta d'interpolazione.

Un altro risultato interessante è derivato dallo studio dei modi di gocce da 0.1 mL : le frequenze dei primi 4 modi sono state misurate e confrontate⁹ con quelle dell'articolo di Noblin et al. [45], riportando un ottimo accordo:

Numero modo l ($N/2 - 1$)	Exp. F (Hz)	Noblin F (Hz)
1	31 ± 3	32.7
2	69 ± 3	71.8
3	115 ± 3	119.8
4	170 ± 3	174.7

Tabella 2.3: Frequenze dei modi $l = 1, \dots, 4$ per una goccia d'ACQUA da 0.1 mL misurate (colonna **centrale**) e loro confronto con quelle fornite da Noblin et al. [45] (a **destra**).

⁹ L'identità fra i numeri di modo (l), conseguenti alla nostra convenzione, e quelli forniti dal testo originale (j) è seguita dalla conversione discussa in Sez. 1.3.3, ossia $l = j - 1$.

La caratterizzazione dei modi normali di gocce sessili ha prodotto risultati in accordo con quelli in letteratura, riproducendo l'andamento $f \propto V^{-1/2}$ comune ai modelli disponibili (Sez. 1.3.1). Questo studio preliminare è servito da test per l'apparato sperimentale, la cui comprovata affidabilità dà il via alla parte principale della ricerca.

2.2.2 Studio dei moti indotti da vibrazioni

Una volta sostituito il supporto orizzontale con il cuneo a 30° (Fig. 2.6(III)) si è proceduto alla raccolta delle misure riguardanti il moto di gocce indotto da vibrazioni. L'obiettivo di questa parte dell'esperimento è stato la realizzazione di un diagramma di fase, analogo a quelli presentati in [21],[25],[26], per ogni fluido campione.

Il setup sperimentale ha coinvolto la sola telecamera *lenta* e la camera d'alloggio è stata privata dello schermo per tutta la durata delle misure, contenute in pochi minuti ciascuna.

La ricostruzione dei diagrammi di fase consta nell'individuazione delle soglie di transizione tra un regime e l'altro (ad esempio tra goccia ferma e in scivolamento). E' necessario quindi determinare l'ampiezza A alla quale avviene ciascuna transizione per ciascuna frequenza f campionata e convertirla successivamente in accelerazione massima a , attraverso la formula

$$a = 4\pi^2 f^2 A \quad (2.1)$$

La misura di A è dunque cruciale per la ricostruzione *off-line* delle soglie dinamiche ed essa è ottenuta tramite post-processazione di immagini: ad ogni transizione di fase della goccia è stata acquisita una fotografia dello spigolo del substrato, tramite la telecamera *lenta* impostata ad un tempo di apertura di $15000 \mu s$ e da essa si è misurata l'ampiezza dell'alone in pixel, convertita poi in *mm* tramite il rapporto 425 px/mm . In Fig. 2.12 un esempio di immagine acquisita in corrispondenza di una transizione, nella quale è

stata enfatizzata la misura dell'alone, corrispondente al doppio dell'ampiezza dell'oscillazione.

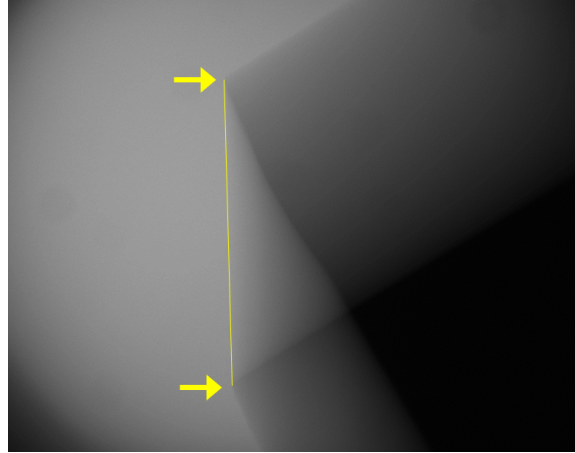


Figura 2.12: Fotografia dell'alone generato dalla vibrazione del substrato. La sua misura (segmento giallo) corrisponde a $2A$.

I diagrammi di fase $a - f$ ottenuti con questa metodologia rappresentano i risultati principali del presente lavoro e saranno presentati nel prossimo Capitolo.

2.2.3 Caratterizzazione dei substrati

Al termine delle misure si è rivolta l'attenzione alla caratterizzazione delle proprietà di *wetting* dell'unico substrato utilizzato, mediante misurazione degli angoli di contatto statici e dinamici dei liquidi usati su di esso. I risultati sono poi stati confrontati con quelli di analoghe misure raccolte per il substrato "gemello", ricavato dalla stessa lastra di PMMA e utilizzato solo per brevissime prove preliminari. Con questa procedura si vuole estrarre informazioni attendibili circa la vera natura del *wetting* durante le fasi intermedie e finali della raccolta dati e sul possibile effetto di contaminazione del substrato.

La misura degli angoli di contatto θ_E per i vari liquidi si è svolta acquisendo le foto di 4-6 gocce, del volume di $2\mu L$, appena deposte sulla superficie e dopo averle sottoposte a una vibrazione di ~ 200 Hz (a $\sim 100\mu m$

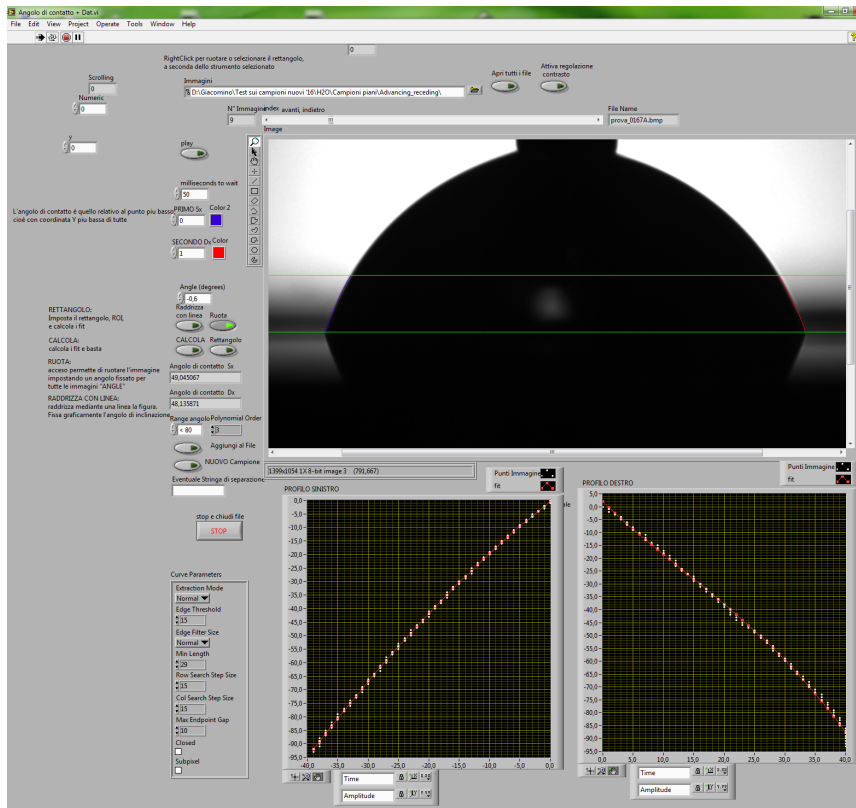


Figura 2.13: Schermata del programma in *LabVIEW* per l'estrazione delle grandezze d'interesse dalle immagini delle gocce. Nella parte inferiore sono visibili i risultati delle interpolazioni polinomiali delle due estremità per l'estrazione degli angoli di contatto.

picco-picco). Quest'ultima procedura è stata messa a punto per favorire l'esplorazione da parte della linea di contatto di un più ampio spazio delle configurazioni di equilibrio.

Le immagini sono poi state processate da un programma in *LabVIEW*¹⁰ che, attraverso il riconoscimento e l'interpolazione dei profili della goccia, permette l'estrazione degli angoli di contatto, dei punti di contatto e dell'altezza delle varie gocce (Fig. 2.13). Questo ed altri software di analisi utilizzati sono stati creati da E. Chiarello [71].

Cruciale per l'analisi quantitativa del *wetting* è anche la misura degli angoli dinamici θ_A e θ_R . Riprendendo una sequenza nella quale una goccia, deposta sul substrato, è prima infusa (*infuse*) di liquido fino ad avanzamento

¹⁰ Ambiente di sviluppo integrato prodotto dalla *National Instruments*.

della linea di contatto e poi svuotata (*withdraw*) fino a ritiro della stessa, è possibile estrarre via software le misure degli angoli e dei punti di contatto destri e sinistri nel tempo. Dai grafici così ottenuti (Fig. 2.14) è poi possibile estrarre i valori corrispondenti al *depinning* nel caso di infusione (θ_A) ed effusione (θ_R).

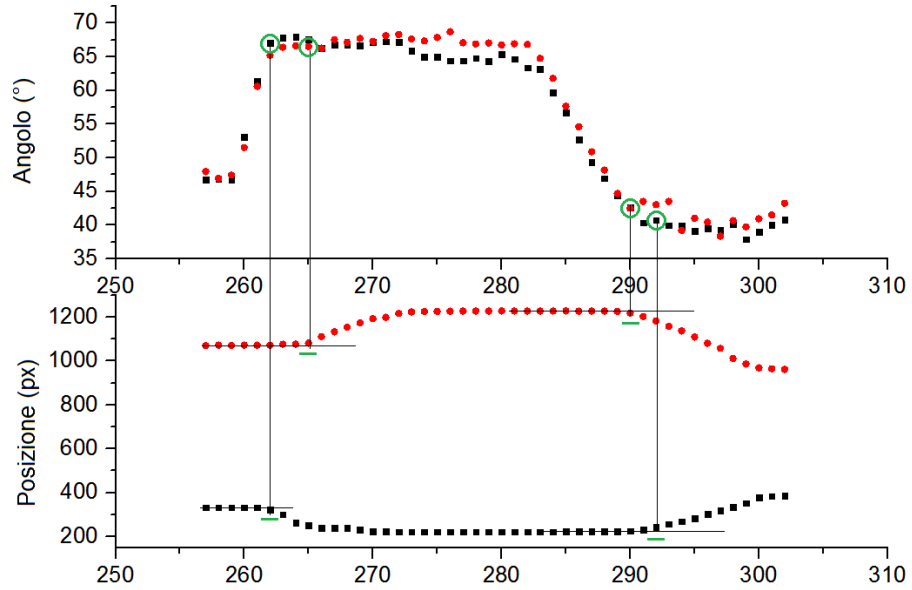


Figura 2.14: Grafico estratto da una sequenza di infusione/effusione di una goccia d'ACQUA. Angoli di contatto destro (rosso) e sinistro (nero) nella parte superiore, punti di contatto destro (rosso) e sinistro (nero) in quella inferiore. Sono evidenziati i valori estratti degli angoli θ_A e θ_R .

In Tabella 2.4 si riportano i risultati. I valori sono mediati su 5 prove ripetute in posizioni diverse del substrato e gli errori attribuitivi sono le semidispersioni.

Si è scelto poi di considerare soltanto le medie (di gocce deposte in punti diversi del substrato) ottenute dopo vibrazione perché maggiormente rappresentative dell'equilibrio stabile tra le tensioni superficiali, avendo potuto l'interfaccia esplorare uno spazio delle configurazioni energetiche più ampio che con la semplice deposizione statica.

SOLUZIONE	θ_E	θ'_E	θ_A	θ_R	$\Delta\theta$
ACQUA	$57^\circ \pm 3^\circ$	$56^\circ \pm 4^\circ$	$71^\circ \pm 5^\circ$	$42^\circ \pm 3^\circ$	$29^\circ \pm 8^\circ$
GLICEROLO 60%	$59^\circ \pm 3^\circ$	$53^\circ \pm 5^\circ$	$74^\circ \pm 3^\circ$	$44^\circ \pm 4^\circ$	$30^\circ \pm 7^\circ$
GLICEROLO 85%	$64^\circ \pm 1^\circ$	$53^\circ \pm 4^\circ$	$73^\circ \pm 5^\circ$	$47^\circ \pm 6^\circ$	$27^\circ \pm 11^\circ$
XANTHAN 800 PPM	$68^\circ \pm 3^\circ$	$58^\circ \pm 6^\circ$	$72^\circ \pm 3^\circ$	$46^\circ \pm 5^\circ$	$26^\circ \pm 8^\circ$
XANTHAN 2500 PPM	$64^\circ \pm 4^\circ$	$55^\circ \pm 2^\circ$	$75^\circ \pm 3^\circ$	$42^\circ \pm 3^\circ$	$33^\circ \pm 5^\circ$
PAA 2500 PPM	$77^\circ \pm 5^\circ$	$64^\circ \pm 2^\circ$	$74^\circ \pm 3^\circ$	$45^\circ \pm 4^\circ$	$29^\circ \pm 7^\circ$

Tabella 2.4: Risultati delle misure di angoli di contatto statici (θ_E , θ'_E) e dinamici (θ_A , θ_R) su gocce da $2\mu L$.
 θ'_E è l'angolo di equilibrio dopo vibrazione del substrato, $\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$ la misura dell'isteresi. Come errori si sono considerate le semidispersioni.

La Tabella 2.5 mostra invece il confronto fra i valori misurati di angoli statici e dinamici di gocce d'acqua $2\mu L$ sul substrato usato per tutte le prese dati descritte in precedenza, *Substrato1* e sul suo “gemello” ottenuto dalla stessa matrice di PMMA ma non utilizzato nelle misure, *Substrato2*. Nell'ultima colonna si presenta un ulteriore confronto di questi dati con quelli ottenuti da Sartori et al. [26] nello stesso laboratorio, su substrato sagomato.

	<i>Substrato1</i>	<i>Substrato2</i>	Valori Sartori
θ_E	$57^\circ \pm 3^\circ$	$64^\circ \pm 4^\circ$	$71^\circ \pm 2^\circ$
θ'_E	$56^\circ \pm 4^\circ$	$62^\circ \pm 2^\circ$	
θ_A	$71^\circ \pm 5^\circ$	$80^\circ \pm 5^\circ$	$87^\circ \pm 2^\circ$
θ_R	$42^\circ \pm 3^\circ$	$52^\circ \pm 5^\circ$	$66^\circ \pm 3^\circ$
$\Delta\theta$	$29^\circ \pm 8^\circ$	$28^\circ \pm 10^\circ$	$21^\circ \pm 5^\circ$

Tabella 2.5: Confronto fra angoli di contatto statici (θ_E , θ'_E) e dinamici (θ_A , θ_R) di gocce d'ACQUA da $2\mu L$ misurati sul *Substrato1* (*prima colonna*), sul *Substrato2* (*seconda colonna*) e misurati da Sartori et al. (*terza colonna*).

Per quanto la maggior parte dei valori misurati sui due substrati “gemelli” possano considerarsi compatibili entro il loro errore (semidisersione), i valori medi relativi al *Substrato1* sono sempre inferiori ai corrispondenti del *Substrato2* e ancor più rispetto ai corrispondenti di Sartori. Si può ragionevolmente supporre, quindi, che i processi di misura, che hanno coinvolto la deposizione, la rimozione di gocce e il lavaggio del *Substrato1*, siano almeno in parte responsabili di un certo grado di degradazione della superficie, modificando progressivamente le caratteristiche microscopiche dello stesso rispetto alla conformazione originaria (*Substrato2*).

Benchè i valori d'isteresi siano compatibili, è doveroso attendersi una discordanza quantitativa tra i diagrammi di fase ottenuti nelle diverse configurazioni, come sarà mostrato nel Capitolo successivo.

Capitolo 3

Risultati

Il Capitolo presenta e discute i principali risultati ottenuti, ossia i diagrammi di fase rappresentativi dei moti indotti da vibrazioni su substrato inclinato per le varie soluzioni campione. In Sez. 3.1 i dati raccolti saranno presentati e analizzati, attraverso confronti tra di essi e con la letteratura, in Sez. 3.2 verrà ampliata la discussione dei risultati, la loro riproducibilità e le criticità sperimentali. Sez. 3.3 riassume gli obiettivi raggiunti e le prospettive aperte.

3.1 Risultati sperimentali

La metodologia descritta nel Capitolo precedente ha permesso la costruzione di un primo diagramma di fase per gocce d'ACQUA da $2\mu L$, riportato in Fig. 3.1. Avendo a disposizione una superficie sufficiente ad accogliere più gocce, si è potuta migliorare la statistica, vibrando simultaneamente 3 gocce equidistanziate sul substrato. Ciascuno dei punti che compongono le linee di transizione, in tal modo, è ottenuto mediando le accelerazioni (Eq. (2.1)) di soglia esibite dalle gocce, attribuendovi un'incertezza pari a metà della differenza tra la minima e la massima accelerazione (semidispersione tra la prima e l'ultima a transire).

Il grafico in Fig. 3.1 presenta i 3 diversi regimi, già osservati in letteratura [21, 26]: statico (*static*), scivolamento (*slide*) e risalita (*climb*). La curva superiore (violetto) delimita la zona accessibile all'apparato di misura. Nel nostro caso essa corrisponde al limite meccanico dell'oscillatore unito alla limitazione in corrente impostata all'amplificatore per mantenere il disposi-

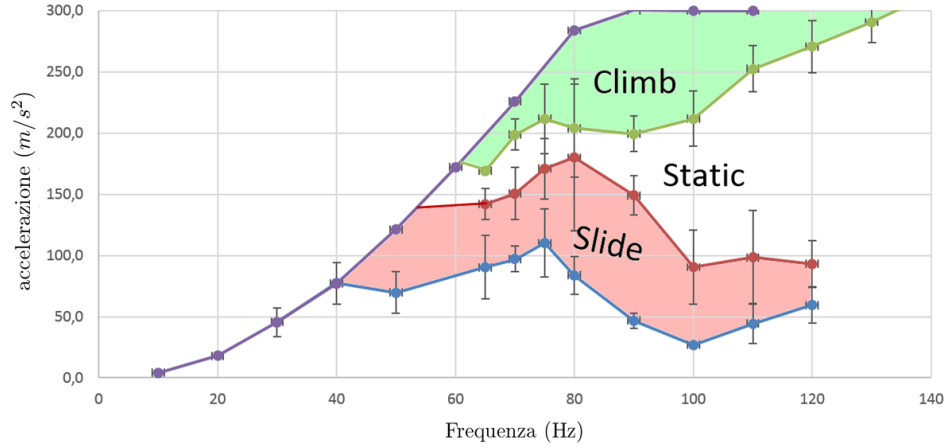


Figura 3.1: Diagramma di fase di gocce d'ACQUA da $2\mu L$ su substrato piano. La linea viola indica il limite fisico dell'oscillatore, le altre linee delimitano i tre diversi regimi (*Static*: statica, *slide*: scivolamento, *climb*: risalita).

tivo nel range di funzionamento (Sez. 2.1)¹. I punti corrispondenti sono stati determinati da studi precedentemente condotti sul medesimo apparato [25].

Questo primo diagramma di fase presenta le stesse caratteristiche qualitative evidenziate dagli studi precedenti (Sez. 1.3.4): le gocce sono inizialmente *pinnate* al substrato, all'aumentare dell'accelerazione della forzante superano la soglia di scivolamento e iniziano a scendere (*slide*); si fermano poi per accelerazioni superiori (*static*) ed infine risalgono il piano inclinato (*climb*). Gli errori attribuiti nel modo succitato sono in media dell'ordine del 10%, ma arrivano anche al 30% per la transizione più bassa. Ciò indica che i comportamenti delle 3 gocce (supposte identiche), contemporaneamente sottoposte alla stessa forzante, non sono uguali.

Le transizioni di fase in diagramma 3.1 mostrano, inoltre, dei massimi e minimi locali coincidenti. Ciò può indicare la presenza di risonanze del sistema vibrante, in corrispondenza delle quali le componenti orizzontali acquisiscono di importanza rispetto all'oscillazione verticale. Questo tipo di effetti parassiti, per quanto ridotti da accurato bilanciamento del supporto mobile (cfr. pag. 33), rappresenta un problema ineludibile, per ridurre il quale sarebbe

¹ Il grafico del limite fisico si compone di una parte, fino agli 80 Hz, dove l'agente limitante è l'ampiezza di fondo corsa a 2.5 mm, seguita da un regime dominato dal limite imposto alla forza a 8.9 N (e quindi all'accelerazione).

richiesto un investimento in termini di tempi superiore alle disponibilità per questo studio. Questo *bias* è insito nella natura dell'apparato e si ritrova anche nei lavori di tesi precedenti (Fig.3.2), che pure hanno rivolto i massimi sforzi alla sua mitigazione.

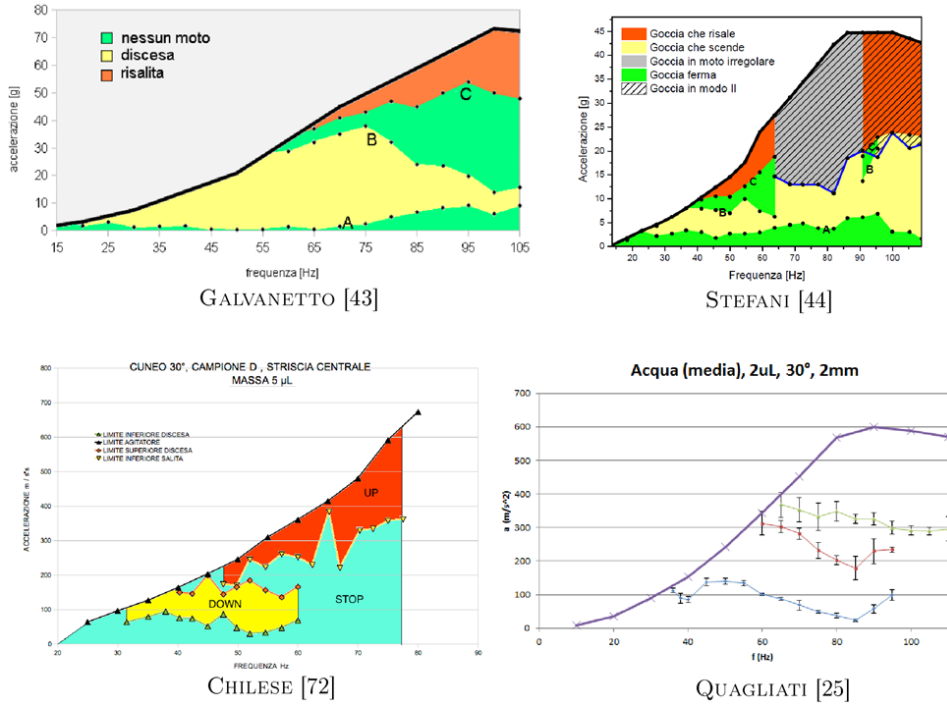


Figura 3.2: Diagrammi di fase di gocce d'ACQUA tratti da studi precedenti.

In alto a sinistra Galvanetto: substrato piano, 45° , $5\mu L$; **in alto a destra** Stefani: substrato piano, 30° , $5\mu L$; **in basso a sinistra** Chilese: substrato sagomato, 30° , $5\mu L$; **in basso a destra** Quagliati: substrato sagomato, 30° , $2\mu L$.

Le misure che hanno condotto alla redazione del diagramma 3.1 sono state le sole a coinvolgere l'uso di gocce da $2\mu L$, per poter produrre un diagramma confrontabile con quelli di Sartori e Quagliati [25, 26], ottenuti nella stessa configurazione ma con substrato sagomato (Fig. 2.5, destra). Il confronto tra i diagrammi di fase (in Fig. 3.3) è ottenuto attraverso la rinormalizzazione delle variabili f, a rispetto ai parametri caratteristici proposti dagli autori $f_0 = 70 \text{ Hz}$ e $a_0 = 241 \text{ m/s}^2$.

Confrontando (Fig. 3.3) i due diagrammi si nota subito che la loro topologia è simile: nonostante la differente geometria del substrato, infatti, anche nel

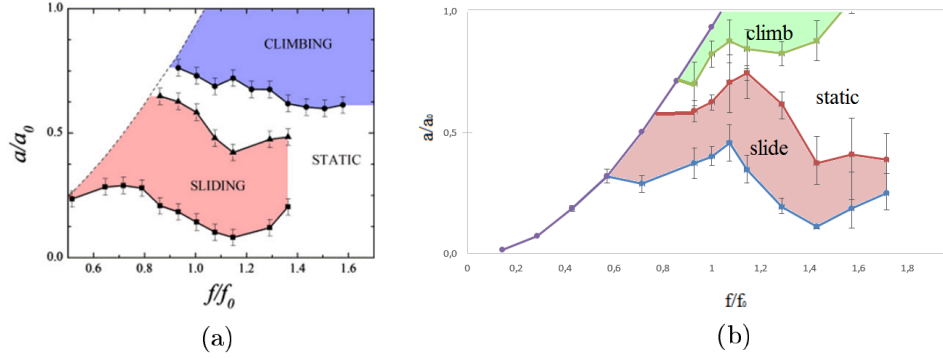


Figura 3.3: Diagrammi di fase di ACQUA, $2\mu L$. **a)** Sartori et al. [26], **b)** prodotto da questo lavoro. Le frequenze e le accelerazioni sono normalizzate rispetto ai medesimi parametri $f_0 = 70$ Hz e $a_0 = 241$ m/s².

nostro caso sono presenti tutti e tre i regimi di moto e una scomparsa della regione di *sliding* per frequenze superiori ad un certo valore (120 Hz). I grafici tuttavia non sono completamente sovrapponibili a causa di differenze quantitative.

L'unica differenza tra le metodologie di misura consta nell'utilizzo di un substrato piano anzich  sagomato (Fig. 2.5) ma implica anche la diversa provenienza delle matrici di PMMA usate: le relative propriet  di bagnabilit  espresse dallo studio degli angoli statici e dinamici (in Sez. 2.2.3) sono infatti leggermente disomogenee. Giacch  si   dimostrato [21, 23, 22] come le soglie dei moti indotti dipendano dagli angoli dinamici, si pu  concludere che una sensibile differenza in queste propriet  si traduca in altrettanto sensibili differenze nei diagrammi di fase.

Gli errori attribuiti ai punti sperimentali in diagramma 3.1 sono in media maggiori ma dello stesso ordine di quelli riscontrati da Sartori. Le discrepanze in questo ambito dipendono dalla differente statistica che le caratterizza: lo studio di Sartori et al. ha coinvolto una gran numero di prove ripetute in un intorno circoscritto dalla geometria del campione (Fig. 2.5), mentre nel nostro caso, le medie provengono da un numero inferiore di prove, corrispondenti a gocce deposte esplorando tutta la superficie a disposizione.

Si ricorda che il moto di gocce sessili è pesantemente governato dalle proprietà di *wetting* del substrato, ed in particolare dall'isteresi (Par. 1.1.1), che dipende moltissimo dai dettagli microscopici dello stesso (caratterizzazione dettagliata in Sez. 2.2.3). Imperfezioni chimiche o morfologiche (documentate in Fig 3.4) sono responsabili di effetti di *pinning* che modificano le soglie dinamiche e allargano, come detto, le barre d'errore ad esse associate. Per ridurre gli effetti dovuti a questo contributo, che scala con la lunghezza della linea di contatto, si è deciso di studiare gocce di volume molto maggiore, pari a $20\ \mu L$.

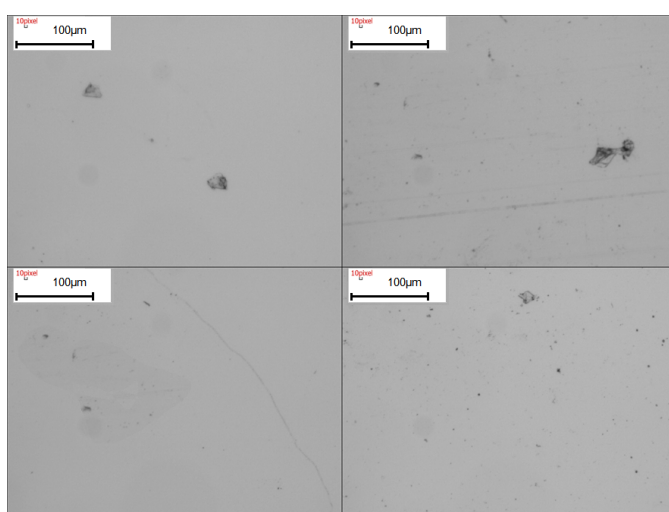


Figura 3.4: Fotografie al microscopio dei substrati dopo lavaggio e in vari momenti durante le misure. Obiettivo 10x.

Nel seguito si riportano i risultati di misure compiute con gocce da $20\ \mu L$ di tutti i liquidi campione², depositi sul medesimo substrato inclinato.

² Si esclude dalla presentazione il GLICEROLO 60%, per il quale vale la medesima trattazione fatta per l'ACQUA.

ACQUA: Le gocce d'ACQUA da $20\mu L$ presentano *pinning* alla deposizione ma scivolano per accelerazioni minime.

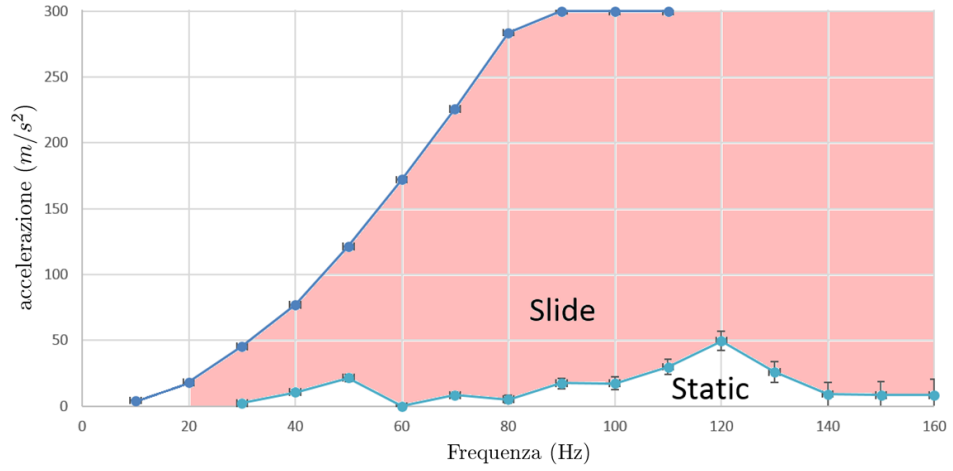


Figura 3.5: Diagramma di fase di gocce d'ACQUA da $20\mu L$. la goccia resta pinnata (*static*) alla superficie ma scivola per sollecitazioni anche molto piccole (*slide*).

La differenza di questo diagramma con quello relativo a $V = 2\mu L$ è notevole: per un volume 10 volte maggiore la goccia non può in alcun modo essere mantenuta in un regime statico né tantomeno risalire. Scompaiono perciò le transizioni *sliding-static* e *static-climbing*.

XANTHAN 800PPM: Le gocce di XANTHAN 800PPM non presentano altro regime che lo *sliding*, scivolano infatti non appena deposte e questo andamento sembra favorito dall'introduzione di vibrazioni.

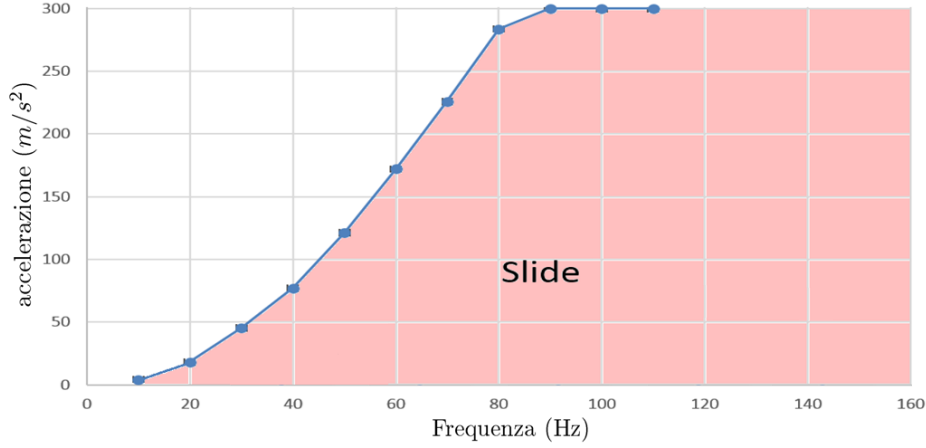


Figura 3.6: Diagramma di fase di una goccia di XANTHAN 800PPM da $20\mu L$. La goccia scivola non appena deposta (*slide*).

Questi diagrammi estremamente simili mostrano comportamenti dominati dallo scivolamento di ACQUA e XANTHAN 800PPM per il volume considerato. Il *pinning* di una goccia su di un piano inclinato è determinato dal rapporto tra γ e ρ . Dato che $\gamma(ACQUA) \gtrsim \gamma(XAN800)$ e $\rho(ACQUA) \lesssim \rho(XAN800)$, non sorprende dunque che XANTHAN 800PPM scivoli sul cuneo fermo, mentre l'ACQUA no; per volumi anche di poco superiori, tuttavia, anche l'ACQUA scivola non appena deposta.

Gli errori attribuiti alla transizione del grafico 3.5 sono ottenuti per propagazione dalle variabili f e A . Le velocità di scivolamento sono per entrambi dell'ordine dei cm/s .

PAA 2500PPM: PAA 2500PPM esibisce tutte le transizioni di fase presentate in Sez. 1.3.4, ma con ridotta riproducibilità.

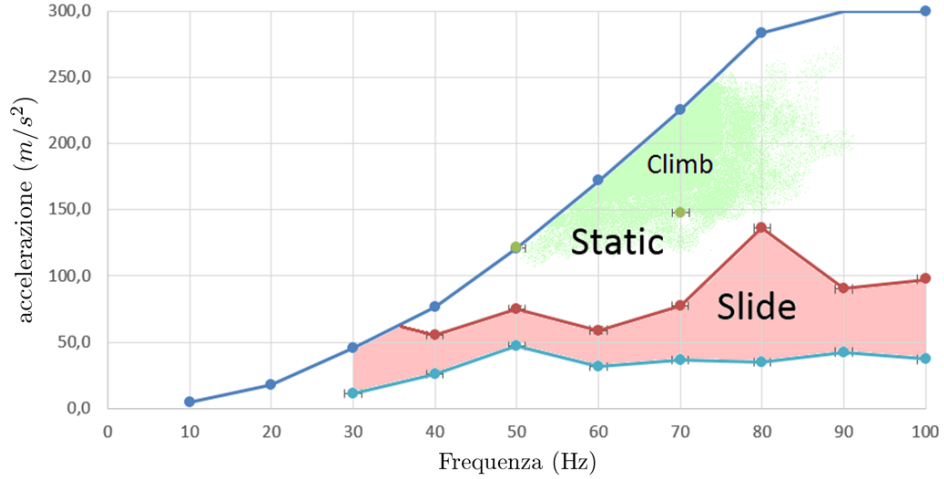


Figura 3.7: Diagramma di fase di una goccia di PAA 2500PPM da $20\mu L$. Si ritrova la stessa topologia della Fig. 3.1: 3 diversi regimi. (*Static*: statica, *slide*: scivolamento, *climb*: risalita).

Il diagramma 3.7 rende conto del comportamento irregolare di PAA 2500PPM, caratterizzato da risalite brevi e improvvise, intervallate da ampi range di *pinning* e da fasi di *sliding* lentissimo e altrettanto incerto (cfr. Fig. 3.12). Il *pinning* pronunciato è probabilmente provocato dall'interazione della linea di contatto con i residui di polimero precedentemente depositati. Questa soluzione è infatti molto viscosa e lascia tracce difficili da rimuovere, costringendo a una continua manutenzione del campione. Questo tipo di comportamenti, riscontrati in parte anche nelle altre soluzioni non-newtoniane, rendono il diagramma di PAA 2500PPM scarsamente riproducibile. Per questi motivi i punti sperimentali in Grafico 3.7 sono tratti da varie prove, ciascuna delle quali ha contribuito in un range molto ristretto di misure, costringendo alla pulizia del substrato e alla deposizione di una nuova goccia a ogni spostamento della precedente. Non è stato perciò possibile attribuire errori alle misure così effettuate. Il regime di risalita, inoltre, è stato esibito soltanto da alcune gocce, in corrispondenza di due frequenze di campionamento ed è completamente assente dalle altre.

Il diagramma di fase di una goccia da $20\mu L$ di PAA 2500PPM esibisce comunque tutti e tre i regimi ricercati. Non è stato però possibile individuare la transizione di *climbing* per ogni frequenza, perché la sua comparsa o

scomparsa mostrano di dipendere dalla storia della goccia.

XANTHAN 2500PPM: Le gocce di XANTHAN 2500PPM da $20\mu L$ presentano tutte e tre le fasi dinamiche ricercate. Questa soluzione, molto meno viscosa del PAA 2500PPM per $\dot{\gamma} \sim 0$ (cfr. Tabella 2.1), ha una tendenza molto più contenuta a contaminare la superficie, rendendo possibili set di misure sulla stessa goccia più lunghi ed una riproducibilità maggiore. Le barre d'errore visibili in Fig 3.8 sono le semidispersioni su 3 prove ripetute di cui ogni punto è la media.

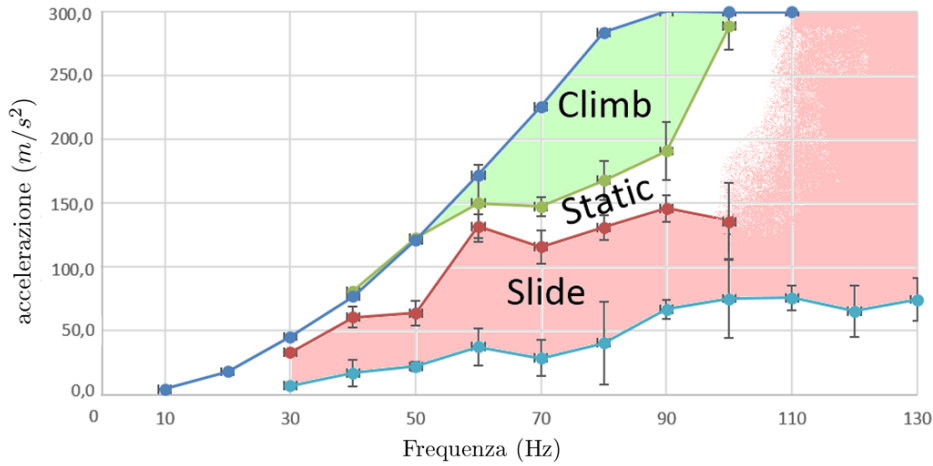


Figura 3.8: Diagramma di fase di una goccia di XANTHAN 2500PPM da $20\mu L$. Si ritrova la stessa topologia della Fig. 3.1: 3 diversi regimi. (*Static*: statica, *slide*: scivolamento, *climb*: risalita).

Ad eccezione della continuità della fase di *slide*, che non si interrompe per le frequenze esplorate, si può notare una topologia qualitativamente molto simile a quella di gocce da $2\mu L$ (cfr. pag. 24 e seg.); questo fatto inedito esprime la possibilità di estendere il controllo sul moto di gocce ad un nuovo ordine di grandezza.

La riproducibilità di queste misure è comunque confrontabile con quella ottenuta per l'ACQUA a $2\mu L$ ed inoltre, come detto, risulta affetta dalla contaminazione della superficie che, anche se in misura minore rispetto al caso di PAA 2500PPM, richiede tempi d'intervento tra le misure più lunghi e frequenti, riducendo così il periodo di manipolazione della singola goccia. Gli errori sono in media dell'ordine del 15%. Anche il diagramma di XANTHAN 2500PPM, inoltre, presenta una regione di incertezza, al di sopra dei 100

Hz, nella quale la transizione *slide-static* non è più stata osservata e, contemporaneamente, il regime di risalita non è più raggiungibile dal sistema. In questa zona la goccia scivola unicamente, indifferentemente dall'accelerazione con cui è stimolata. Verosimilmente, la transizione *slide-static* in questa zona presenta una forte dipendenza dalla frequenza e questo si esprime in una linea molto ripida. L'inclinazione di questa linea nel grafico $a - f$ la rende molto difficile da individuare mediante la metodologia a scansioni in ampiezza (accelerazione) adottata.

A differenza di quanto detto per ACQUA e XANTHAN 800PPM (pag. 55), per PAA 2500PPM e XANTHAN 2500PPM l'assenza di scivolamento a forzante nulla è un fenomeno inatteso, infatti

$$\gamma(PAA2500) \cong \gamma(XAN2500) \lesssim \gamma(XAN800) \text{ e}$$

$$\rho(PAA2500) \cong \rho(XAN2500) \cong \rho(XAN800) \text{ (cfr. Tabella 2.1).}$$

Ovvero, PAA 2500PPM e XANTHAN 2500PPM dovrebbero discendere il piano inclinato più facilmente di XANTHAN 800PPM, a differenza di quanto osservato. Poiché la viscosità statica (a $\dot{\gamma} \sim 0$) di PAA 2500PPM e XANTHAN 2500PPM è molto più elevata di quella di XANTHAN 800PPM (di due ordini di grandezza il primo, di uno il secondo), sarebbe legittimo ipotizzare che le gocce da $20 \mu L$ scivolino ad una velocità inferiore alla sensibilità data dalla procedura di misura. La soglia di sensibilità stimata è $v_{min} \simeq 0.5 mm/s$, al di sotto di questa velocità lo spostamento non è risolvibile nei tempi di misura. Al fine di acclarare l'effettiva presenza di pinning ed escludere eventuali dipendenze dalla storia del substrato e dai tempi di misura adottati, sono state quindi condotte delle prove di statica di gocce da $20 \mu L$ di PAA 2500PPM e XANTHAN 2500PPM su di un substrato vergine (utilizzato solo in quest'occasione). I test hanno chiaramente evidenziato assenza di scivolamento in un tempo di osservazione pari a circa 5 min., smentendo l'ipotesi precedentemente avanzata: le gocce restano *pinnate*. E' chiaro quindi che una previsione dello scivolamento di gocce basata esclusivamente sul loro rapporto γ/ρ è troppo cruda e non in grado di esprimere la complessità del fenomeno.

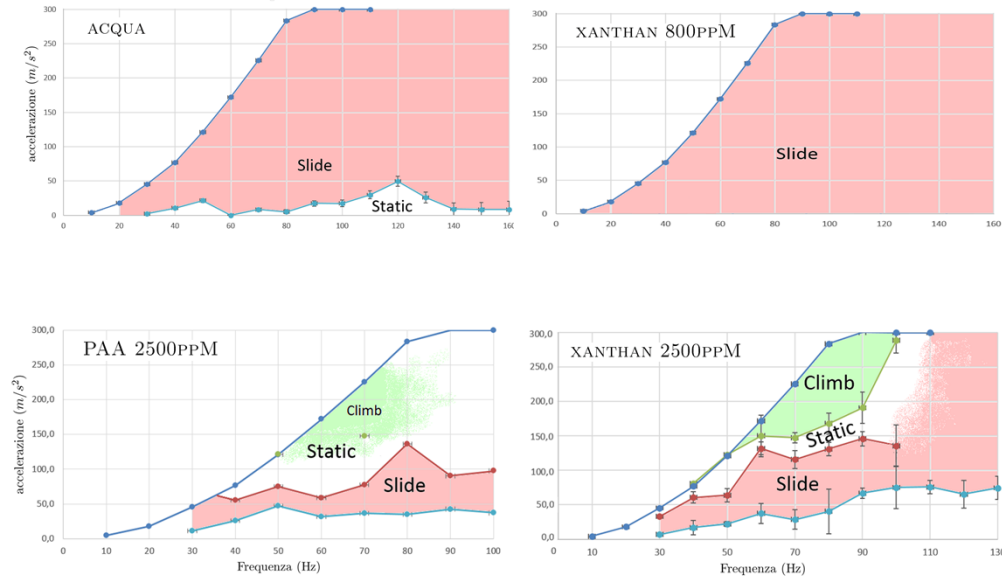


Figura 3.9: Confronto fra i diagrammi di fase di
 ACQUA ($\gamma = 72.5 \text{ mN m}^{-1}$, $\eta = 1 \text{ cP}$)
 XANTHAN 800PPM ($\gamma = 71 \text{ mN m}^{-1}$, $\eta_0 = 80 \text{ cP}$)
 XANTHAN 2500PPM ($\gamma = 70 \text{ mN m}^{-1}$, $\eta_0 = 2000 \text{ cP}$)
 PAA 2500PPM ($\gamma = 70 \text{ mN m}^{-1}$, $\eta_0 = 150000 \text{ cP}$).

L'aspetto più interessante dei diagrammi di PAA 2500PPM (Fig. 3.7) e XANTHAN 2500PPM (Fig. 3.8) è senz'altro la presenza di una fase di risalita anche per gocce di volume così elevato. L'origine fisica di questo fenomeno deve essere ricercata nelle caratteristiche di viscosità di questi liquidi rispetto ai precedenti (cfr. didascalia Fig. 3.9) poiché la variazione degli altri parametri reologici (γ e ρ) è relativamente ridotta. Il comportamento *shear-thinning* di PAA 2500PPM e XANTHAN 2500PPM potrebbe però essere determinante rispetto al valore statico di viscosità (*viscosità statica* o *zero-shear viscosity*) nell'induzione di moti, in particolare in quello di risalita. Per cercare di apprezzare se la causa principale della risalita sia l'elevata viscosità oppure il suo carattere non lineare, si è scelto di testare anche una soluzione newtoniana ad alta viscosità (statica)³: il GLICEROLO 85%.

³ Si è scelta questa soluzione di glicerolo in particolare per avere un liquido newtoniano con viscosità molto simile alla η_0 dello XANTHAN 800PPM.

GLICEROLO 85%: Anche il GLICEROLO 85% mostra un comportamento caratterizzato da tre fasi. L'alta viscosità (indipendente dallo *shear rate*) fa sì che la fase iniziale di scivolamento sia molto lenta e permetta così tempi di intervento ottimali per il controllo della goccia (a differenza di GLICEROLO 60%, ACQUA e XANTHAN 800PPM). Il grafico in Fig. 3.10 mostra la sintesi di due misure indipendenti compiute su gocce di GLICEROLO 85%.

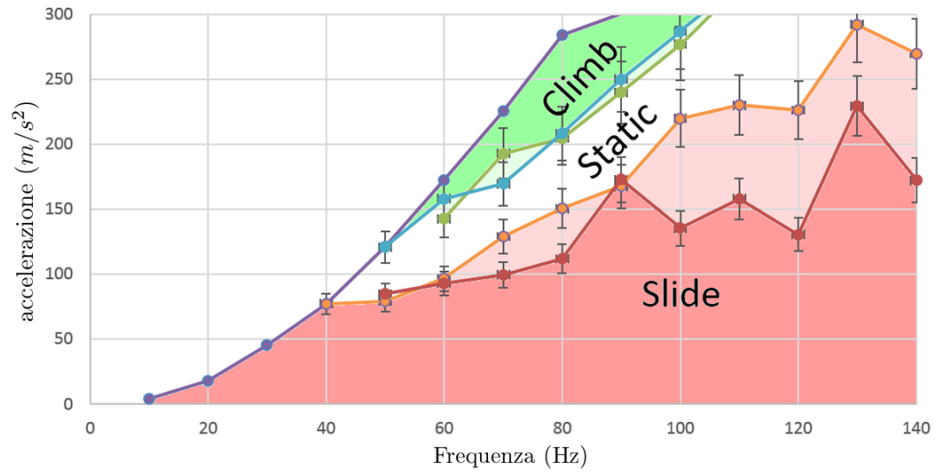


Figura 3.10: Due diagrammi di fase di gocce di GLICEROLO 85% da $20\mu L$ sovrapposti.

Le velocità esibite da queste gocce sono dell'ordine dei mm/s in fase di *sliding*, con un andamento apparentemente dipendente dall'accelerazione (da valutare) e dei cm/s in *climbing*, analogamente al caso di XANTHAN 2500PPM. Le gocce da $20\mu L$ di GLICEROLO 85% hanno un comportamento più riproducibile di tutte le altre e favoriscono un maggior controllo del loro moto, avvalorando l'ipotesi con la quale si è scelto di aumentare il volume (pag. 53). In tutte le prove fatte le gocce hanno esibito le stesse transizioni, discostandosi in media di meno del 10% (barre d'errore) le une dalle altre. Per alcune frequenze, tuttavia, le prove ripetute hanno fornito risposte più disperse ($\sim 25\%$). La riproducibilità delle misure è ben resa dalla sovrapposizione di due diagrammi ottenuti con misure indipendenti in momenti diversi della sperimentazione (Fig. 3.10).

E' da notare come la zona di minor dispersione coincida con quella di *climbing*, a differenza di quanto osservato per le soluzioni non-newtoniane.

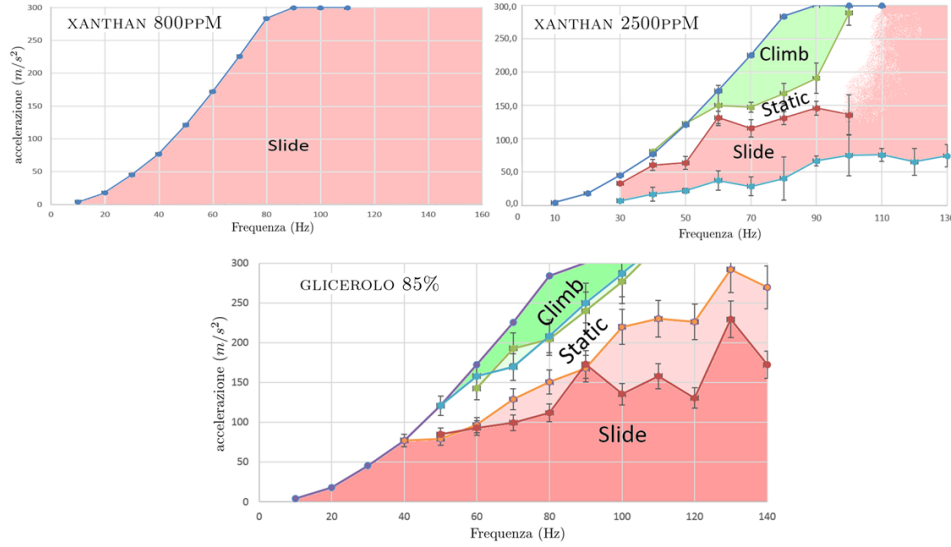


Figura 3.11: Confronto fra i diagrammi di fase di
 XANTHAN 800PPM ($\gamma = 71 \text{ mN m}^{-1}$, $\eta_0 = 80 \text{ cP}$)
 XANTHAN 2500PPM ($\gamma = 70 \text{ mN m}^{-1}$, $\eta_0 = 2000 \text{ cP}$)
 GLICEROLO 85% ($\gamma = 64.5 \text{ mN m}^{-1}$, $\eta = 109 \text{ cP}$).

Il raffronto tra i diagrammi di XANTHAN 800PPM, XANTHAN 2500PPM e GLICEROLO 85% mostra la grande difformità di comportamento tra le due soluzioni di xantano, caratterizzate da viscosità statiche differenti di un ordine di grandezza, ma anche tra XANTHAN 800PPM e GLICEROLO 85%, aventi viscosità statica molto simile. Al contrario, XANTHAN 2500PPM e GLICEROLO 85% presentano le stesse fasi dinamiche e appaiono coerenti anche quantitativamente (pur presentando il primo una transizione aggiuntiva *static-slide* discussa a pag. 58).

3.2 Discussione dei risultati

Nella Sezione precedente sono stati presentati i risultati della presente sperimentazione, che ha avuto come scopo principale lo studio della risposta dinamica di gocce costituite da un insieme rappresentativo di fluidi non-newtoniani di tipo *shear thinning*.

I diagrammi di fase in Fig. 3.7, 3.8, 3.10 mostrano tutti e tre i regimi di moto ricercati ed, in particolare, dimostrano la possibilità di indurre moti di risalita e blocco anche in gocce di $20\mu L$, con altrettanta facilità che per gocce 10 volte più piccole.

Rispetto alla rassegna di soluzioni usate - ACQUA, GLICEROLO 60%, GLICEROLO 85%, XANTHAN 800PPM, XANTHAN 2500PPM, PAA 2500PPM - si può concludere che:

- 1) gocce di $20\mu L$ d'ACQUA non esibiscono comportamenti diversi dallo scivolamento in tutto il range di accelerazioni esplorato;
- 2) gocce del medesimo volume di GLICEROLO 60%, aventi viscosità 10 volte superiore a quella dell'ACQUA, si comportano in modo simile, come atteso da considerazioni di carattere dinamico (pag. 55);
- 3) XANTHAN 800PPM, avente viscosità statica e tensione superficiale confrontabili con quelle di GLICEROLO 85%, mostra un comportamento del tutto diverso e scivola sul piano analogamente a GLICEROLO 60% e all'ACQUA;
- 4) le gocce di GLICEROLO 85%, pur discendendo il piano fermo (atteso dal bilancio $\gamma - \rho$), possono essere bloccate e addirittura fatte risalire;
- 5) il diagramma di XANTHAN 2500PPM, avente viscosità statica di un ordine di grandezza superiore a quella di GLICEROLO 85%, presenta le stesse fasi dinamiche.

1-3): Nonostante la diversità nelle proprietà reologiche, si può concludere che gocce di $20\mu L$ d'ACQUA, GLICEROLO 60% e XANTHAN 800PPM (Fig. 3.5, 3.6) abbiano comportamenti simili, poiché la transizione di fase che compare nel diagramma 3.5 giace in una regione di sensibilità estremamente bassa del sistema di misura. Gli errori attribuibili all'accelerazione, sono infatti dell'ordine dei punti sperimentali. L'ACQUA ha inoltre in $20\mu L$, come già

detto, un volume soglia, appena al di sopra del quale l'equilibrio sul piano inclinato di 30° cessa di sussistere.

4): Il volume maggiore che negli studi precedenti ha permesso di esplorare un'inedita regione di *climbing* per GLICEROLO 85%. Questa soluzione newtoniana, infatti, oltre ad aver mostrato caratteristiche di stabilità e riproducibilità superiori a tutti gli altri liquidi campione, ha evidenziato un'attitudine del tutto inattesa al moto di risalita. Con le accelerazioni ottenibili dall'apparato, infatti, è stato possibile indurre al *climbing* gocce fino a $80\mu L$ (alla frequenza di 70 Hz).

5): La risalita di gocce da $20\mu L$ di fluidi non-newtoniani, come XANTHAN 2500PPM, rappresenta un risultato molto interessante. Tuttavia, confrontandolo con quelli ottenuti per GLICEROLO 85%, si può ipotizzare che il comportamento *shear thinning* del primo non abbia introdotto non-linearità favorevoli all'amplificazione degli effetti di cui a pag. 27; il secondo infatti presenta analoghe fasi dinamiche, nonostante l'evidente effetto di *viscous damping*. Inoltre per concentrazioni di polimero inferiori, e quindi per viscosità statiche inferiori, non si assiste ad alcuna transizione di fase. Alla luce di questi confronti, è possibile ipotizzare che la topologia dei diagrammi di fase di gocce di $20\mu L$ dipenda principalmente dalla viscosità, ma che il contributo della sua eventuale dipendenza da $\dot{\gamma}$ non sia apprezzabile.

Le gocce di fluidi non-newtoniani mostrano deformazioni più pronunciate di quanto ci si potrebbe attendere se la loro *zero-shear viscosity* (η_0) fosse costante. Infatti, lo smorzamento viscoso è incomparabilmente più pronunciato in GLICEROLO 85%, come si vede in Fig. 3.12 e Fig. 3.13 e questo è compatibile con le aspettative per fluidi *shear thinning*.

Ciononostante, una delle maggiori criticità incontrate nella sperimentazione è costituita dalla risposta a sollecitazioni delle gocce dei fluidi non-newtoniani usati. Questi, e in particolare PAA 2500PPM, mostrano un *wetting* molto complesso e una risposta alle vibrazioni irregolare: a differenza degli angoli statici e dinamici misurati ad agitatore spento (Sez. 2.2.3), durante vibrazione queste gocce rimangono *pinnate* anche per angoli estremamente bassi ($\sim 20^\circ$) e modificano la propria forma di equilibrio al variare di frequenza e ampiezza della forzante. Questa bagnabilità variabile fa sì le gocce in risalita non seguano la deformazione caratteristica del *self-ratcheting* (tutto il

volume della goccia è soggetto ad una deformazione contenuta, che si sposta ciclicamente dalla parte posteriore a quella frontale, come mostrato dagli studi [21, 26]) ma mostrino una protuberanza molto pronunciata e localizzata che scorre su di un film praticamente immobile; la Fig. 3.12 mostra alcuni fotogrammi che documentano questa fenomenologia ricorrente.

Le gocce di XANTHAN 2500PPM e PAA 2500PPM, inoltre, deformano la propria linea di contatto in ragione dell'ampiezza e della durata della sollecitazione, come si vede in Fig. 3.14. Questa deformazione progressiva è in parte irreversibile e la goccia appare di forma irregolare⁴ anche dopo lo spegnimento della forzante.

Questa fenomenologia così complessa è alla base della limitata riproducibilità di alcuni punti sperimentali (Grafici 3.7, 3.8) e necessita di ulteriori indagini.

⁴ Diversamente dalla forma di equilibrio dopo la deposizione, queste gocce assumono contorni frastagliati e, in caso di spostamento durante la vibrazione, angoli di contatto molto ridotti ($\sim 20^\circ$).

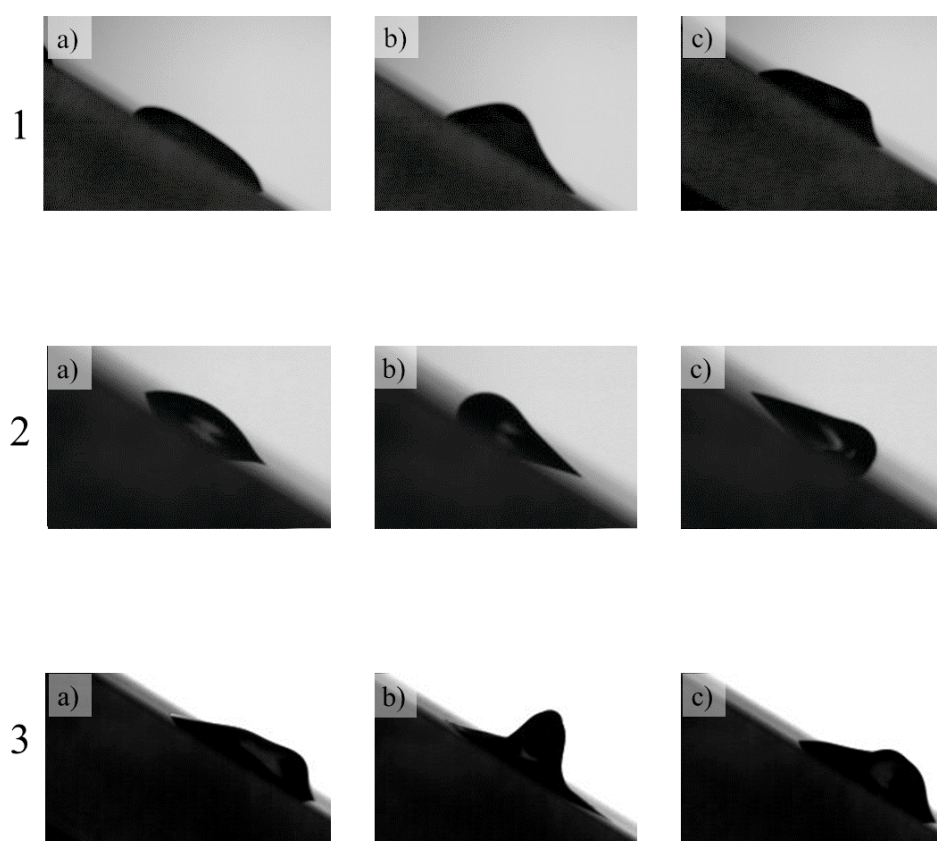


Figura 3.12: Confronto fra le deformazioni di gocce sessili durante tre diverse fasi di un moto di risalita indotto da vibrazioni ($f = 70 \text{ Hz}$, $a \sim 200 \text{ m/s}^2$). Riga 1: GLICEROLO 85%, riga 2: XANTHAN 2500PPM, riga 3: PAA 2500PPM.

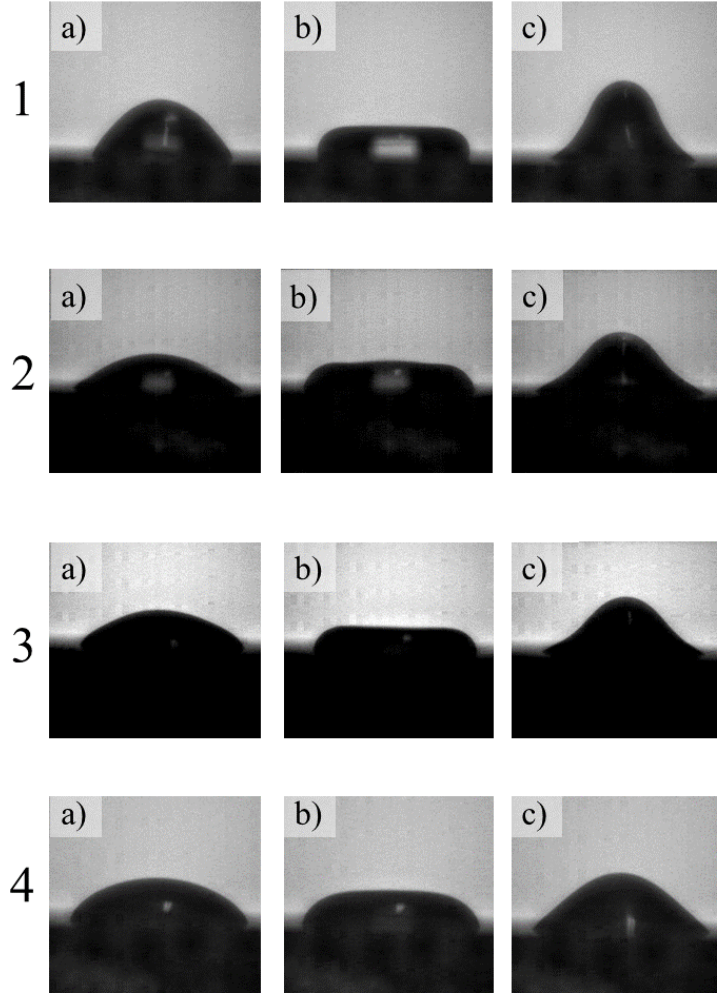


Figura 3.13: Confronto fra le deformazioni di gocce sessili durante tre diverse fasi del modo fondamentale ($A = 100 \mu m$). Riga **1**: ACQUA ($f = 61 Hz$), riga **2**: XANTHAN 800PPM ($f = 63 Hz$), riga **3**: XANTHAN 2500PPM ($f = 67 Hz$), riga **4**: GLICEROLO 85% ($f = 51 Hz$).

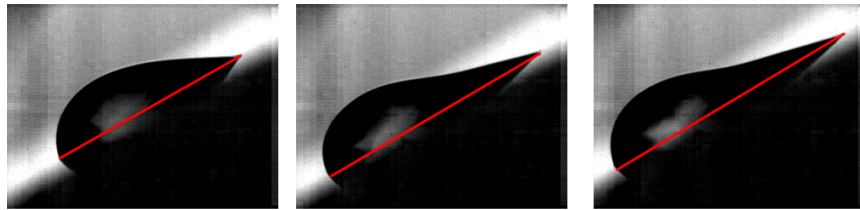


Figura 3.14: Immagini di una goccia di XANTHAN 2500PPM acquisite a distanza di 10 cicli l'una dall'altra ($f = 70 Hz$, $a \sim 100 m/s^2$). In rosso l'estensione della linea di contatto.

3.3 Conclusioni

Lo scopo principale di questo lavoro di tesi ha riguardato l'induzione del moto in gocce di liquidi non-newtoniani indotto da vibrazioni, mediante l'estensione di una metodica già collaudata con fluidi ordinari. Le indagini sono state rivolte a gocce di $20\mu L$ di ACQUA e delle seguenti soluzioni acquose: GLICEROLO 60%, GLICEROLO 85%, XANTHAN 800PPM, XANTHAN 2500PPM, PAA 2500PPM (proporzioni w/w), allo scopo di esplorare un vasto range di viscosità statiche e di confrontare comportamenti newtoniani e *shear-thinning*.

La realizzazione di diagrammi di fase ha permesso di distinguere una sostanziale dicotomia nella risposta a vibrazioni: gocce di viscosità bassa (ACQUA, GLICEROLO 60% e XANTHAN 800PPM) scivolano unicamente mentre gocce ad alta viscosità (XANTHAN 2500PPM, PAA 2500PPM e GLICEROLO 85%) esibiscono tutte e tre i regimi presenti in gocce 10 volte più piccole. Queste gocce viscosi mostrano una regione di frequenze e ampiezze nella quale risalgono il piano inclinato, separata da una zona di scivolamento da una fase di arresto.

Una migliore comprensione dei meccanismi che governano la risalita di gocce viscosi (anche in regimi in cui la gravità è importante) potrebbe essere offerta da sviluppi futuri che coinvolgano misure della velocità delle gocce durante le varie fasi del moto, per appurare se gocce non-newtoniane salgano più rapidamente di quelle newtoniane, e lo sviluppo parallelo di metodi numerici e simulazioni.

Il percorso nel quale si include questo breve studio, offre un'infinita varietà di stimoli all'ampliamento della conoscenza dei fenomeni descritti, alcuni dei quali non hanno ancora una modellizzazione teorica consistente. Possibili sviluppi di ricerche a questa analoghe potrebbero esplorare nuove fonti di non-linearità, come oscillazioni asimmetriche (come onde a *dente di sega*) o fluidi non newtoniani di tipo *shear thickening*.

La caratterizzazione delle risposte dinamiche di gocce di liquidi non-newtoniani è ancora un terreno poco esplorato dalla ricerca e molto promettente, vista la ricca fenomenologia dimostrata; questa categoria di fluidi, di facile reperibilità e preparazione, rappresenta infatti un utile modello per fluidi biologici (sangue, liquido sinoviale, saliva, plasma, linfa,...), il cui stu-

dio potrebbe essere sfruttato per la realizzazione di dispositivi microfluidici biomedicali.

Appendice A

Sistema di controllo dell'ampiezza

L'oscillatore utilizzato (Sez. 2.1) è caratterizzato da una risposta in frequenza analiticamente simile a quella di un circuito passa-basso: se la tensione di alimentazione è sinusoidale di ampiezza V_g e frequenza f , l'ampiezza A dell'oscillazione dipende dalla frequenza:

$$A(f) \approx \frac{V_g}{f^2} \quad (\text{A.1})$$

Questa dipendenza impedisce di effettuare scansioni in frequenza ad ampiezza costante, utili ad esempio nello studio dei modi normali di gocce sessili (Sez. 2.2.1). Con questa necessità si è ricorsi ad un sistema sviluppato dal Servizio Tecnico del LaFSI per lo studio sulle transizioni indotte da vibrazioni, condotto da L. Bonato [73].

Il circuito in Fig. A.1, inserito fra il generatore di funzione e l'amplificatore (Par. 2.1), agisce da regolatore dell'ampiezza alla quale oscilla l'agitatore. Esso è costituito da 2 *loop* di *feedback*: uno in DC per la stabilizzazione del sensore d'ampiezza (area azzurra in Fig. A.1) e un'altro in AC per la compensazione dell'effetto (A.1) (area verde). Il segnale di feedback AC è fornito da un sensore ottico con output a fototransistor montato sulla vasca di PVC solidale col piano di lavoro: questo dispositivo, costituito da un sensore ed un emettitore IR in opposizione sui bracci di una struttura a U, traduce in un segnale in corrente la variazione di intensità luminosa causata dall'interposizione di una banda metallica, solidale con l'agitatore, tra sen-

sore ed emettitore. Una calibrazione opportuna del sensore fa in modo che il segnale in uscita sia a tensione nulla quando la banda metallica è a metà dello spazio di lettura del sensore (portacampioni a riposo): di conseguenza un andamento sinusoidale della banda si traduce in un output V_c di tensione sinusoidale del sensore ottico.

Il feedback DC è necessario a mantenere la trasduzione ampiezza-luce-corrente più insensibile possibile agli effetti ambientali (quali ad esempio la temperatura): a parità di condizioni di illuminazione, la risposta del fototransistor dev'essere la stessa. Per fare questo la tensione di collettore V_c viene confrontata con il segnale di riferimento suddetto (tensione nulla per oscillatore a riposo) e la differenza viene elaborata da un regolatore proporzionale integrale (P. I.) che modifica la corrente di alimentazione del LED in modo da mantenere costante la corrente di collettore.

Il ramo AC, invece, si sostituisce al generatore di funzioni per permettere di compensare la (A.1), allo scopo di mantenere costante l'ampiezza, determinata unicamente dal potenziometro V_{ref} . La tensione V_c in uscita dal sensore, sinusoidale come il moto della banda metallica e quindi del

portacampione, viene filtrata (eliminando la componente continua) e quindi rettificata in un blocco che agisce da rivelatore di massimo, che estrae dalla sinusoide un segnale sostanzialmente continuo V_m con ampiezza pari al valore di picco. Confrontando questo con V_{ref} , impostato dall'operatore, si produce (attraverso un ulteriore regolatore proporzionale integrale) un guadagno variabile al blocco X, dipendente dall'esito del confronto. Se l'uscita del comparatore C è alta, significa che V_{ref} è maggiore dell'uscita letta dal sensore, di conseguenza il blocco moltiplicatore X dà maggior supporto alla sinusoide in ingresso, amplificandola, finché il segnale di pilotaggio non ritorna ad annullarsi.

In tal modo sussiste una relazione tra la tensione impostabile V_{ref} e l'ampiezza effettiva della forzante. La curva di calibrazione corrispondente, ottenuta da Bonato, è riportata in Fig. A.2.

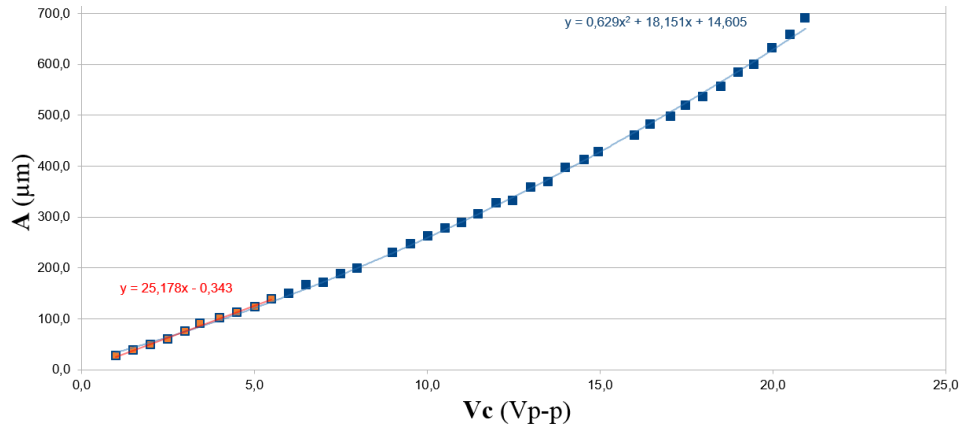


Figura A.2: Calibrazione del sistema di controllo [73].

È evidente nel grafico come l'azione di controllo diventa inefficace in corrispondenza della saturazione della tensione di feedback. Una tensione maggiore proveniente dal generatore di funzioni permette di aumentare la banda di funzionamento del feedback; d'altra parte a basse frequenze una tensione di riferimento alta potrebbe creare problemi poiché la grande risposta intrinseca dello strumento necessita di una bassa tensione di feedback in ingresso al moltiplicatore, che raggiungendo livelli di rumore causa distorsioni nel segnale amplificato in potenza che alimenta lo strumento.

Bibliografia

Articoli

- [3] G. M. Whitesides. «The origin and the future of microfluidics». In: *Nature* 442 (2006), pp. 368–373 (cit. a p. 1).
- [13] P. Yager et al. In: *Nature* 442 (2006) (cit. a p. 2).
- [14] D. R. Reyes et al. «Micro Total Analysis Systems (microTAS). 1. Introduction, Theory, and Technology». In: *Anal. Chem* 74 (2002), p. 2623 (cit. a p. 2).
- [15] D. R. Reyes et al. «Digital microfluidics: is a true lab-on-a-chip possible?» In: *Microfluidics and Nanofluidics* 3 (2007), pp. 245–281 (cit. a p. 2).
- [16] E. Chiarello et al. «Generation of oil droplets in a non-Newtonian liquid using a microfluidic T-junction». In: *Micromachines* 6 (2015) (cit. a p. 2).
- [18] James Friend e Leslie Y. Yeo. «Microscale acoustofluidics: Microfluidics driven via acoustics and ultrasonics». In: *Reviews of Modern Physics* 83.2 (2011), pp. 647–704. ISSN: 00346861 (cit. a p. 2).
- [19] M. K. Chaudhury e George M. Whitesides. «How to Make Water Run Uphill». In: *Science, New Series* 256.5063 (1992), pp. 1539–1541 (cit. alle pp. 2, 22).
- [20] S. Daniel et al. «Ratcheting motion of liquid drops on gradient surfaces». In: *Langmuir* 20.10 (2004), pp. 4085–4092. ISSN: 07437463 (cit. alle pp. 2, 22).
- [21] P. Brunet, J. Eggers e R. D. Deegan. «Vibration-induced climbing of drops». In: *Physical Review Letters* 99.14 (2007), pp. 3–6. ISSN: 00319007. arXiv: 0809.1962 (cit. alle pp. 2, 20, 22–25, 43, 49, 52, 64).

- [22] X. Noblin, F. Celestini e R. Kofman. «Ratchet-like motion of a shaken drop». In: *Physical Review Letters* 19.102 (2009), p. 19 (cit. alle pp. 2, 3, 22, 52).
- [23] K. John e U. Thiele. «Self-ratcheting Stokes drops driven by oblique vibrations.» In: *Physical Review Letters* 104.10 (2010), p. 4. ISSN: 00319007. arXiv: 0907.1223 (cit. alle pp. 2, 22, 24, 52).
- [24] E. S. Benilov. «Thin three-dimensional drops on a slowly oscillating substrate». In: *Physical Review E* 84.6 (2011), p. 066301. ISSN: 1539-3755 (cit. alle pp. 2, 24).
- [26] Paolo Sartori et al. «Drop motion induced by vertical vibrations». In: *New Journal of Physics* 17.11 (2015), p. 113017. ISSN: 1367-2630 (cit. alle pp. 2, 20, 24, 25, 27, 32, 43, 47, 49, 51, 52, 64).
- [27] M. Nosonovsky e R. Ramachandran. «Geometric Interpretation of Surface Tension Equilibrium in Superhydrophobic Systems». In: *Entropy* 17.17 (2015), pp. 4684–4700.
- [40] L. Rayleigh. In: *Proceedings of the Royal Society of London* 29 (1879), p. 71 (cit. alle pp. 12, 21, 26).
- [42] S. Chandrasekhar. In: *Proceedings of the London Mathematical Society* s3-9 (1959) (cit. alle pp. 12, 26).
- [45] X. Noblin, A. Buguin e F. Brochard-Wyart. «Vibrated sessile drops: Transition between pinned and mobile contact line oscillations». In: *European Physical Journal E* 14.4 (2004), pp. 395–404. ISSN: 12928941 (cit. alle pp. 13–15, 21, 38, 42).
- [46] M. Strani e F. Sabetta. «Free vibrations of a drop in partial contact with a solid support». In: *Journal of Fluid Mechanics* 141.-1 (1984), p. 233. ISSN: 0022-1120 (cit. alle pp. 14, 19).
- [47] M. Strani e F. Sabetta. «Viscous oscillations of a supported drop in an immiscible fluid». In: *Journal of Fluid Mechanics* 189.-1 (2006), pp. 397–421. ISSN: 0022-1120 (cit. a p. 14).
- [48] M. Perez et al. «Oscillation of liquid drops under gravity: Influence of shape on the resonance frequency». In: *Europhysics Letters (EPL)* 47.2 (1999), pp. 189–195. ISSN: 0295-5075 (cit. a p. 14).
- [49] S. Sudo et al. «The Dynamic Behavior of Liquid Droplets on Vibrating Plate». In: *Journal of JSEM* 10 (2010), pp. 38–45 (cit. a p. 14).

- [50] Bojan Vukasinovic, Marc K. Smith e Ari Glezer. «Dynamics of a sessile drop in forced vibration». In: *Journal of Fluid Mechanics* 587 (2007), pp. 395–423. ISSN: 0022-1120 (cit. alle pp. 14, 27).
- [51] X. Noblin, A. Buguin e F. Brochard-Wyart. «Vibrations of sessile drops». In: *European Physical Journal: Special Topics* 166.1 (2009), pp. 7–10. ISSN: 19516355 (cit. alle pp. 14, 22).
- [52] J. S. Sharp, D. J. Farmer e J. Kelly. «Contact angle dependence of the resonant frequency of sessile water droplets.» In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 27.15 (2011), pp. 9367–9371. ISSN: 1520-5827 (cit. alle pp. 14, 15, 19, 20, 27).
- [53] J. S. Sharp. «Resonant properties of sessile droplets; contact angle dependence of the resonant frequency and width in glycerol/water mixtures». In: *Soft Matter* 8.2 (2012), p. 399. ISSN: 1744-683X (cit. alle pp. 15, 21).
- [54] R. H. Temperton e J. S. Sharp. «Vibrational modes of elongated sessile liquid droplets.» In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 29.15 (2013), pp. 4737–42. ISSN: 1520-5827 (cit. alle pp. 17, 19).
- [55] C. T. Chang et al. «Substrate constraint modifies the Rayleigh spectrum of vibrating sessile drops». In: *Physical Review E* 88.2 (2013), pp. 1–17. ISSN: 15393755 (cit. alle pp. 17, 19, 21, 27, 39, 40).
- [56] F. Celestini e R. Kofman. «Vibration of submillimeter-size supported droplets». In: *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 73.2006 (2006), pp. 1–6. ISSN: 15393755 (cit. alle pp. 18, 19).
- [57] S. Daniel, M. K. Chaudhury e P. G. De Gennes. «Vibration-actuated drop motion on surfaces for batch microfluidic processes». In: *Langmuir* 21.9 (2005), pp. 4240–4248. ISSN: 07437463 (cit. alle pp. 19, 22).
- [58] L. Dong, A. Chaudhury e M. K. Chaudhury. «Lateral vibration of a water drop and its motion on a vibrating surface». In: *The European Physical Journal E* 21.3 (2006), pp. 231–242. ISSN: 1292-8941 (cit. alle pp. 19, 21).

- [59] P. Deepu, Shubham Chowdhuri e Saptarshi Basu. «Oscillation dynamics of sessile droplets subjected to substrate vibration». In: *Chemical Engineering Science* 118 (2014), pp. 9–19. ISSN: 00092509 (cit. alle pp. 21, 27).
- [60] S. Mettu e M. K. Chaudhury. «Vibration spectroscopy of a sessile drop and its contact line». In: *Langmuir* 28.39 (2012), pp. 14100–14106. ISSN: 07437463 (cit. alle pp. 21, 27).
- [61] U. Thiele e K. John. «Transport of free surface liquid films and drops by external ratchets and self-ratcheting mechanisms». In: *Chemical Physics* 375.2-3 (2010), pp. 578–586. ISSN: 03010104. arXiv: 1001.2417 (cit. a p. 24).
- [62] P. Brunet, J. Eggers e R. D. Deegan. «Motion of a drop driven by substrate vibrations». In: *European Physical Journal: Special Topics* 166.1 (2009), pp. 11–14. ISSN: 19516355 (cit. a p. 27).
- [63] F. Boulogne, L. Pauchard e F. Giorgiutti-Dauphiné. «Instability and morphology of polymer solutions coating a fiber». In: *Journal of Fluid Mechanics* 704 (2012), pp. 232–250 (cit. alle pp. 36, 37).
- [64] S. Rafaï, D. Bonn e Arezki B. «Spreading of non-Newtonian fluids on hydrophilic surfaces». In: *Journal of Fluid Mechanics* 513 (2004), pp. 77–85 (cit. alle pp. 36, 37).
- [65] «Physical Properties of Glycerine and its Solutions». In: *Hydrocarbon Processing, Gulf Publishing Company* (1967) (cit. a p. 37).
- [66] M. T. Ghannam. «Interfacial Properties of Polyacrylamide Solutions». In: *Journal of Applied Polymer Science* 74 (1999), pp. 219–227 (cit. a p. 37).
- [67] E. F. Lucas, C. X. Silva e G. S. Pereira. «Influence of the structure and composition on surface tension of aqueous solution of graft copolymers of polyacrylamide backbone and polyalkyleneoxide branches». In: *Polymer Bulletin* 39 (1997), pp. 73–78 (cit. a p. 37).
- [68] J. Jung et al. «Characterization of a Polyacrylamide Solution Used for Remediation of Petroleum Contaminated Soils». In: *Materials* 9.16 (2016) (cit. a p. 37).

- [69] R. K. Prud'Homme e R. E. Long. «Surface Tensions of Concentrated Xanthan and Polyacrylamide Solutions with Added Surfactants». In: *Journal of Colloid and Interface Science* 93.1 (1983) (cit. a p. 37).
- [70] B-B Lee et al. «Surface tension of viscous biopolymer solutions measured using the du Nouy ring method and the drop weight methods». In: *Polymer Bulletin* 69 (2012), pp. 471–489 (cit. a p. 37).

Siti Web

- [4] *Laboratorio di Fisica delle Superfici e Interfacce, Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, Università di Padova*. URL: <http://lafsi.fisica.unipd.it/index.html> (cit. alle pp. 1, 24).
- [5] *Cytofluidix*. URL: <http://www.cytofluidix.com/> (cit. a p. 1).
- [6] *Elveflow Microfluidics*. URL: <http://www.elveflow.com> (cit. a p. 1).
- [7] *Dolomite Microfluidics*. URL: <http://www.dolomite-microfluidics.com/> (cit. a p. 1).
- [8] *Center for Microfluidics and Medical Diagnostics della Notre Dame University*. URL: <http://microfluidics.nd.edu> (cit. a p. 1).
- [9] *THINXXS Microtechnology*. URL: <http://www.thinxxs.com/main/thinxxs/> (cit. alle pp. 1, 2).

Tesi

- [11] Paolo Sartori. «Transizioni morfologiche di gocce su domini rettangolari». Tesi di laurea magistrale in Fisica. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, 2013 (cit. alle pp. 1, 33).
- [12] Silvia Varagnolo. «Sliding of droplets on chemically patterned surfaces». Tesi di laurea magistrale in Fisica. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, 2012 (cit. alle pp. 1, 2, 22).
- [25] Damiano Quagliati. «Controllo del moto di una goccia indotto da vibrazioni». Tesi di laurea magistrale in Fisica. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, 2013 (cit. alle pp. 2, 24, 32, 43, 50, 51).

- [28] Daniele Filippi. «Studio di bagnabilità dell'ossido di grafene». Tesi di laurea magistrale in Scienze dei Materiali. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Scienze Chimiche, Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, 2014.
- [29] Davide Ferraro. «Fabbricazione di micro-canali strutturati per lo studio di flussi a bassi numeri capillari». Tesi di laurea magistrale in Fisica. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, 2009.
- [33] Robert Temperton. «Resonant Vibrations of Microlitre Liquid Drops». Master of Science Thesis. University of Nottingham, 2012 (cit. alle pp. 8, 17, 19, 26).
- [43] Nicola Galvanetto. «Studio preliminare del Moto di una goccia indotto da vibrazioni del substrato». Tesi di laurea in Fisica. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, 2012 (cit. alle pp. 21, 24, 32, 39).
- [44] Davide Stefani. «Moto di una goccia indotto da vibrazioni del substrato». Tesi di laurea in Fisica. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, 2012 (cit. alle pp. 21, 24, 32, 39).
- [71] Enrico Chiarello. «Analisi gocce 2010: Manuale utente». 2010 (cit. a p. 45).
- [72] Valdo Chilesse. «Moto unidimensionale di una goccia indotto da vibrazioni del substrato». Tesi di laurea in Fisica. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, 2013.
- [73] Luca Bonato. «Transizioni Morfologiche di Gocce Confinare Indotte da Vibrazioni». Tesi di laurea magistrale in Fisica. Università degli studi di Padova, Dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei, 2015 (cit. alle pp. 70, 72).

Testi

- [1] N. T. Nguyen e S. Wereley. *Fundamentals and applications of microfluidics*. MA: Artech House Inc, 2002. ISBN: 1-58053-343-4 (cit. a p. 1).

- [2] P. Tabeling e S. Chen. *Introduction to microfluidics*. USA: Oxford University Press, 2006 (cit. a p. 1).
- [10] R. T. Kelly. *Advances in Microfluidics*. Croatia: InTech, 2012 (cit. a p. 1).
- [17] J. Berthier. *Microfluidics for Biotechnology*. USA: William Andrew Inc., 2008 (cit. a p. 2).
- [30] R.G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. New York: Oxford University Press, 1999. ISBN: 019512197 (cit. alle pp. 10, 12).
- [31] P. G. De Gennes, F. Brochard-Wyart e D. Quéré. *Capillarity and Wetting Phenomena*. USA: Springer, 2004. ISBN: 0387005927 (cit. a p. 8).
- [32] P.G. De Gennes. *Wetting, statics and dynamics*. 1985.
- [34] Chhabra R.P. *Non-newtonian fluids: an introduction*. Chennai, India: lecture for SERC School-cum-Symposium on Rheology of Complex Fluids, Indian Institute of Technology Madras, 2010 (cit. alle pp. 10–12).
- [35] R. P. Chhabra. *Bubbles, Drops and Particles in Non-Newtonian Fluids*. USA: Taylor & Francis Group, 2007, p. 721. ISBN: 9780824723293 (cit. alle pp. 10–12).
- [36] D. A. Siginer, D De Kee e Chhabra R.P. *Advances in the Flow and Rheology of Non-Newtonian Fluids*. Amsterdam: Elsevier Science, 1999. ISBN: 0444826793 (cit. alle pp. 11, 12).
- [37] F. Irgens. *Rheology and Non-Newtonian Fluids*. Switzerland: Springer International, 2014, p. 192. ISBN: 9783319010526 (cit. alle pp. 11, 12).
- [38] John M. Dealy e Ronald G Larson. *Structure and Rheology of Molten Polymers*. Munich: Hanser, 2006. ISBN: 978-3-446-21771-3 (cit. a p. 12).
- [39] W. T., Lord Kelvin. *Mathematical and Physical Papers*. Vol. III. Clay e Sons, 1890 (cit. a p. 12).
- [41] H. Lamb. *Hydrodynamics, 6th ed.* Cambridge University Press, 1932 (cit. alle pp. 12, 26).

Ringraziamenti

Con queste righe mi accingo a concludere un (veramente molto) lungo e indimenticabile capitolo della mia formazione e della mia vita, e lo faccio con immensa gratitudine verso il mio relatore, Prof. Giampaolo ("Mist") Mistura, per la gran pazienza, disponibilità, cordialità ed anche solidarietà che mi ha rivolto durante questi ultimi mesi (e da ancor prima). Sono molto grato al Gruppo del LaFSI, che è un'equipe, una squadra e un po' una famiglia per chiunque abbia la fortuna di entrarvi. Ho imparato in questi mesi di tesi ben più di quanto avrei potuto sperare, dal punto di vista scientifico e umano. Ringrazio l'indiscussa guida tecnico-spirituale Giorgio "Zio George" Delfitto per la presenza rasserenante, la competenza e l'inossidabile simpatia che eroga al LaFSI team da sempre; ringrazio Paolo "Dime" Sartori, mio dottorando di riferimento e sosia del mio chitarrista preferito, per la paziente disponibilità, la (dialettale) confidenza e la fiducia rivoltami; ringrazio l'ormai dottoressa Silvia, per la sua disponibilità e competenza e per avermi trasmesso qualcosa anche della sua personale esperienza nella ricerca; Ringrazio Carlo per avermi convinto a cercare tesi al LaFSI, per avermi portato alla mensa buona e per gli aiuti e le dritte di tutti i giorni; ringrazio Daniele '87 per i cosnigli indispensabili, il materiale multimediale e la simpatia rivoltami (mi dovrò sdebitare con una zuppa di *ramen*); ringrazio Enrico per il suo apporto silenzioso al LaFSI, e quindi anche al mio lavoro, per i suoi tanti programmi in LabView irrinunciabili e per lo *humor* tagliente. Non potrei non ringraziare anche il Prof. Matteo Pierno, sempre presente in laboratorio, cordiale e disponibile e Greshia, solare amica del LaFSI e cuoca provetta, a cui cedo con onore il mio posto.

Se questi ultimi mesi, sono in qualche modo il prodotto causale dei mesi ed anni che li hanno preceduti, tengo ad esprimere tutta la mia riconoscenza anche a chi queste pagine probabilmente non le leggerà mai (e come biasi-

marli..), perchè a loro devo tutto il mio percorso. Ringrazio i miei amici, quelli di una vita, della cui solida presenza io sono oggi il prodotto e di quelli incontrati strada facendo, a Trento, dove ho vissuto e sono diventato da studioso di antropologia dei fisici a studente di fisica, e a Padova, dove, contro ogni aspettativa, sto per diventare fisico a mia volta. Un grazie particolare a Francesco, Luca, Irene, Chiara e Tommaso, che mi hanno accolto e cresciuto (nonostante l'età), Cece, Jacopo "End" e "il Barba" che mi hanno temprato e a vicini (molti) e lontani (troppi) della cui amicizia ho il privilegio.

Infine, ma soprattutto, ringrazio i miei genitori, che nonostante le difficoltà e le mie colpevoli lungaggini, mi hanno sempre sostenuto, aiutato e riversato su di me (un po' di ansie in più ed) un'infinita fiducia. Grazie, finalmente, ad Alice, poichè ogni traguardo conquistato in questi anni l'ho conquistato con lei e grazie a lei (Grazie! Se metto il punto esclamativo vuol dire che non mi basterebbe un'altra tesi per esprimere tutto).

Grazie alle passioni, alla musica, al tornio, alla pesca e ai miei adorati uccelli, che per tutti questi anni mi hanno preservato e condannato.