



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Produzione e caratterizzazione di schiume bidimensionali

Relatore

Prof. Giampaolo Mistura

Correlatore

Dr. Davide Ferraro

Laureanda

Francesca Dodici

Anno Accademico 2018/2019

Indice

Introduzione	i
1 Background teorico	1
1.1 Struttura all'equilibrio	1
1.1.1 Scala dell'interfaccia liquido-gas	2
1.1.2 Scala dello strato tra le bolle	4
1.1.3 Scala delle bolle	4
1.1.4 Scala della schiuma	5
1.2 Evoluzione temporale	6
1.2.1 Drainage	6
1.2.2 Coarsening	6
1.2.3 Coalescence	7
1.3 Reologia	7
1.4 Schiume bidimensionali	8
2 Approccio sperimentale	11
2.1 Ricette	11
2.2 Metodi di produzione	12
2.2.1 Metodo delle due siringhe	13
2.2.2 Gorgogliatore	14
2.3 Visualizzazione e analisi immagini	15
3 Risultati	17
3.1 Problemi col metodo delle due siringhe	17
3.2 Risultati con il gorgogliatore	18
3.2.1 Relazione tra diametro e pressione	19
3.2.2 Relazione tra diametro e concentrazione	20
3.2.3 Tasso di produzione	20
3.2.4 Stabilità	21
Conclusioni	iii
Bibliografia	iv

Introduzione

Una schiuma acquosa è una dispersione concentrata di bolle gassose in una soluzione liquida di acqua e particolari sostanze, dette surfattanti (o tensioattivi), che facilitano la formazione e la stabilizzazione della schiuma stessa [2].

Questi sistemi hanno una struttura organizzata su un ampio intervallo di scale di lunghezza: macroscopicamente una schiuma appare omogenea, ma su scala più ridotta si riescono a distinguere le singole bolle. Ingrandendo ancora di più si può apprezzare la complessa rete di interfacce liquido-gas che compone la struttura del sistema e infine, alla scala nanometrica, si osserva la distribuzione delle molecole di surfattante lungo le interfacce. Una descrizione completa anche solo delle condizioni di equilibrio di una schiuma richiede quindi un approccio su diversi ordini di grandezza di lunghezza.

Un parametro che caratterizza significativamente la struttura e il comportamento di una schiuma è la sua frazione di liquido ϕ_l pari al rapporto tra volume di liquido e volume totale della schiuma. Per ϕ_l alti si ha a che fare con un “bubbly liquid”: le bolle disperse nel liquido non si toccano e sono perfettamente sferiche. Al di sotto di un certo valore di soglia, le bolle entrano a contatto e si ottiene una schiuma vera e propria, le bolle sono ancora tondeggianti e si parla di “wet foam”. Per $\phi_l \rightarrow 0$ le bolle assumono forma sempre più poliedrica e la schiuma in questione è detta “dry foam”

Caratteristica ineluttabile delle schiume acquose, è l’instabilità. La loro evoluzione temporale volge irreversibilmente verso la diminuzione del numero totale di bolle e del volume della schiuma fino al loro totale collasso [13]. Il processo di degradazione avviene mediante tre meccanismi principali: drainage, coarsening e coalescence. Il drainage consiste nella discesa verso il basso della fase liquida per effetto della gravità, e porta a disuniformità nella struttura del sistema. Il processo di coalescence è invece l’assottigliamento del film di separazione tra due bolle, fino alla sua rottura. Infine il coarsening è l’aumento del volume di determinate bolle a scapito di altre a causa del flusso di gas tra le interfacce.

L’elevato numero di interfacce liquido-gas in una schiuma fa sì che la luce venga riflessa e rifratta numerose volte nell’attraversare il sistema. Per questo motivo sono necessarie specifiche tecniche di visualizzazione per l’osservazione di sistemi tridimensionali, altrimenti opachi. Si possono però realizzare anche schiume le cui bolle si distribuiscono su un unico strato: una schiuma bidimensionale. Queste ultime risultano molto più stabili di quelle 3D e anche più facili da visualizzare: basta anche un semplice microscopio ottico. Per questi motivi, i sistemi 2D sono ampiamente usati come modelli nella ricerca.

La fitta rete di interfacce liquido-gas che si viene a creare in una schiuma, è responsabile di un gran numero di complesse proprietà, potenzialmente utili negli ambiti più disparati. Tra queste, ad esempio, le speciali proprietà termiche e acustiche o la capacità di disperdere fortemente la luce. Ad essere sfruttate sono soprattutto le proprietà reologiche uniche di questi sistemi. Le schiume infatti, possono comportarsi come un solido elastico o plastico, ma anche come un liquido viscoso a seconda di come vengono manipolate. In virtù di ciò, il loro uso è diffuso in una vasta gamma di applicazioni pratiche: dalla produzione di cosmetici e detergenti alla creazione di dispositivi antincendio, per l’estrazione del petrolio o per la bonifica del suolo [6].

Le proprietà fisiche di una schiuma dipendono in modo cruciale dalle caratteristiche della sua struttura. In passato si è sviluppato un gran numero di diverse tecniche di produzione per avere controllo su di esse. Sfortunatamente, ognuno di questi metodi spazia un range di variabilità tipicamente molto limitato per ciascuno di questi parametri. Inoltre la scelta della tecnica da adoperare non è dettata solo dalle proprietà che si desidera ottenere, ma anche dalla rapidità con cui avviene la produzione [6]. Ogni ricerca accademica o processo industriale, in cui sia implicata la produzione di schiume, inizia quindi con la ricerca del metodo di produzione più appropriato, compito che può risultare piuttosto ostico.

Nel caso in esame, l'interesse è lo studio del flusso di sistemi bidimensionali di schiume in canali microfluidici in presenza di ostacoli di dimensione comparabile a quella delle bolle. Studi analoghi sono già stati fatti per emulsioni [4] o per sistemi su scala più grande [5]. Per poter fare ciò, si è dovuta individuare una tecnica che permettesse di ottenere una schiuma che rispecchiasse, quanto più possibile, le seguenti caratteristiche:

- Avere bolle di dimensione uniforme (ovvero dev'essere una schiuma *monodispersa*), altrimenti non sarebbe possibile la distribuzione della schiuma su un unico strato e non si potrebbe ottenere un sistema 2D;
- Avere una frazione di liquido trascurabile (ovvero essere una *dry foam*) altrimenti la dinamica di scorrimento sarebbe sostanzialmente dominata dalla fase liquida;
- Avere bolle di dimensione sulla scala del micrometro;
- Essere sufficientemente stabile da supportare il flusso per tutta la durata delle misure.

A tal fine si sono tentate due diverse tecniche, che hanno portato ad avvicinarsi sempre di più al risultato cercato, seppur con qualche aspetto ancora da chiarire. Il primo metodo, sfrutta due siringhe con le uscite connesse una contenente aria e l'altra la soluzione acquosa. Premendo alternatamente gli stantuffi si viene a creare una schiuma. Con il secondo metodo invece, si generano le singole bolle direttamente nella soluzione liquida immettendo aria, tramite un generatore di pressione costante, da un capillare di dimensioni micrometriche e realizzando così un gorgogliatore.

Lo scopo della presente tesi è descrivere tali metodi testati e analizzare i risultati ottenuti da ciascuno di essi al fine di individuarne le problematiche e progettare ulteriori possibili migliorie.

La tesi è così strutturata: nel primo capitolo si richiamano i concetti teorici di base necessari alla trattazione di sistemi di schiume, in particolare quelle bidimensionali. Successivamente, nel secondo capitolo, si descrivono le caratteristiche dei metodi di produzione adottati e le tecniche di visualizzazione e analisi dei sistemi. Infine si riportano e si analizzano, nel terzo e ultimo capitolo, i risultati ottenuti.

Capitolo 1

Background teorico

In questo capitolo si riportano i concetti teorici basilari necessari alla trattazione delle schiume acquose. In primo luogo verrà discussa la struttura di questi sistemi all'equilibrio, partendo dalla scala molecolare ed espandendosi fino a quella dell'osservatore. Successivamente si descriveranno i principali meccanismi tramite i quali avviene l'evoluzione, e conseguentemente la degradazione, di una schiuma. Infine, si accennerà alle proprietà reologiche di questi sistemi. Particolare attenzione verrà dedicata ai sistemi bidimensionali, oggetto di studio dei capitoli successivi.

1.1 Struttura all'equilibrio

Una schiuma ha una struttura organizzata su un ampio intervallo di scale di lunghezza: da quella della singola bolla a quella delle molecole di surfattante accumulate all'interfaccia liquido-gas [2]. Una descrizione sufficientemente esaustiva, richiede uno studio di questi sistemi su almeno quattro diverse scale:

- (a) La scala dell'osservatore ($\sim 10^2 - 1$ m), a cui la schiuma appare omogenea (Figura 1.1(a));
- (b) La scala delle singole bolle ($\sim 10^{-2} - 10^{-4}$ m) (Figura 1.1(b));
- (c) La scala a cui si distingue la distribuzione della fase liquida tra le bolle ($\sim 10^{-4} - 10^{-8}$ m) (Figura 1.1(c));
- (d) La scala molecolare ($\sim 10^{-8} - 10^{-10}$ m) (Figura 1.1(d)).

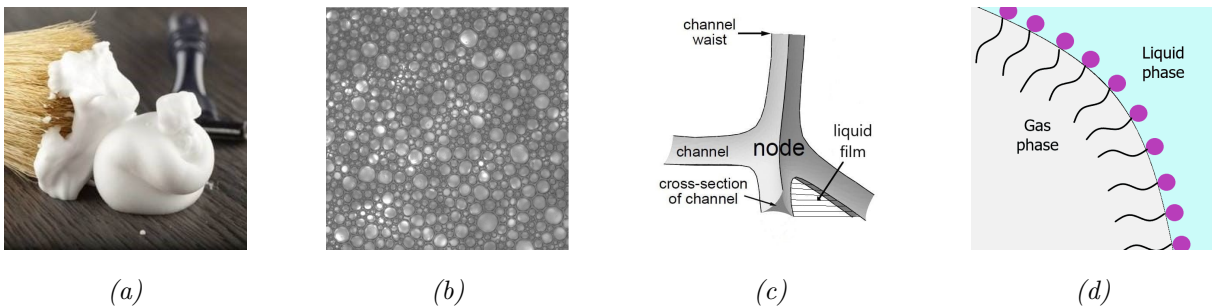


Figura 1.1: Organizzazione su diverse scale. A titolo esemplificativo si mostra la struttura della comune schiuma da barba. Procedendo da sinistra verso destra, ogni foto rappresenta un ingrandimento della precedente. (a) Alla scala tipica dell'osservatore ($\sim 10^2 - 1$ m) l'intera schiuma appare omogenea e opaca. (b) A una scala più ridotta ($\sim 10^{-2} - 10^{-4}$ m) si riescono a distinguere le singole bolle. (c) A $\sim 10^{-4} - 10^{-6}$ m, si può osservare la rete di "canali" in cui si concentra la fase liquida detti bordi di Plateau, e su scala ancora minore ($\sim 10^{-6} - 10^{-8}$ m) i film saponati che costituiscono le pareti delle bolle (immagine da [9]); (d) A $\sim 10^{-8} - 10^{-10}$ m si distingue la struttura molecolare dell'interfaccia liquido-gas su cui si dispongono molecole anfifiliche di surfattante.

Si procede dunque, alla descrizione dei fenomeni fisici alla base della formazione di una schiuma, procedendo in ordine inverso rispetto a quello appena seguito, ovvero partendo dal microscopico per poi arrivare alla scala dell'osservatore.

1.1.1 Scala dell'interfaccia liquido-gas

Tensione superficiale In un liquido il predominare delle forze intermolecolari sull'agitazione termica porta alla formazione di una fase condensata in cui le molecole si attirano tra di loro. È evidente che una molecola al centro del liquido, essendo circondata da ogni lato da altre molecole, avrà un'energia di interazione maggiore di quanta ne avrebbe se si trovasse in superficie. In tal caso infatti sarebbe invece soggetta a un numero circa dimezzato di interazioni, come mostrato in *Figura 1.2*. Questa differenza implica che la creazione di un'interfaccia liquido-gas richiede una spesa energetica proporzionale all'area dell'interfaccia creata e tanto maggiore quanto più forti i legami intermolecolari. [3]

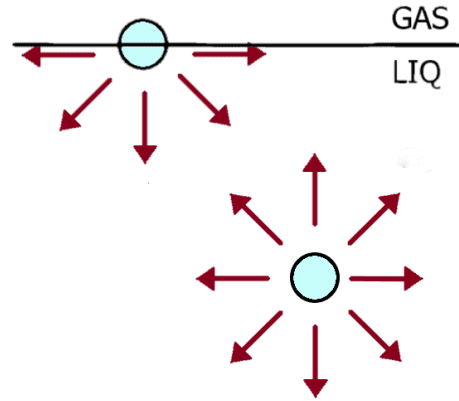


Figura 1.2: Interazioni in presenza di interfaccia. Differenza nel numero di interazioni tra una molecola al centro del liquido e una posta sulla superficie.

Una schiuma dunque non può generarsi spontaneamente poiché è necessaria energia per disperdere gas nel liquido [1]. Si definisce *tensione superficiale* γ l'energia dE per unità d'area dS necessaria per creare un'interfaccia: $dE = \gamma dS$. Essa ha le dimensioni di un'energia per unità d'area o, equivalentemente, di una forza per unità di lunghezza, $[\gamma] = E \cdot L^{-2} = F \cdot L^{-1}$. La sua unità di misura è il J/m^2 oppure il N/m [3]. Il suo valore dipende ovviamente dal tipo di interfaccia considerato.

Legge di Young-Laplace Si consideri un'interfaccia non piana, come in *Figura 1.3*.

- Sia γ la tensione superficiale dell'interfaccia S , che divide lo spazio in due regioni A e B di pressioni rispettivamente P_A e P_B ;
- Sia M un punto sull'interfaccia e $\vec{n}(M)$ la normale alla superficie in M diretta verso B ;
- Localmente (in M), la superficie è caratterizzata dai raggi di curvatura principali R_1 ed R_2 , considerati per convenzione positivi se il centro di curvatura è in A , negativi se in B ;
- $C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ è la curvatura media della superficie.

Si dimostra che la differenza di pressione tra i due lati dell'interfaccia è pari alla curvatura media C moltiplicata per la tensione superficiale γ .

$$\Delta P = P_A - P_B = \gamma C = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.1)$$

Questa relazione tra pressioni, tensione superficiale e forma dell'interfaccia, è detta *legge di Young-Laplace* e prende nome da Pierre-Simon de Laplace (1749–1827) e Thomas Young (1773–1829). Essa indica che la tensione superficiale tende a ridurre la curvatura di un'interfaccia appiattendola, mentre la differenza di pressione tra i due lati della superficie, la bilancia tendendo invece ad incurvarla [1].

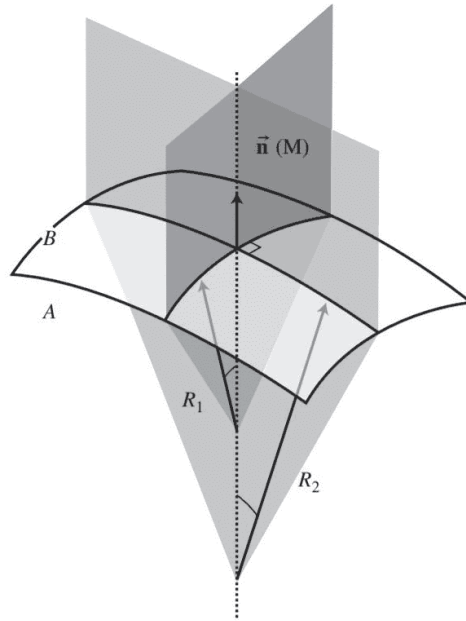


Figura 1.3: Legge di Young-Laplace. L'interfaccia divide lo spazio in due regioni A e B. Un piano parallelo alla normale individua sulla superficie una linea avente raggio di curvatura R , che assume valori differenti al ruotare del piano attorno ad $\vec{n}(M)$. Si considerano quindi due piani ortogonali di raggi R_1 ed R_2 detti raggi principali di curvatura per definire una curvatura media (immagine da [1])

Surfattanti Ciò che facilita la creazione di interfacce liquido-gas nelle schiume è l'aggiunta di sostanze dette *surfattanti* (o tensioattivi), le cui molecole sono costituite da una testa idrofila e una lunga catena carboniosa idrofoba come coda. Molecole di questo tipo sono dette *anfifiliche* e le polarità opposte delle loro due parti fanno in modo che si accumulino all'interfaccia acqua-aria con la testa (polare) rivolta verso la fase acquosa e la coda (apolare) verso quella gassosa come in *Figura 1.1 (d)*. In questo modo si genera uno strato di surfattante dello spessore di una sola molecola in corrispondenza dell'interfaccia, che ne facilita la formazione e diminuisce la tensione superficiale. Le molecole di surfattante continuano a distribuirsi sulla superficie fino a ricoprirla completamente e, raggiunta la saturazione, l'incremento della concentrazione di tensioattivo non comporta una significativa variazione nelle proprietà interfaciali della schiuma, dato che le molecole in eccesso restano in soluzione aggregandosi a formare micelle tra di loro. Si dice dunque che la soluzione è al di sopra della *concentrazione micellare critica* (cmc) del surfattante in uso e la tensione superficiale resta costante [1].

L'aggiunta di surfattanti aumenta anche la stabilità. Numerosi sono gli esempi di schiume le cui bolle scoppiano appena dopo la loro formazione, come quella che si forma ai piedi di una cascata. È esperienza comune che in tali casi l'aggiunta di surfattanti, come ad esempio il detersivo per i piatti, porta le schiume a sopravvivere più a lungo. Ciò che accade è che nel primo caso ogni bolla è banalmente un piccolo volume di gas racchiuso in un sottile film d'acqua dello spessore di qualche micrometro, generalmente instabile. Infatti per effetto delle forze di Van der Waals la distanza tra due interfacce acqua-aria tende a diminuire spontaneamente, portando all'assottigliamento e alla rottura del film di separazione. L'aggiunta del surfattante, nel secondo caso, porta alla formazione di un film più duraturo: infatti le sue molecole trasportano una piccola carica elettrica e le interfacce acqua-aria tra due bolle vicine risultano così ricoperte da monostrati carichi che si respingono vicendevolmente. Il film si stabilizza allo spessore a cui l'attrazione di Van der Waals e la repulsione elettrostatica si bilanciano vicendevolmente. Tale repulsione è detta *disjoining pressure* (pressione di disgiunzione) e, pur non garantendo la completa stabilità del film, contribuisce ad aumentarla. [1]

1.1.2 Scala dello strato tra le bolle

A una scala di lunghezza maggiore si nota che la fase liquida forma una rete continua in cui il liquido scorre liberamente. In particolare, i film che costituiscono le pareti delle bolle si intersecano a gruppi di tre formando “canali”, detti *bordi di Plateau*, contenenti la maggior parte della fase liquida, e che quattro di questi bordi si intersecano ai vertici (o *nodi*) di ciascuna bolla (*Figura 1.1(c)*). Esistono delle leggi quantitative che descrivono la struttura dei bordi di Plateau dette *leggi di Plateau* (da Joseph Plateau (1801-1883)). Esse sono formulate per un modello ideale di schiuma (le cui caratteristiche sono descritte nel paragrafo a seguire), ma restano valide anche nel caso reale fintanto che le ipotesi del modello risultino soddisfatte almeno in prima approssimazione [1].

Schiuma ideale Una schiuma ideale è caratterizzata dalle seguenti proprietà:

1. Il liquido occupa solo una porzione trascurabile, al limite nulla, del volume totale della schiuma;
2. La schiuma è all’equilibrio meccanico. L’approssimazione è sostanzialmente valida se i fenomeni che possono causare una deviazione del sistema dall’equilibrio, agiscono su scale temporali molto maggiori di quelle necessarie alla schiuma per tornare all’equilibrio meccanico;
3. La schiuma ha un’energia proporzionale all’area superficiale delle sue bolle (o al loro perimetro per sistemi 2D) e ogni altro contributo (come per esempio quello della gravità) è trascurabile. I film che separano le bolle hanno spessore nullo e tensione 2γ , (dove il fattore 2 viene dal fatto che si hanno due interfacce);
4. La schiuma è incomprimibile: il volume di ogni bolla (o l’area per sistemi 2D) è fissato. Questa approssimazione è buona su tempi abbastanza corti da poter trascurare il trasferimento di gas tra le bolle.

Leggi di Plateau Per una schiuma del tipo appena descritto valgono le seguenti leggi.

1. *Equilibrio delle facce.* I film sono lisci e hanno curvatura media costante data dalla legge di Young-Laplace (*eq 1.1*);
2. *Equilibrio dei bordi.* I film si incontrano sempre a gruppi di tre, formando angoli di $\theta = \arccos(-\frac{1}{2}) = 120^\circ$;
3. *Equilibrio dei vertici.* I bordi si incontrano ai vertici a gruppi di quattro formando angoli di $\theta = \arccos(-\frac{1}{3}) \approx 109.5^\circ$.

Queste tre leggi sono condizioni necessarie e sufficienti a garantire l’equilibrio meccanico di una schiuma ideale [1]. Una loro versione per il caso 2D è riportata al *Paragrafo 1.4*.

1.1.3 Scala delle bolle

Frazione volumica di liquido A seconda del sistema considerato, fase liquida e gassosa possono presentarsi in proporzioni varie, portando a proprietà drasticamente differenti. Per quantificare la presenza di liquido in una schiuma si definisce la *frazione volumica di liquido* ϕ_l come il rapporto tra il volume di liquido e il volume totale della schiuma: $\phi_l = V_l/V_{schiuma}$. Al variare di ϕ_l si distinguono tre diversi casi:

- (a) Per ϕ_l maggiore di un determinato valore di soglia ϕ^* le bolle sono sferiche e non si toccano. In questo caso si ha a che fare con una dispersione detta *bubbly liquid* Figura 1.4 (a);
- (b) Per $0.05 \lesssim \phi_l < \phi^*$ le bolle iniziano ad essere a contatto tra loro e assumono la forma di sfere schiacciate. Si parla di *wet foam* (schiuma bagnata) Figura 1.4 (b);
- (c) Per $\phi_l \lesssim 0.05$ le bolle assumono sempre più la forma di poliedri delimitati da film sottili. Si parla di *dry foam* (schiuma secca) Figura 1.4 (c). [1]

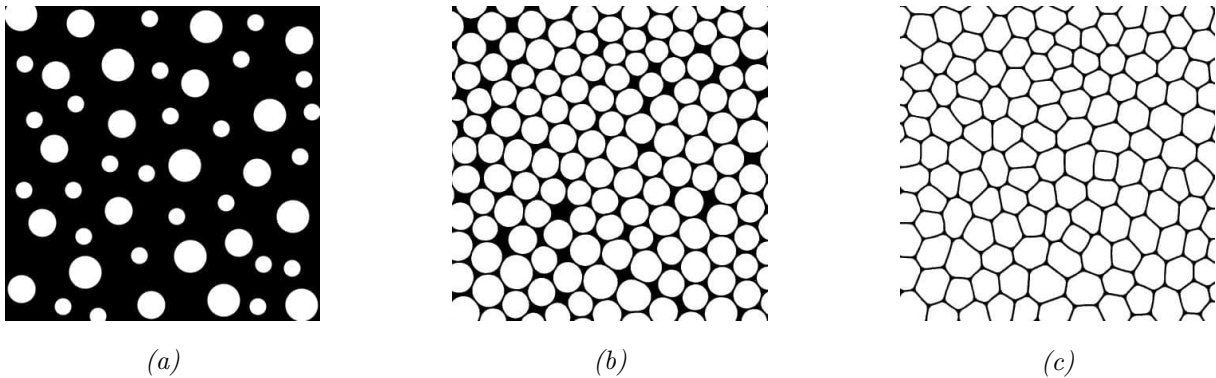


Figura 1.4: Schiume al variare di ϕ_l . Le figure schematizzano l'aspetto di una sezione 2D di una schiuma al variare di ϕ_l . In nero la fase liquida, in bianco quella gassosa. (a) Al di sotto del valore di soglia ϕ^* le bolle sono perfettamente sferiche e non a contatto. (b) Superato ϕ^* , le bolle si toccano e assumono una forma più schiacciata (immagine da [15]). (c) Per $\phi_l \rightarrow 0$ le bolle diventano sempre più poliedriche e lo spessore dei bordi di Plateau trascurabile (immagine da [15]).

La transizione da bubbly liquid a wet foam avviene in corrispondenza di un preciso valore ϕ^* a cui si annulla la pressione osmotica [8] ed è detto *close-packing fraction* (“frazione di impacchettamento compatto”). La transizione da wet a dry foam invece è di natura puramente quantitativa. Generalmente si parla di dry foam quando la presenza della fase liquida non gioca un ruolo significativo nei fenomeni osservati. Solitamente per una frazione di liquido minore del 5% l'approssimazione è valida [1]. Poiché la configurazione di equilibrio di una schiuma, fissato il volume delle bolle, è quello di minima densità di energia interfacciale, la struttura all'equilibrio sarà strettamente legata al valore di ϕ_l [2].

Si può anche distinguere tra schiume a struttura ordinata o disordinata. Nel primo caso si parla di schiuma *monodispersa*, nel secondo *polidispersa*. Dry foams monodisperse formano una struttura di Kelvin cubica a corpo centrato (bcc), mentre le wet foams monodisperse formano una struttura cubica a facce centrate (fcc) o esagonale ad impacchettamento compatto (hcp). [2]

1.1.4 Scala della schiuma

Alla scala dell'osservatore diventano rilevanti gli effetti di altre forze come la gravità, che porta al fenomeno del drainage discusso al Paragrafo 1.2.1. Inoltre le schiume appaiono solitamente opache nonostante la trasparenza tipica sia della fase acquosa che di quella gassosa. Ciò è dovuto alle riflessioni e rifrazioni multiple a cui è soggetta la luce nell'attraversare il mezzo. Numerose sono le possibili configurazioni di equilibrio del sistema a questa scala. Se infatti le singole bolle tendono ad assumere la forma tale da minimizzare l'interfaccia liquido-gas senza violare la conservazione del volume nella bolla, alla scala della schiuma, esse non possono trovarsi tutte nella configurazione ottimale visto l'enorme numero di possibili disposizioni e la scarsa mobilità delle singole bolle. Perciò una schiuma sarà tipicamente in una delle tante possibili configurazioni di minimo locale di energia.

1.2 Evoluzione temporale

Una caratteristica delle schiume acquose, è il loro evolvere irreversibilmente nel tempo verso la diminuzione del numero totale di bolle e del volume della schiuma fino al loro totale collasso. [13] La formazione stessa della schiuma è esito di numerosi meccanismi antagonisti che tendono a stabilizzarla o, viceversa, a distruggerla. È il bilancio di questi processi a determinare evoluzione e vita media della schiuma [1]. Si accennerà ora, brevemente e qualitativamente, ai principali meccanismi di evoluzione, riarrangiamento e collasso di una schiuma.

1.2.1 Drainage

La forza di gravità tende a separare fase liquida e gassosa di una schiuma. Infatti, la pressione del liquido diminuisce all'aumentare dell'altezza per poter raggiungere l'equilibrio idrostatico. L'effetto della gravità sulle bolle è invece trascurabile, e il gas risulta mediamente a pressione costante. Si crea così una differenza di pressione tra liquido e gas che aumenta in modo lineare con l'altezza [1]. Per bilanciarla, il liquido scorre gradualmente verso il basso, attraverso la rete dei bordi di Plateau, fino a fuoriuscire dalla schiuma che perciò, almeno nella porzione superiore, diventa sempre più secca [13]. Questo effetto è detto *drainage* (“drenaggio”) e a causa sua, all'equilibrio, si ha più liquido nella parte bassa della schiuma che non in cima. In *Figura 1.5* sono visibili gli effetti del *Drainage* su una schiuma acquosa: è ben visibile la forma poliedrica delle bolle, tipica delle dry foams, nella parte superiore e quella invece sferica, tipica delle wet foams, nella porzione inferiore. La parte alta presenta anche un minore spessore dei bordi di Plateau, e dunque ha ϕ_l , minore.

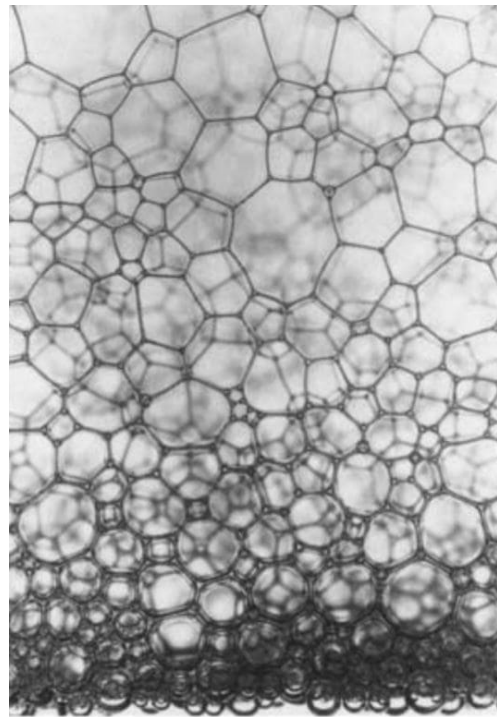


Figura 1.5: Drainage. Una schiuma acquosa soggetta a drainage. La rete dei bordi di Plateau delimita la forma poliedrica delle bolle in cima, dove la schiuma è secca e sferica di quelle in basso dove la schiuma è bagnata (immagine da [13])

1.2.2 Coarsening

I film tra le bolle di una schiuma, non costituiscono barriere impenetrabili. Infatti ogni gas è solubile in ogni liquido, sebbene in misura diversa a seconda dei casi. La schiuma potrà perciò evolvere nel tempo a causa della diffusione della fase gassosa attraverso i film. Avviene così un aumento della dimensione di alcune bolle a spese delle altre e, portando globalmente all'aumento del diametro medio delle bolle [13] e alla diminuzione del loro numero. È evidente che questo processo, detto *coarsening* (“ingrossamento”), incide fortemente sulla vita della schiuma.

Nonostante questo processo porti ad una modifica nel volume delle bolle, contro le ipotesi di schiuma ideale assunte dalle leggi di Plateau, esso si verifica abbastanza lentamente da poterlo assumere come un fenomeno quasi-statico. L'evoluzione della schiuma nel tempo può così essere considerata come un susseguirsi, istante per istante, di stati di equilibrio meccanico. [1]

1.2.3 Coalescence

Il processo di *coalescence* (“coalescenza”), consiste nella fusione di due bolle in una più grossa a seguito della rottura del film di separazione tra le due [11]. L’esito di ciò è una diminuzione nel numero totale di bolle e una conseguente perdita netta di gas da parte della schiuma fino alla sua inevitabile scomparsa. La rottura del film avviene se i meccanismi di stabilizzazione sono deboli o assenti, ma in generale lo spessore ridottissimo dei film rispetto alla loro estensione superficiale, fa sì che perturbazioni anche piccolissime possano portare alla rottura. Rispetto agli altri due fenomeni descritti, è il meccanismo di evoluzione di una schiuma meno conosciuto. [1]

1.3 Reologia

Le schiume acquose sono fluidi complessi con proprietà reologiche molto particolari: nonostante siano principalmente composte di gas, possono mostrare comportamenti simili a quelli dei solidi o dei liquidi a seconda dei casi. Le speciali proprietà reologiche delle schiume sono conseguenza della loro vasta superficie interfacciale. Tuttavia, le molte e diverse scale spaziali e temporali in gioco rendono particolarmente complessa da modellizzare la deformazione di una schiuma [1].

La deformazione di una schiuma può portare in essa anche ad un *cambiamento topologico*, un processo che modifica il numero di facce o di vicini di una bolla in una schiuma. Questo deve comunque avvenire nel rispetto delle leggi di Plateau. Ogni possibile riarrangiamento di questo tipo è topologicamente equivalente alla combinazione di due processi elementari detti $T1$ e $T2$. Il primo avviene quando un bordo di Plateau si rimpicciolisce al punto che quattro bordi si trovano a contatto in un unico vertice. Questa configurazione è instabile e porta quasi immediatamente al riarrangiamento delle bolle verso una configurazione a minore energia, analoga a quella iniziale ma con scambio di vicini. Il $T1$ avviene solitamente a causa di un flusso indotto o per coarsening. Il secondo processo elementare, $T2$, consiste nella scomparsa di una bolla, solitamente a seguito di coarsening.

Per studiare la risposta reologica di una schiuma, è necessario trovarsi ad una scala di lunghezza sufficientemente grande da poter ignorare i dettagli della sua microstruttura e considerarla un mezzo continuo. Si consideri un volume a parallelepipedo con gli assi cartesiani paralleli ai lati come in *Figura 1.6* soggetto ad uno sforzo di taglio. Definiamo *shear strain* (“deformazione di taglio”) come la tangente dell’angolo di deformazione $\epsilon = u/d$ e *shear stress* (“sforzo di taglio”) σ_{xy} la forza in direzione x per unità di superficie avente normale lungo y . La relazione tra le due grandezze può essere molto diversa a seconda dei casi.

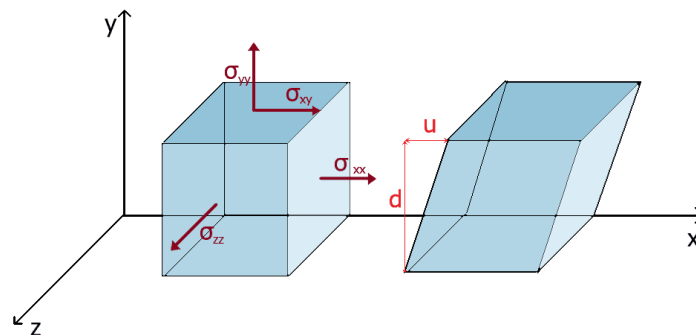


Figura 1.6: Deformazione di taglio di un parallelepipedo. In figura sono indicate le grandezze necessarie a definire shear stress e shear strain

Tipicamente, in una schiuma, si osservano combinazioni dei seguenti possibili comportamenti:

Elastico. La schiuma si deforma in modo reversibile accumulando energia meccanica che poi rilascia tornando alla sua forma originale. Tale comportamento deriva dal fatto che la struttura di equilibrio di una schiuma corrisponde ad uno stato di minimo locale di energia superficiale: l'applicazione di uno sforzo, allontana dalla condizione di minimo ma, finché lo sforzo non è eccessivo, la struttura può ritornare allo stato iniziale. Un comportamento elastico è descritto dalla *legge di Hooke*: $\sigma = G\epsilon$ dove la costante G è detta *static shear modulus* (“modulo di taglio statico”);

Plastico. Per deformazioni quasi-statiche, la schiuma è in un regime plastico in cui le bolle scorrono le une sulle altre in una successione di piccoli salti. Ognuno di questi eventi plastici è un processo T1;

Viscoso. Se si continua, gradualmente ad aumentare la deformazione del materiale, la relazione tra stress e strain non è più lineare e, superato il valore di soglia σ_y , la schiuma scorre in modo irreversibile come un liquido e le sue strutture microscopiche si modificano [14].

Nel caso più generale, la relazione tra stress e strain può essere descritta definendo uno shear modulus complesso G^* le cui parti reale G' ed immaginaria G'' descrivono rispettivamente la componente elastica e viscosa della risposta del materiale [1].

1.4 Schiume bidimensionali

Una schiuma si estende solitamente in tutte e tre le direzioni spaziali. Vi sono però anche sistemi in cui le bolle si distribuiscono su un monostrato: essi si ottengono forzando le bolle a disporsi su una superficie (di solito piana e orizzontale) oppure tra due superfici in una cella di Hele-Shaw come in *Figura 1.6(b)*. In generale si parla di *schiuma quasi-2D* quando ogni bolla dello strato è a contatto sia con la superficie inferiore che superiore [1]. È quindi necessario che la schiuma risulti quanto più possibile monodispersa per poter creare un sistema di questo tipo.

Le schiume quasi-2D sono molto più stabili di quelle 3D e anche più facili da visualizzare. Infatti nel caso tridimensionale, a causa della copiosa presenza di interfacce liquido-gas in una schiuma, la luce viene riflessa e rifratta più volte nell'attraversamento del materiale, rendendo pressochè impossibile una visualizzazione diretta della struttura interna. Per questi motivi i sistemi 2D sono ampiamente usati come modelli nella ricerca.

Struttura all'equilibrio Considerando la struttura 3D di un monostrato racchiuso tra due superfici, si distinguono due tipi di film: quelli a contatto con le superfici e quelli tra le bolle. Ci sono anche due diversi tipi di bordi di Plateau: quelli *interni*, dati dall'intersezione di tre film tra le bolle e sono orientati perpendicolarmente alle lastre, e quelli *superficiali*, intersezione tra film superficiali e interni (*Figura 1.7(a)*). Un'osservazione dall'alto permette di distinguere solo questi ultimi. Le schiume bidimensionali hanno due set identici di bordi di Plateau superficiali: la rete di linee curve delineata sulla lastra superiore è identica a quella sulla lastra inferiore (vedi *Figura 1.7(a)*). La curvatura dei film, vista di taglio, è nulla mentre dall'alto è proporzionale alla differenza di pressione tra due bolle confinanti. Questa proprietà è fondamentale dato che permette di mettere in relazione la pressione delle bolle con la curvatura dei film [1].

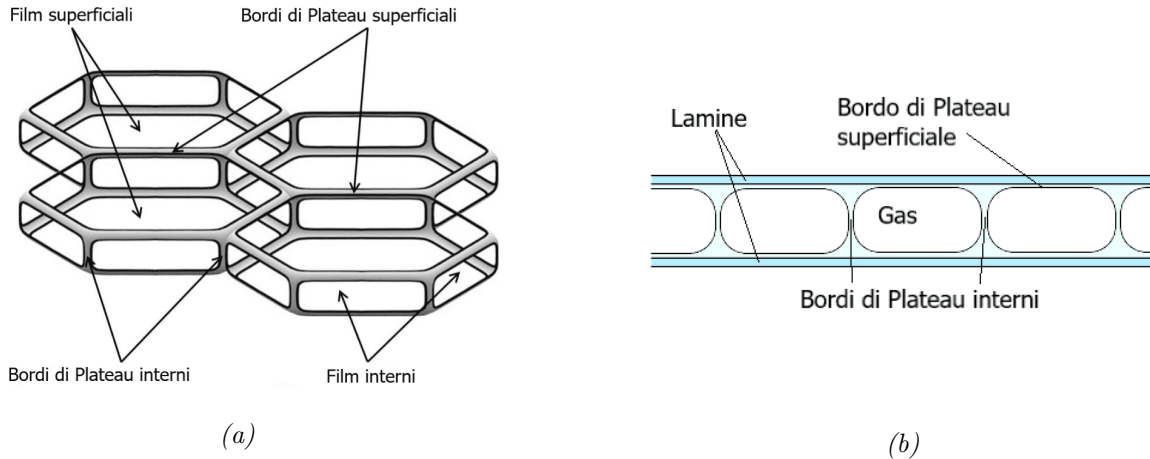


Figura 1.7: Schema di schiuma 2D. Schiuma confinata in una cella Hele-Shaw (a) Vista dall'alto (immagine da [7]); (b) Vista laterale.

Il monostrato è stabile solo se le lamine non sono troppo vicine o, viceversa, troppo distanziate. Nel primo caso può avvenire il contatto tra i bordi di Plateau superiori ed inferiori con conseguente distruzione dei film, nel secondo caso, superata una certa distanza, la più piccola bolla del sistema si stacca da uno dei due piani e si perde la struttura 2D. Più complicata è la struttura di una schiuma che scorre tra i due piani. In questo caso, infatti, i bordi di Plateau esterni sono soggetti ad attrito mentre scorrono lungo le lamine. La curvatura dei film vista di taglio, non sarà più nulla e la differenza di pressione tra due bolle vicine non sarà più direttamente legata alla curvatura.

Per descrivere il comportamento di una schiuma bidimensionale è sufficiente studiarne la sezione trasversale orizzontale: i film appaiono come linee e i bordi di Plateau come piccoli triangoli concavi. Invece che di tensione superficiale di un film si parla di *tensione di linea* (unità di misura: Newton) e ci si riferisce al perimetro della bolla anziché alla sua area. Si può anche formulare una versione 2D delle leggi di Plateau:

1. I bordi delle bolle sono archi di circonferenza;
2. I bordi si incontrano a gruppi di tre nei vertici formando angoli di 120° ;
3. I bordi toccano le pareti che delimitano il sistema formando angoli di 90° .

Evoluzione nel tempo Come già detto, una schiuma 2D è mediamente più stabile di una 3D. Infatti un sistema bidimensionale orizzontale non è significativamente influenzato dal fenomeno di drainage e, se protetto dall'evaporazione, anche la coalescenza è poco presente [1]. Per quanto riguarda invece il coarsening, il suo effetto su una schiuma ideale 2D è fortemente legato alla topologia del sistema, ovvero al numero di bolle confinanti con quella considerata. Per vedere ciò si consideri una bolla i confinante con altre n bolle, indicizzate da un pedice j . Da ragionamenti puramente matematici si trova che in una schiuma 2D ideale con un numero di bolle sufficientemente grande, il numero medio di vicini di ciascuna bolla è $\langle n \rangle = 6$. Si definisce allora la *carica topologica* $q_t = 6 - n$ che quantifica la distanza dalla forma esagonale della bolla considerata. Si definisce anche la *carica geometrica* la grandezza $q = \sum_{j=1}^{n_i} \kappa_{ij} l_{ij}$ che rappresenta l'angolo a cui devono curvare gli n lati di un poligono affinché formino angoli di 120° . κ_{ij} è la curvatura del bordo ij mentre l_{ij} la sua lunghezza. Le due cariche sono tra loro proporzionali: $q = \sum_{j=1}^{n_i} \kappa_{ij} l_{ij} = (6 - n) \frac{\pi}{3} = q_t \frac{\pi}{3}$. Si trova così che: per $n < 6$ q è positiva e dunque i lati sono mediamente convessi, mentre per $n > 6$ q è negativa e i lati mediamente concavi. Una bolla coi lati piani avrà invece necessariamente $n = 6$ (il viceversa non è detto: potrebbe avere lati sia concavi che convessi in modo tale che $q=0$).

Unendo queste considerazioni alla legge di Young-Laplace, si trova una relazione tra pressione, topologia e curvatura delle bolle detta *relazione di von Neumann*

$$\sum_{j=1}^n \frac{e}{2\lambda} (P_i - P_j) \ell_{ij} = \sum_{j=1}^{n_i} \kappa_{ij} \ell_{ij} = \frac{\pi}{3} (6 - n) = q \quad (1.2)$$

Dove $P_i - P_j$ è la differenza di pressione tra le due bolle confinanti i e j , e è lo spessore della schiuma 2D e λ la tensione di linea. Questa formula implica che bolle con carica geometrica positiva (ovvero con 3,4 o 5 lati), avendo una pressione maggiore della media dei loro vicini, cedono gas a bolle con più di 6 lati [1]. Il fenomeno di coarsening in una schiuma 2D sarà dunque causato dall'ingrossamento delle bolle con $n > 6$ lati a spese di quelle con $n < 6$.

Flusso Flussi quasi-statici 2D e 3D sono tra loro molto simili, e i primi possono fungere da modello per i secondi. Ciò non è più vero per flussi rapidi in cui l'attrito della schiuma 2D con le pareti che la confinano non è più trascurabile, rendendo il flusso qualitativamente diverso da uno 3D. Nonostante tutto, i flussi di sistemi di schiume confinate sono comunque interessanti per le loro applicazioni in microfluidica e in tanti altri settori [1]. Si ricorda infatti, che le schiume 2D possono essere visualizzate direttamente: analizzando le immagini si può identificare il contorno di ogni singola bolla e seguire il suo movimento, determinare il campo del tensore degli sforzi, i tassi di deformazione, le velocità medie e le pressioni, tutte informazioni molto difficili da ricavare in 3D.

Capitolo 2

Approccio sperimentale

In questo capitolo si descriveranno i materiali e le tecniche adoperate per la produzione e l'analisi delle schiume generate. Inizialmente si discuteranno caratteristiche fisiche e chimiche d'interesse delle diverse soluzioni di surfattanti utilizzate. Poi si descriveranno gli apparati strumentali realizzati per mettere in atto i due metodi di produzione adoperati. Infine verrà dedicato un paragrafo anche alla descrizione delle tecniche usate per l'acquisizione e l'analisi delle immagini e dei video registrati.

2.1 Ricette

Tutte le schiume studiate si sono generate a partire da soluzioni di sostanze tensioattive in acqua ultrapura, ovvero avente resistività non inferiore a $18.2\text{M}\Omega\text{cm}$. A seconda dei casi, si sono utilizzate concentrazioni differenti, ma sempre superiori al valore di cmc per quel particolare surfattante.

Le prime prove sono state effettuate utilizzando, come tensioattivo, del detersivo per piatti di marca *Fairy Professional Original Washing up liquid* in diverse concentrazioni percentuali (tra l' 1% e il 10%). L'uso di semplici tensioattivi commerciali non è raro in letteratura, vista la possibilità di disporre di grandi quantità di prodotto e l'elevata stabilità delle schiume che ne derivano. L'etichetta sul retro non ne riporta l'esatta composizione, si può solo dedurre che è formato al 15 – 30% da surfattanti anionici tra cui Sodio Lauriletere Solfato (SLES) e Laurilsolfato di Sodio (SLS) e al 5 – 15% da surfattanti non ionici tra cui Laurildimetilammina ossido (LDAO). Si tratta di sostanze estremamente comuni in prodotti detergenti.

In seguito si è preferito utilizzare come tensioattivo dell' 1-tetradeciltrimetil ammonio bromuro ($C_{17}H_{38}BrN$), un surfattante cationico più comunemente indicato come TTAB. Anche in questo caso si sono realizzate soluzioni in concentrazioni differenti, da un minimo di 10 g/L fino ad arrivare alla concentrazione di saturazione di 100 g/L. Siccome però le soluzioni di acqua e TTAB puro non portano a schiume particolarmente stabili, per le misure definitive si è aggiunto anche 1-dodecanolo ($C_{12}H_{26}O$) in proporzione 1 : 20 con il TTAB (ad esempio per una concentrazione di TTAB di 10 g/L, quella di dodecanolo è 0.5 g/L).

In *Tabella 2.1* sono riportate le proprietà fisico-chimiche di principale interesse del TTAB e del dodecanolo. In *Figura 2.1* e *Figura 2.2* sono invece raffigurate le strutture delle loro molecole.

Per dosare l'esatta quantità di TTAB da mettere in soluzione si è utilizzata una bilancia analitica con precisione di 0.0001 g mentre per il dodecanolo, vista le ridotte quantità di prodotto necessarie, si è dovuta adoperare una micropipetta con precisione di 0.1 μL . La bassa solubilità e l'elevata temperatura di fusione del dodecanolo (evidenti in *Tabella 2.1 (b)*) possono rendere necessario il riscaldamento per ottenerne il completo discioglimento in soluzione.

Tetradeciltrimetil ammonio bromuro [CH ₃ (CH ₂) ₁₃ N(CH ₃) ₃ Br]		Dodecanolo [CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OH]	
Abbreviazione	TTAB	Massa molare	186.33 g/mol
Massa molare	336.4 g/mol	Densità	0.83 g/cm ³
Solubilità	100 g/L	Solubilità [25 °C]	4 mg/L
cmc [25 °C]	3.7 mmol/L	Temperatura fusione	24 °C

(a) (b)

Tabella 2.1: Proprietà chimiche e fisiche. (a) Proprietà d'interesse del TTAB [16]. (b) Proprietà d'interesse del dodecanolo [17]. I valori di solubilità e concentrazione micellare critica [12] riportati sono riferiti a soluzioni in acqua pura.

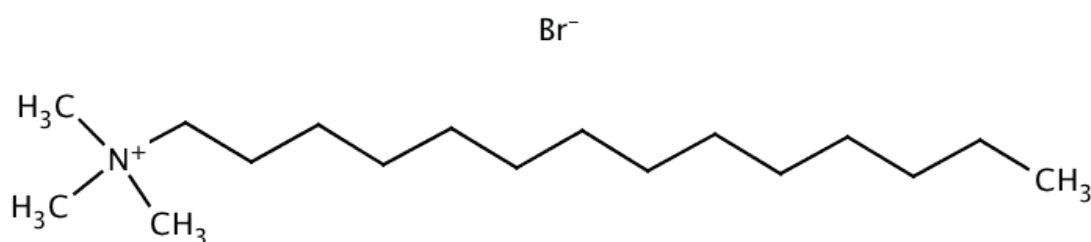


Figura 2.1: Struttura della molecola di TTAB. Si possono notare la testa idrofila positiva, che lo rende un surfattante cationico, e la lunga catena carboniosa che ne costituisce la coda idrofoba.

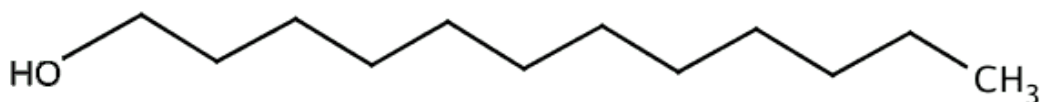


Figura 2.2: Struttura della molecola di dodecanolo. La lunga catena carboniosa formata da dodici atomi di carbonio è terminata da un gruppo alcolico -OH.

2.2 Metodi di produzione

La generazione di bolle d'aria in un liquido non è un processo spontaneo ma è necessario fornire energia per ottenere una schiuma. Infatti la creazione di interfacce liquido-gas di tensione superficiale γ comporta una spesa energetica proporzionale a γ e alla superficie della bolla creata. Ai valori tipici valori di tensione superficiale e dimensione delle bolle, questa energia è superiore di diversi ordini di grandezza all'energia di agitazione termica, per cui la formazione delle bolle non avviene spontaneamente. Le diverse tecniche di produzione si distinguono proprio per il modo in cui viene fornita al liquido questa energia. Vi sono metodi basati su processi fisici che comportano azioni meccaniche (quali immettere d'aria, montare, scuotere, etc...) o transizioni di fase (ebollizione, effervescenza, cavitazione, etc...). Le tecniche chimiche invece generano bolle sfruttando sostanze in grado di rilasciare gas o reazioni elettro-chimiche (elettrolisi). Vi sono anche le cosiddette tecniche biologiche che sfruttano invece organismi viventi come i lieviti per produrre gas [6].

Le proprietà fisiche di una schiuma dipendono in modo cruciale dalle sue caratteristiche strutturali come la frazione di liquido ϕ_l o la distribuzione delle bolle di diverse dimensioni. A seconda del metodo di produzione adoperato, tale dimensione può variare da qualche micrometro ai centimetri e può esservi elevata monodispersione o, viceversa, polidispersione. Anche ϕ_l può assumere i valori più disparati. Sfortunatamente, ciascuna tecnica copre tipicamente un range molto limitato di valori per ciascuno di questi parametri. Inoltre la scelta del metodo adoperato non è dettata solo dalle proprietà che si desidera ottenere, ma anche dalla rapidità con cui avviene la generazione della schiuma. [6]

Come già anticipato nell' *Introduzione*, siccome l'interesse della presente tesi è la creazione di schiume da studiare nel loro flusso in canali bidimensionali micrometrici, la tecnica di produzione cercata deve portare ad un prodotto finale quanto più possibile monodisperso, secco, con bolle di dimensione caratteristica su scala micrometrica e sufficientemente stabile.

2.2.1 Metodo delle due siringhe

Il primo metodo adoperato è il cosiddetto “metodo delle due siringhe”. Per attuarlo occorrono unicamente due siringhe di tipo luer-lock e un connettore female-femile che permetta di metterle in comunicazione come in *Figura 2.3*. Come prima cosa si pone la quantità desiderata di soluzione acquosa in una delle due siringhe e di aria nell'altra, dopodiché si connettono le estremità delle due siringhe tramite l'apposito canale. Infine si spingono alternatamente i due stantuffi in modo da mischiare fase liquida e gassosa. Nel fare ciò, la restrizione del canale in corrispondenza del connettore porta alla formazione di bolle d'aria. Dopo qualche decina di passaggi, si viene a creare la schiuma desiderata. In *Figura 2.4* si schematizza il metodo appena descritto.



Figura 2.3: *Connettore luer-lock.* In figura si mostra come due siringhe luer-lock possano essere messe in comunicazione tramite un connettore female-femile.

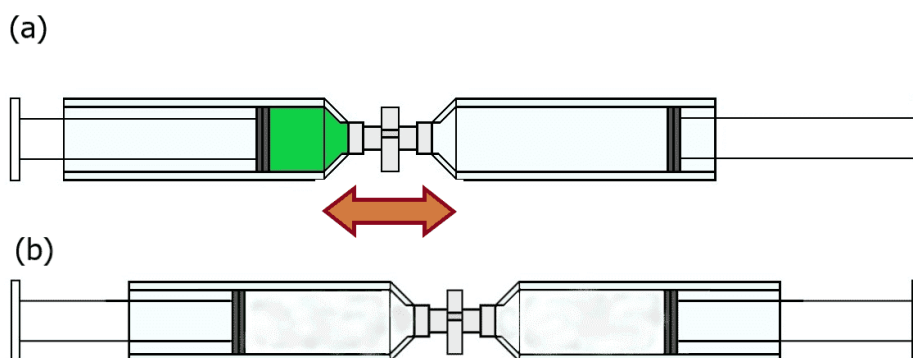


Figura 2.4: *Metodo delle due siringhe.* (a) Fase liquida e gassosa sono separate nelle due siringhe nella quantità desiderata. (b) Dopo aver spinto alternativamente gli stantuffi per qualche decina di volte si ottiene una schiuma

Si tratta una tecnica estremamente semplice, economica e rapida, motivo per cui è stata tentata per prima. Idealmente un metodo di questo tipo dovrebbe garantire anche un certo controllo sulla frazione di liquido ϕ_l , visto che fase gassosa e liquida vengono poste nelle due siringhe

nelle quantità desiderate. Tuttavia le inevitabili perdite d'aria fanno sì che ciò non risulti completamente vero. Inoltre questa tecnica comporta grossi problemi di riproducibilità e non garantisce un buon controllo sulla monodispersione della schiuma, caratteristica che si è già detto essere necessaria per la creazione di sistemi 2D. Queste problematiche (che verranno meglio descritte nel *Paragrafo 3.1*) hanno costretto alla ricerca di tecniche alternative che consentissero un maggiore controllo sull'esito finale.

2.2.2 Gorgogliatore

L'ultimo metodo di produzione ideato consiste nella generazione delle singole bolle direttamente nella soluzione liquida immettendo aria da un capillare di dimensioni micrometriche. Infatti, siccome si aspira ad ottenere schiume con bolle di scala micrometrica, si è dovuto lavorare con un ugello di dimensione quanto più possibile ridotta. In *Figura 2.5* si può osservare la foto del capillare utilizzato, osservato tramite un microscopio ottico (*Nikon Eclipse Ci*) con un obiettivo con fattore d'ingrandimento 40x (*Nikon, CFI Plan Achrom, 40x/0.65*). La foto è stata realizzata con la fotocamera incorporata al microscopio (*JPLY SD10 USB camera*). Grazie ad essa si è potuta ottenere una stima del diametro del capillare che risulta di $\approx 1.5 \mu\text{m}$.

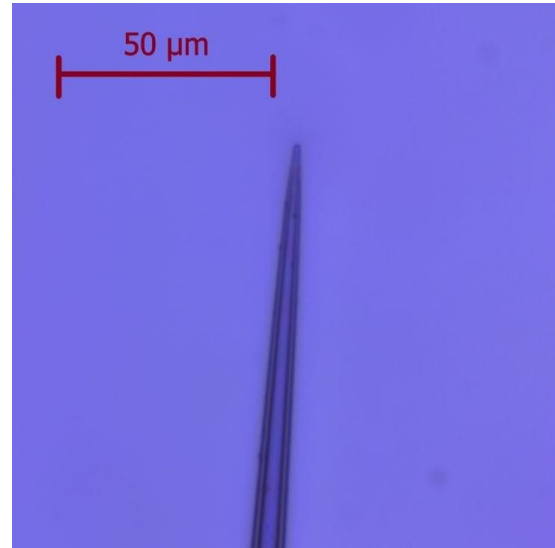


Figura 2.5: Capillare. Il diametro stimato è $\approx 1.5 \mu\text{m}$. [Ingrandimento 40x].

Pur utilizzando un obiettivo così potente, non è possibile distinguere in modo nitido l'estremità, anche a causa degli effetti di aberrazione dovuti alla forma curva dell'oggetto.

In un primo momento si è generato il flusso d'aria tramite una pompa a siringa, processo che dovrebbe garantire un flusso costante. A questo si è poi preferito un generatore a pressione costante, visto che il primo metodo, in realtà, non garantisce una perfetta tenuta dell'aria e dunque non assicura l'effettiva costanza del flusso. Ciò potrebbe portare a conseguenze possibilmente negative sulla riproducibilità delle condizioni sperimentali. L'aria così generata è convogliata, attraverso un tubicino, nel recipiente dove è posta la fase acquosa, ed è immessa in quest'ultima attraverso il capillare, opportunamente saldato al tubo e al recipiente per impedire fughe d'aria.

Il contenitore della soluzione è realizzato ad hoc tramite stampa 3D. Esso è di forma cilindrica nella porzione inferiore e si incurva di 90° in quella superiore dove termina con un apposito supporto per una cella Hele-Shaw in cui è raccolta la schiuma. In questo modo si è ideato un sistema che permettesse di integrare produzione, flusso e deposizione della schiuma nella cella per la sua successiva osservazione al microscopio. Infatti, la continua produzione di bolle spinge sempre più in alto la colonna di schiuma che viene a formarsi nel contenitore innescando il flusso. Le bolle superiori raggiungono così la cella. Il basso tasso di produzione, tuttavia, non permette di avere sempre un flusso regolare, rendendo opportuno un miglioramento in tal senso del sistema. In *Figura 2.6* è schematizzato l'apparato appena descritto.

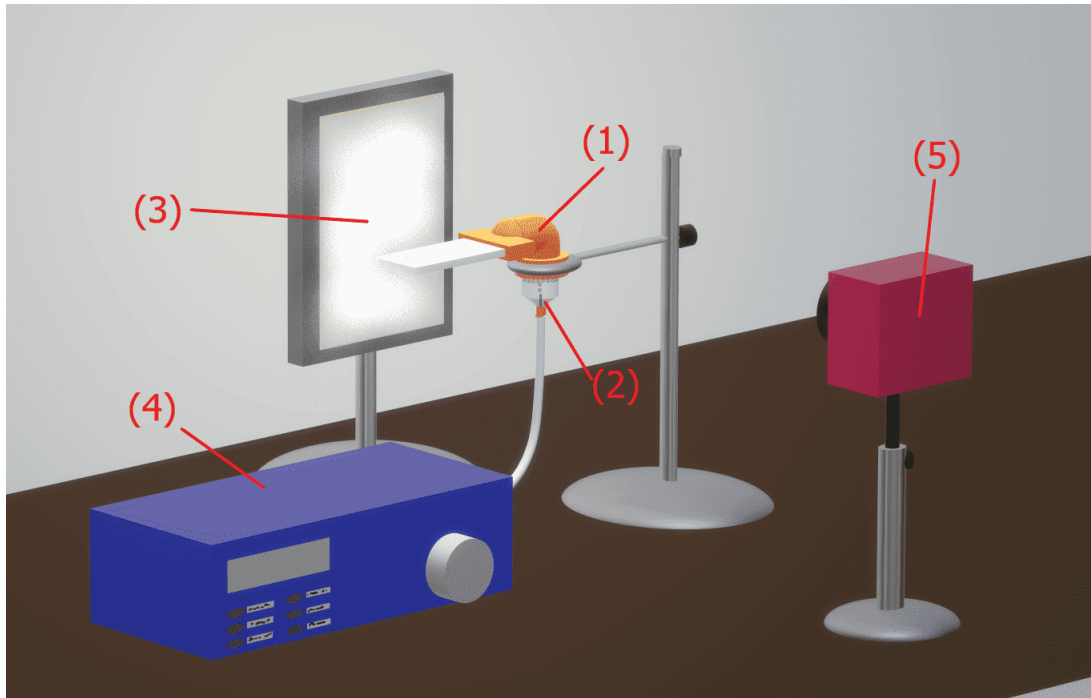


Figura 2.6: Gorgogliatore. (1) Contenitore soluzione acquosa con supporto alla cella Hele-Shaw. (2) Capillare micrometrico. (3) Sorgente luminosa. (4) Generatore di pressione con manometro. (5) Fotocamera.

Processi produttivi di questo tipo sono diffusi in numerose applicazioni pratiche e garantiscono in genere un livello di monodispersione piuttosto elevato. Per quanto riguarda invece la dimensione caratteristica delle bolle ottenibile, essa varia da qualche centinaio di micrometri fino al centimetro. Il tasso di produzione invece dipende soprattutto dal numero di orifizi usati per immettere aria nella soluzione. Nel caso in esame si è usato un solo capillare, per tassi più elevati si adoperano diversi orifizi in parallelo [6]. Si è scoperto però che, sebbene il processo di generazione delle bolle in ciascun foro può essere descritto, almeno in teoria, come nel caso isolato, nella pratica si hanno un gran numero di complesse interazioni, assenti nel caso isolato [10]. In tal caso, periodi multipli di generazione possono portare a picchi differenti nella distribuzione della dimensione, fino ad arrivare alla totale polidispersione nel caso caotico [6]. Anche nel caso di buco isolato, la produzione di bolle può non essere periodica ma altamente non lineare o addirittura caotica.

Siccome, con questo metodo, le bolle sono generate direttamente nel liquido, la schiuma, subito dopo la sua formazione, avrà generalmente un'elevata frazione di liquido ϕ_l . Al proseguire del processo di produzione però, le bolle più in alto si allontanano progressivamente dal sito di generazione e il liquido è soggetto al fenomeno di drainage per effetto della gravità. Nella porzione più alta si raggiungono quindi valori di ϕ_l anche molto bassi [6]. Tutto ciò rispecchia le caratteristiche ricercate: siccome a raggiungere la cella Hele-Shaw è la porzione superiore della schiuma prodotta, questa risulta secca, come voluto.

2.3 Visualizzazione e analisi immagini

È già stato detto, nei precedenti paragrafi, che l'utilizzo di sistemi bidimensionali di schiume permette di lavorare con immagini chiare e di facile analisi, dato che si ha a che fare con un singolo strato di bolle e una visuale dall'alto permette di distinguerne facilmente i contorni. Si descriveranno ora gli strumenti di acquisizione ed i metodi di analisi delle immagini raccolte.

Immagini statiche Per le immagini statiche, si sono deposte le schiume prodotte, in una cella Hele-Shaw formata da due vetrini portaoggetti separati ad una distanza tale da garantire la presenza di un monostrato. A seconda dei casi si è ottenuto lo spessore necessario per separarli alla giusta distanza sovrapponendo uno o due coprivetrini a seconda dei casi (spessore $\approx 150 \mu\text{m}$) o di strati di materiale biadesivo (spessore $\approx 40 \mu\text{m}$). Quest'ultimo è impermeabile all'acqua e lo si è usato prevalentemente per le misure con il gorgogliatore, in cui l'integrazione di produzione e flusso della schiuma richiede una delimitazione della cella su tutti i lati. In questo caso si sono sovrapposti tre strati di biadesivo. Per realizzare queste immagini statiche si sono usati due diversi microscopi ottici (*Nikon Eclipse Ti* e *Nikon Eclipse Ci*) con appositi obiettivi aventi diversi fattori d'ingrandimento (si sono usati *Nikon, CFI Plan Achro, 2x/0.06*, *Nikon, CFI Plan Achro, 4x/0.10*, *Nikon, CFI Plan Achro, 10x/0.25*, *Nikon, CFI Plan Achro, 40x/0.65*). Tramite essi si sono osservati e poi fotografati i vetrini (le fotocamere incorporate ai due microscopi sono *Zyla 5.5 sCMOS* per il primo e *JPLY SD10 USB camera* per il secondo).

Time-lapse Per l'apparato strumentale col gorgogliatore, si è prestata una certa attenzione anche allo studio delle bolle in fase di generazione, così da poter cercare eventuali correlazioni tra pressione dell'aria, concentrazione della soluzione e dimensione delle bolle. In questo caso si sono realizzati dei time-lapse che registrassero il processo di generazione delle bolle in prossimità del capillare utilizzando la fotocamera *MiKrotron, High-Speed camera, EOSens CL*.

Analisi delle immagini Le fotografie ottenute sono state analizzate usando il programma *ImageJ*. Per misure di lunghezza si determina innanzitutto la corretta equivalenza tra pixel e unità di lunghezza per la foto in questione. Tale equivalenza dipende dal fattore di ingrandimento e dalla risoluzione dell'obiettivo utilizzato per registrare l'immagine. Per valutare invece il valore della frazione di liquido ϕ_l basta determinare il rapporto tra l'area occupata dalla fase liquida e quella totale. Per fare ciò, sempre usando *ImageJ*, si converte la foto in immagine binaria, cioè formata unicamente da pixel bianchi e neri, successivamente si modifica la soglia di tolleranza in modo che siano nettamente distinte fase liquida (in nero) e gassosa (in bianco). A questo punto è possibile calcolare l'area occupata dai pixel bianchi e risalire così al valore di ϕ_l . Si può anche calcolare il numero di bolle presenti nell'immagine tramite la funzione "analyze particle" come in *Figura 2.7*.

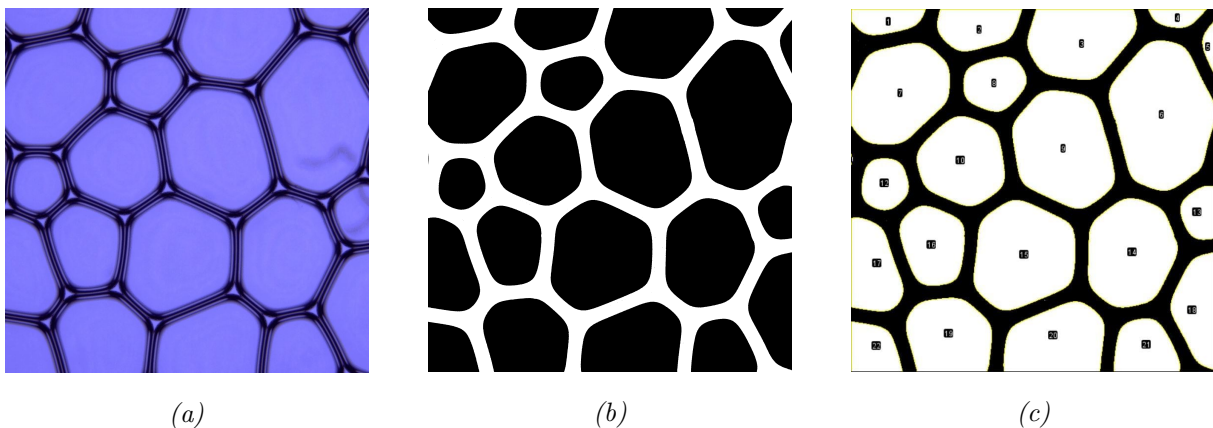


Figura 2.7: Analisi tramite ImageJ. L'immagine iniziale (a) viene convertita in binario. (b) Si imposta quindi la soglia in modo da avere unicamente pixel neri per le bolle e bianchi per la fase liquida. (c) A questo punto si può utilizzare lo strumento analyze particles per individuare le singole bolle e calcolarne l'area.

Capitolo 3

Risultati

In questo capitolo si riportano i risultati ottenuti dall'analisi delle schiume prodotte. Innanzitutto si mostrerà perché è stato necessario preferire al metodo delle due siringhe un processo alternativo che consentisse un maggiore accordo con le caratteristiche ricercate per il prodotto finale. Verranno poi mostrati i risultati ottenuti con il gorgogliatore evidenziando i miglioramenti ottenuti e gli aspetti su cui invece occorre ancora lavorare. In particolare si ricercheranno eventuali correlazioni tra dimensione delle bolle generate, pressione applicata e concentrazione della soluzione adoperata. Infine si studieranno stabilità e grado monodispersione delle varie schiume ottenute.

3.1 Problemi col metodo delle due siringhe

Come già accennato al *Paragrafo 2.2.1*, nonostante la sua estrema semplicità, il metodo delle due siringhe non porta a produrre schiume dalle caratteristiche compatibili quelle desiderate per il prodotto finale. Infatti pur variando il tipo di surfattante utilizzato (si sono usati sia il Fairy che il TTAB), la sua concentrazione, il volume iniziale di aria e soluzione posti nelle due siringhe e il numero di passaggi da una all'altra, si presentano sempre tre grosse problematiche, che hanno portato ad accantonare il metodo in favore di uno più adeguato.

Il primo problema è che questa tecnica non permette di ottenere una dry foam e in generale non garantisce un effettivo controllo sulla frazione di liquido ϕ_l del prodotto finale. Le due problematiche sono strettamente correlate: ci si aspetta infatti che, ponendo aria e soluzione liquida in proporzioni fissate a priori in ciascuna delle due siringhe, si ottenga una schiuma con ϕ_l dato da tale proporzione. In realtà ciò non accade innanzitutto perché le siringhe non sono a tenuta stagna e si hanno inevitabilmente delle perdite d'aria. Inoltre, pur ponendo una quantità d'aria molto maggiore rispetto a quella di liquido, anche eseguendo un gran numero di passaggi si arriva a una condizione di saturazione in cui le due fasi non si mescolano più e, continuando a premere gli stantuffi, si sposta semplicemente la schiuma da una siringa all'altra assieme all'aria in eccesso. Anche aggiungendo aria gradualmente si arriva a questa situazione.

Il secondo problema è che le schiume ottenute sono eccessivamente polidisperse. Le bolle hanno diametri che vanno da qualche decina a qualche centinaio di micrometri: il metodo non permette di avere controllo su tale parametro.

L'ultimo e più importante problema è la non riproducibilità del prodotto ottenuto. Infatti pur ripetendo il processo di produzione nelle medesime condizioni sperimentali (stesso tipo di soluzione acquosa alla stessa concentrazione, stessa proporzione iniziale di liquido e gas, stesso numero di passaggi) il prodotto finale si presenta ogni volta diverso, in modo anche drastico.

Né il cambio di surfattante, né di concentrazione, né di passaggi o di quantità d'aria portano a cambiamenti significativi nel risultato finale.

Si riportano, in *Figura 3.1*, alcune immagini di schiume prodotte con questo metodo al variare dei diversi parametri, per mostrare l'assenza di una correlazione tra questi ultimi e l'aspetto del prodotto finale. I campioni mostrati sono stati tutti posti in una cella Hele-Shaw formata da due vetrini portaoggetti separati da un coprivetrino. Lo spessore della cella è quindi all'incirca $150\ \mu\text{m}$. Le immagini sono state ottenute col microscopio *Nikon Eclipse Ti* con obiettivi ad ingrandimento 4x e 10x (modello al *Paragrafo 2.3*)

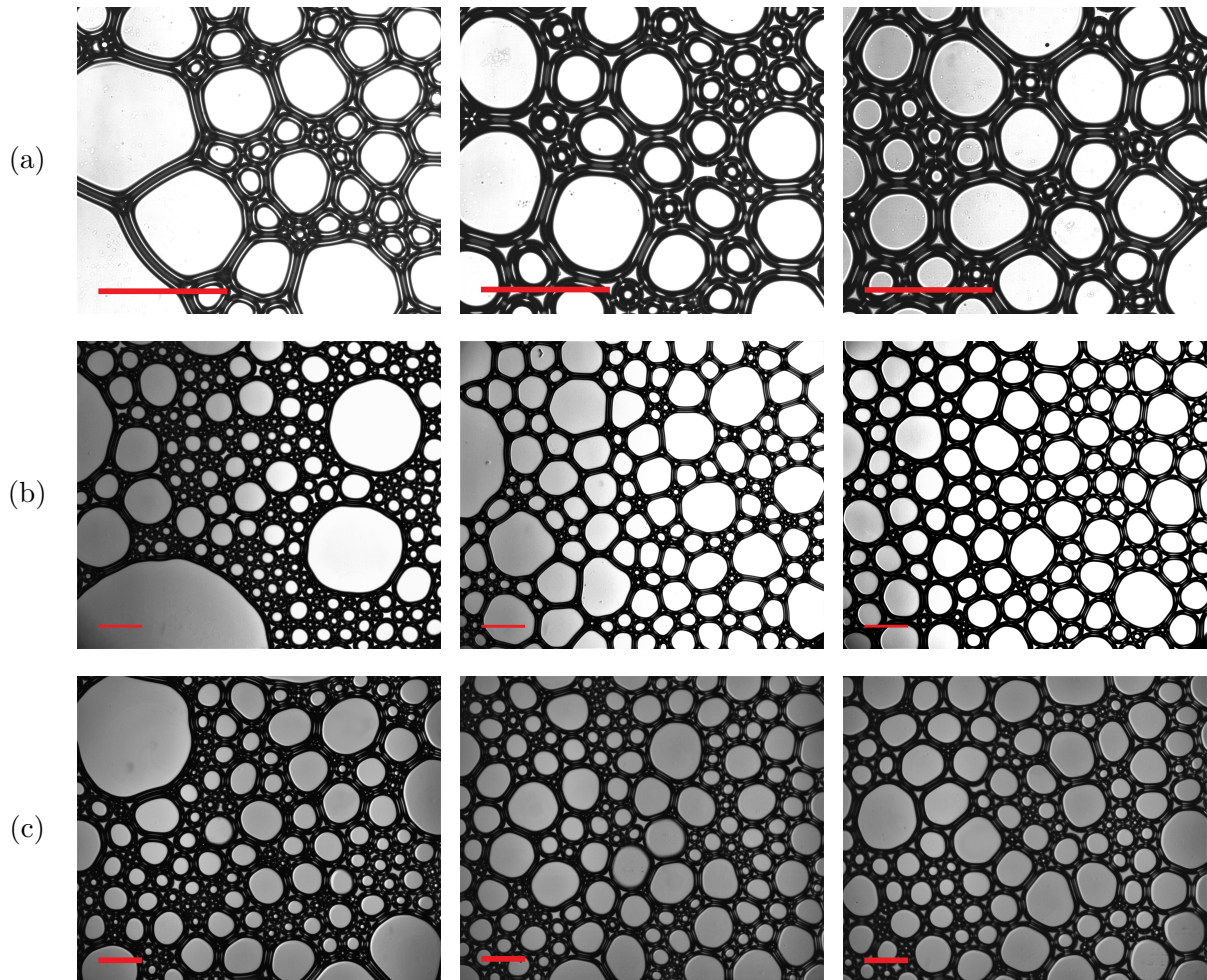


Figura 3.1: Schiume prodotte col metodo delle due siringhe. Il tratto in rosso rappresenta una lunghezza di riferimento di $0.5\ \text{mm}$. È evidente che in tutte le foto mostrate si ha a che fare con wet foams piuttosto polidisperse, tant'è che in alcune immagini non si riesce ad osservare un perfetto monostato. (a) La prima riga mostra schiume ottenute usando come surfattante il Fairy in concentrazioni diverse: da sinistra a destra si hanno 1%, 2% e 10%. Le caratteristiche strutturali dei campioni ottenuti non cambiano in maniera significativa. [Ingrandimento 10x]. (b) La seconda riga mostra diversi campioni della stessa schiuma ottenuta usando Fairy al 2% ed eseguendo 100 passaggi da una siringa all'altra. Nonostante i campioni siano stati generati nelle medesime condizioni sperimentali gli esiti sono piuttosto differenti, testimoniando la non riproducibilità del metodo. [Ingrandimento 4x]. (c) La terza riga mostra, tre campioni ottenuti usando TTAB alla concentrazione di $10\ \text{g/L}$. Anche cambiando il tipo di surfattante i risultati sono circa gli stessi trovati col Fairy. [Ingrandimento 4x].

3.2 Risultati con il gorgogliatore

Si descrivono ora i risultati ottenuti col secondo metodo testato, mostrando gli aspetti migliorati rispetto al precedente, e quelli su cui ancora si dovrebbe lavorare. Per capire in che modo ottenere tali miglioramenti, si cercano eventuali dipendenze dal valore della pressione o della

concentrazione della soluzione nel diametro medio delle bolle generate. Per fare ciò si misura il diametro di 30 bolle di ciascun campione ricavandone così il valor medio a tali condizioni di pressione e concentrazione.

Per queste misure si è sempre utilizzata una soluzione acquosa di TTAB e Dodecanolo, nelle proporzioni descritte al *Paragrafo 2.1*. La concentrazione minima studiata è con TTAB a 10 g/L, le altre invece sono soluzioni rispettivamente 4, 6, 8 e 10 volte più concentrate. Per quanto riguarda invece i valori di pressione, si osserva che al di sotto di un certo valore non si osserva produzione di bolle. Questo valore di soglia è attorno ai 200 mbar per tutti i campioni eccetto che per quello più concentrato, con TTAB a 100 g/L e Dodecanolo a 5 g/L per il quale la soglia è più elevata, attorno ai 300 mbar. Inoltre l'applicazione di una pressione eccessiva risulta dannosi per il delicato capillare usato per generare le bolle. Infatti, al di sopra del bar, iniziano ad osservarsi delle oscillazioni in tale capillare, che potrebbero anche influenzare il processo di produzione introducendo un ulteriore elemento di variabilità. Per questi motivi si è fatta variare la pressione da un minimo di 250 mbar fino a un massimo di 1.1 bar per ciascuna delle concentrazioni testate (eccetto quella massima).

3.2.1 Relazione tra diametro e pressione

In *Figura 3.2* si riporta l'andamento del diametro medio delle bolle al variare della pressione applicata, per ciascuna delle diverse concentrazioni di surfattante sperimentate.

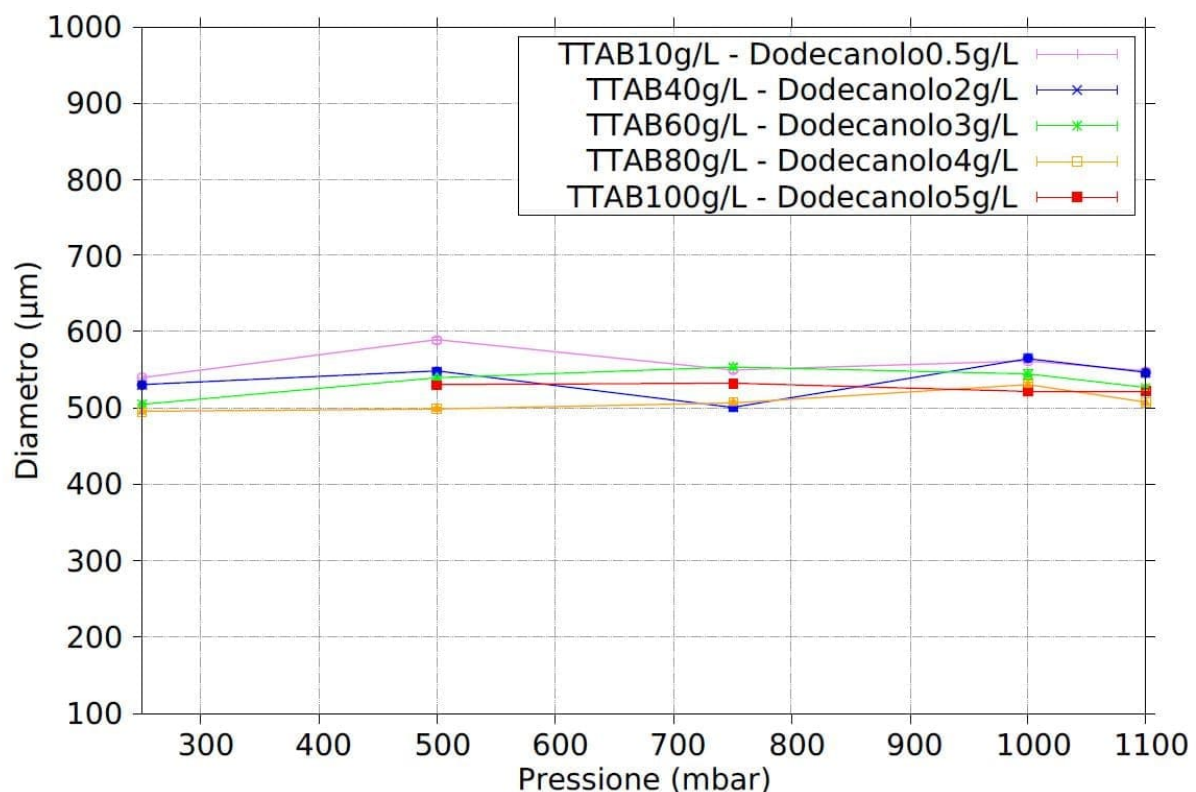


Figura 3.2: Diametro vs pressione alle diverse concentrazioni. L'andamento dei dati non mostra una correlazione particolare tra questi due parametri.

Il grafico non mostra nessuna particolare dipendenza del diametro dalla pressione: i valori fluttuano in un range piuttosto ristretto senza mostrare una tendenza specifica. Si può dunque dire che la pressione non rappresenta un parametro cruciale per la determinazione del diametro della bolla, almeno per la gamma di valori esplorati.

3.2.2 Relazione tra diametro e concentrazione

In *Figura 3.3* si riporta l'andamento del diametro medio delle bolle al variare della concentrazione di TTAB e Dodecanolo in soluzione, in corrispondenza di ciascuna delle diverse pressioni applicate.

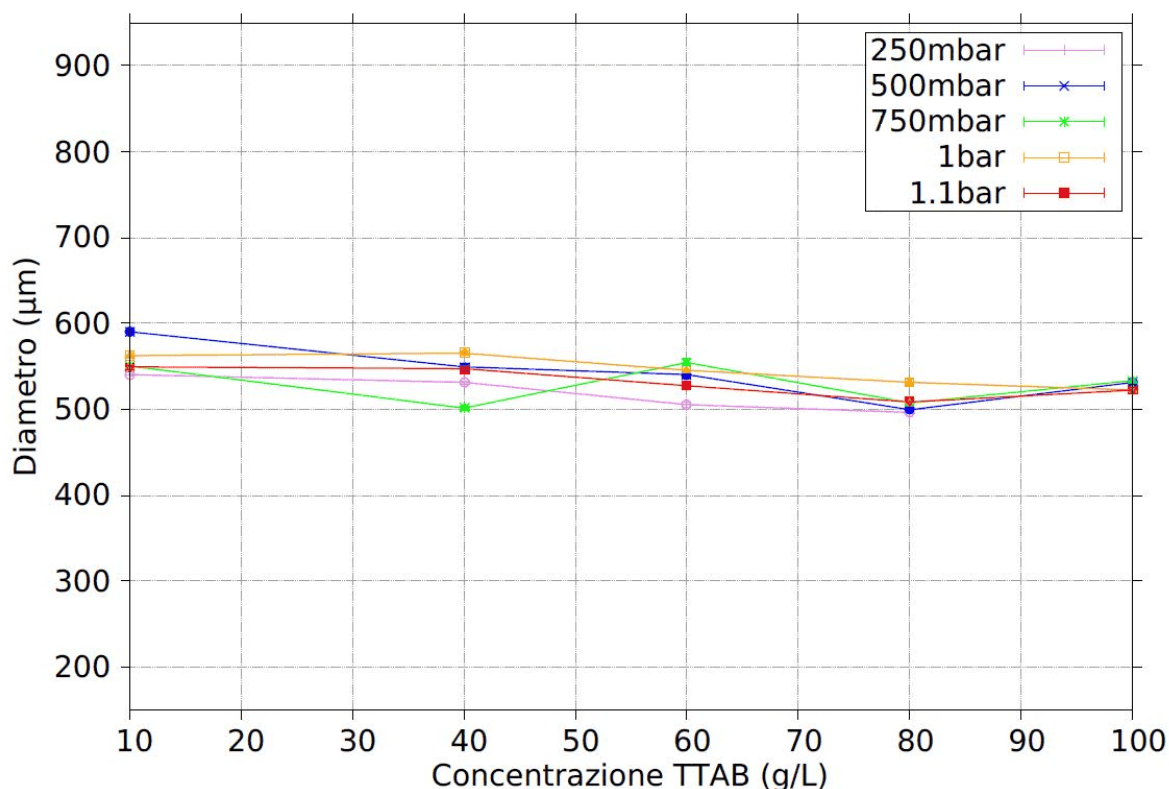


Figura 3.3: Diametro vs concentrazione alle diverse pressioni. Si osserva, in genere, un andamento lievemente decrescente, in modo comunque non monotono, all'aumentare della concentrazione.

Rispetto al grafico precedente, la distribuzione dei dati risulta meno casuale. Si osserva, in generale, una tendenza decrescente in pressoché tutti i campioni (fanno eccezione quelli raccolti a 750 mbar). Inoltre per i dati raccolti a 500 mbar, 750 mbar e 1.1 bar, si ha un leggero incremento del diametro per TTAB 100 g/L - Dodecanolo 5 g/L. Non è chiaro se ciò sia dovuto a semplici fluttuazioni casuali o a ragioni più profonde, visto che per il dato a 1 bar non si osserva questa risalita e quello a 250 mbar non è stato raccolto.

Da tutto ciò si desume che la concentrazione della soluzione ha sicuramente un'influenza maggiore rispetto alla pressione sul diametro delle bolle prodotte, ma comunque limitata. Dei dati raccolti, il diametro medio minimo si è ottenuto per TTAB 80 g/L - Dodecanolo 4 g/L alla pressione di 250 mbar ed è pari a (496 ± 2) µm. Il massimo, invece, si è ottenuto per TTAB 10 g/L - Dodecanolo 0.5 g/L alla pressione di 500 mbar ed è pari a (590 ± 4) µm. Il range di variabilità risulta piuttosto ridotto: le bolle hanno in genere un diametro di mezzo millimetro.

3.2.3 Tasso di produzione

Un altro fattore interessante da considerare è il tasso di produzione delle bolle, vista la sua influenza sulla dinamica del flusso nella cella Hele-Shaw e, più banalmente, sulle tempistiche di produzione. Si riporta in *Figura 3.4* l'andamento di questo parametro in funzione della pressione alle varie concentrazioni.

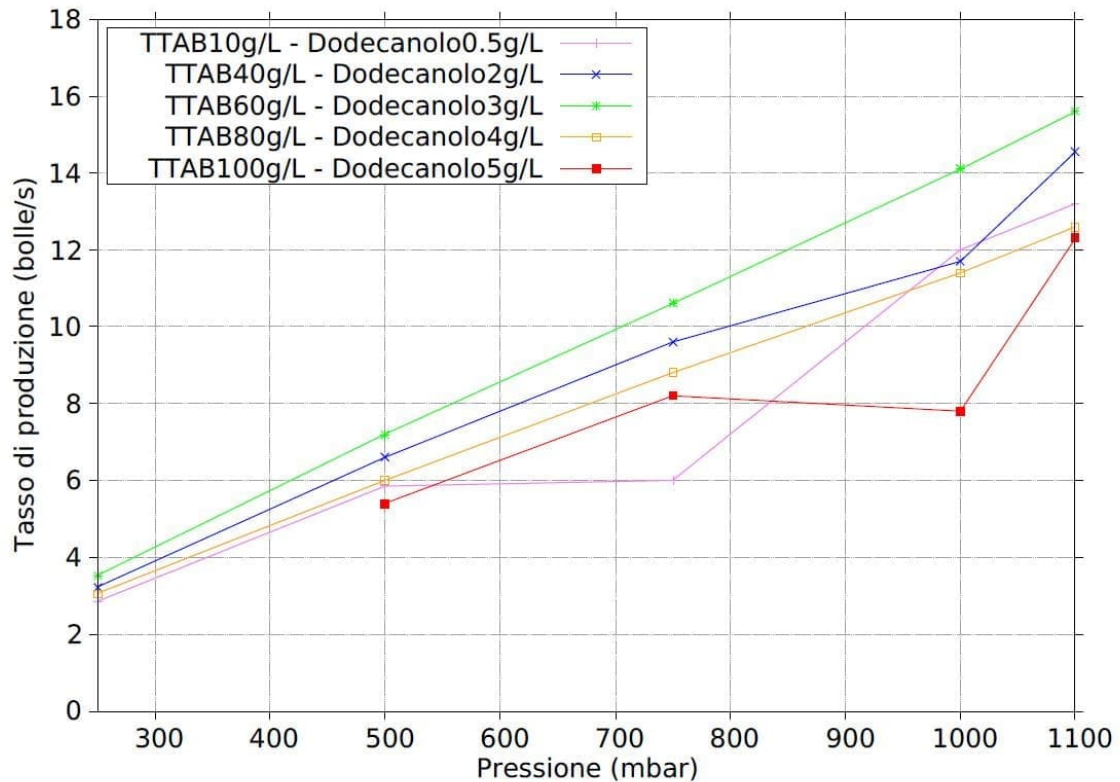


Figura 3.4: Tasso di produzione vs pressione alle diverse concentrazioni. L'aumento della pressione comporta un aumento del rate.

In questo caso è evidente l'andamento crescente del rate di produzione all'aumentare della pressione. Per quanto riguarda invece l'effetto della concentrazione, si nota che, in un primo momento, il rate aumenta con la concentrazione ma poi avviene il viceversa. A pressione fissata, infatti, il rate massimo è sempre raggiunto alla concentrazione TTAB 60 g/L - Dodecanolo 3 g/L. Si ipotizza che, oltre un certo limite, l'avvicinamento alla concentrazione di saturazione renda più difficoltoso il processo di generazione, o più facile l'occlusione del capillare, influenzando negativamente sul rate.

In generale tutti i tassi di produzione ottenuti sono piuttosto bassi. Per migliorare questo parametro si potrebbero utilizzare più capillari in parallelo, avendo cura che il diametro sia circa il medesimo per non perdere la monodispersione del prodotto.

3.2.4 Stabilità

L'ultimo elemento studiato, è la stabilità del prodotto finale alle varie concentrazioni. Per fare ciò si effettuano, a intervalli temporali di 5 minuti, fotografie dei vetrini contenenti la schiuma. Ciò non è stato fatto per i campioni TTAB 10 g/L - Dodecanolo 0.5 g/L e TTAB 100 g/L - Dodecanolo 5 g/L dove il basso rate di produzione ha reso impossibile il flusso nella cella entro tempistiche ragionevoli. Si riportano le foto in questione realizzate usando il microscopio *Nikon Eclipse Ci* con obiettivo ad ingrandimento 2x (modello al *Paragrafo 2.3*):

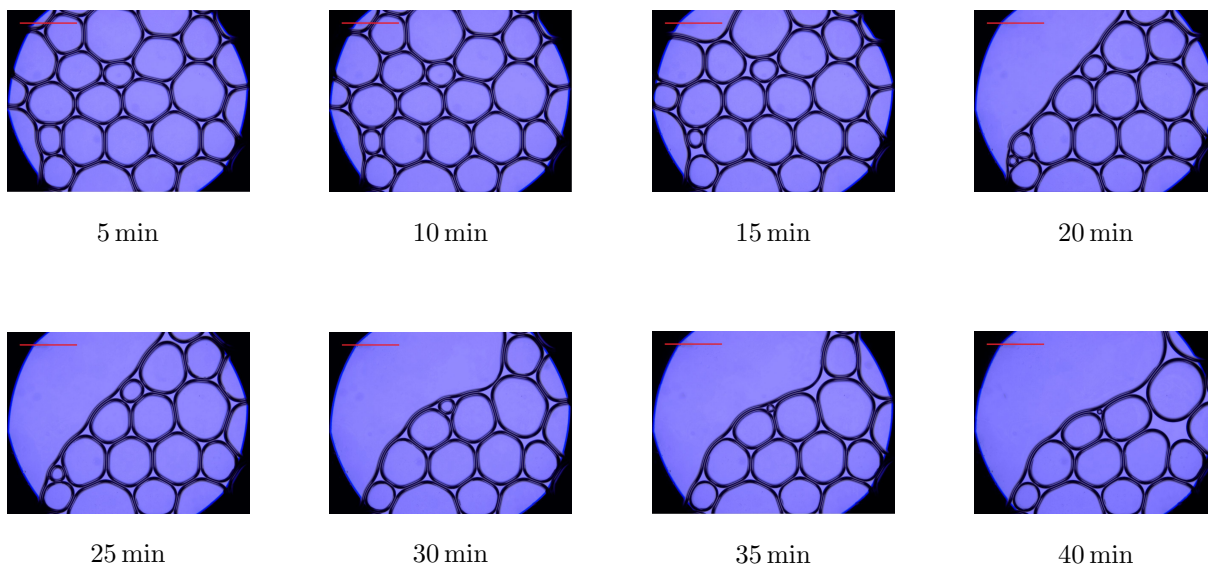


Figura 3.5: *TTAB 40 g/L - Dodecanolo 2 g/L.* Il tratto in rosso rappresenta una lunghezza di riferimento di 1 mm. [Ingrandimento 2x]. La schiuma prodotta risulta piuttosto wet e instabile. Livello di monodispersione abbastanza buono.

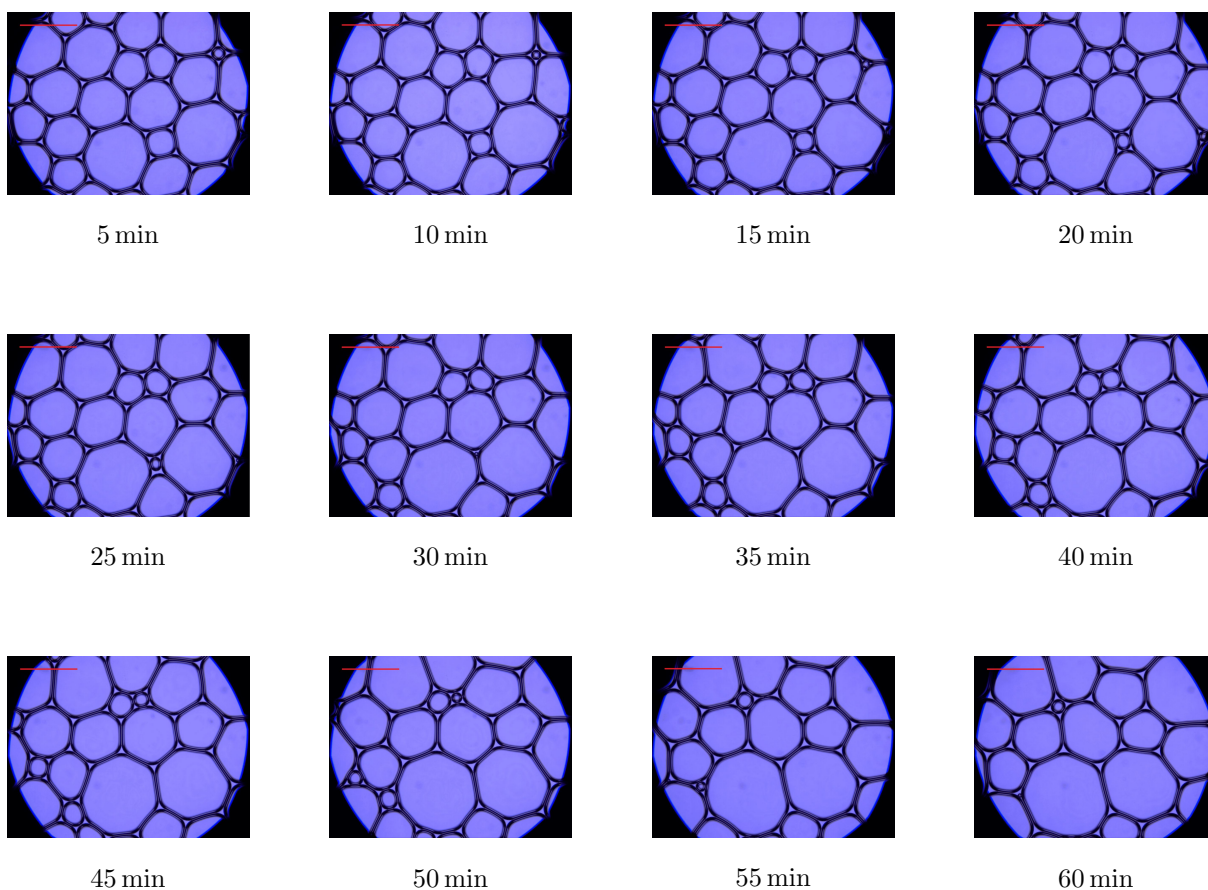


Figura 3.6: *TTAB 60 g/L - Dodecanolo 3 g/L.* Il tratto in rosso rappresenta una lunghezza di riferimento di 1 mm. [Ingrandimento 2x]. La schiuma prodotta è ancora abbastanza wet ma più stabile della precedente. Il buon livello di monodispersione iniziale va peggiorando nel tempo.

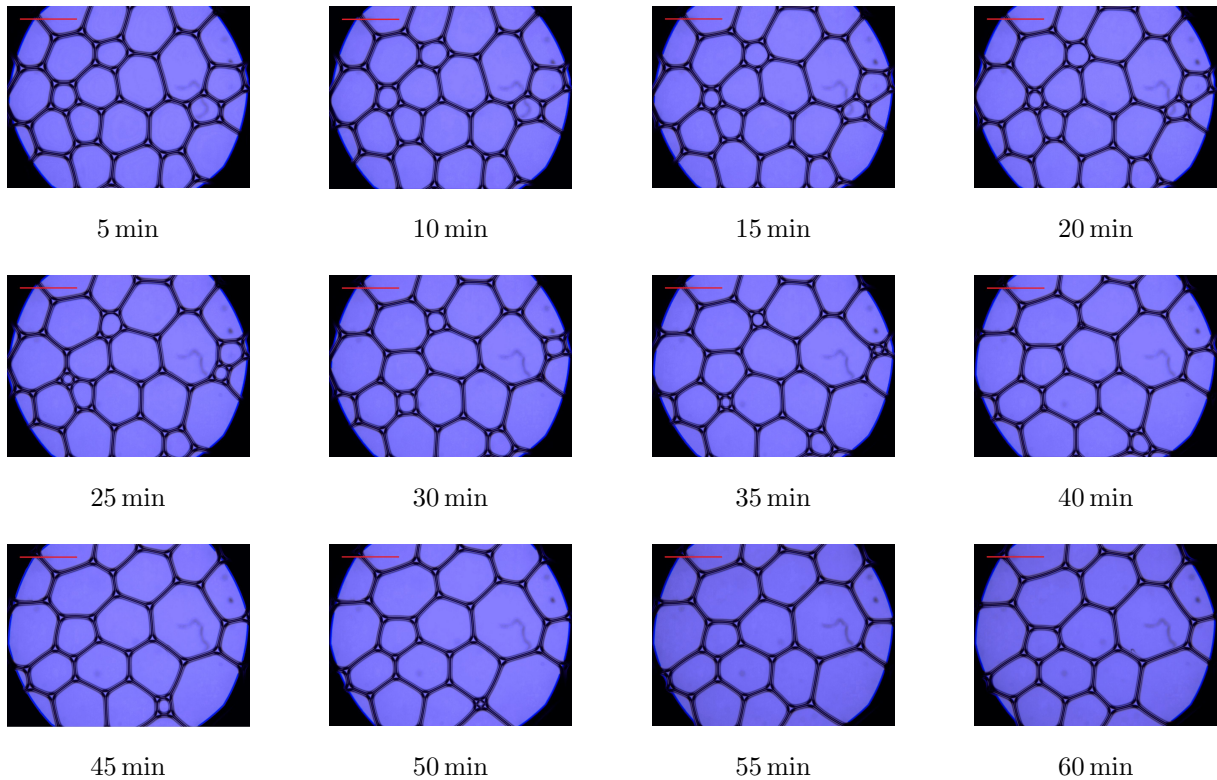


Figura 3.7: *TTAB* 80 g/L - *Dodecanolo* 4 g/L. Il tratto in rosso rappresenta una lunghezza di riferimento di 1 mm. [Ingrandimento $2x$]. La schiuma inizia ad essere abbastanza dry e piuttosto stabile nel tempo. Monodispersione abbastanza buona.

Da queste immagini si può evincere anche il grado di monodispersione e “secchezza” del prodotto finale. In generale la monodispersione è molto maggiore per queste schiume rispetto a quelle ottenute col metodo delle due siringhe. Per quanto riguarda invece il valore di ϕ_l , le immagini per la concentrazione *TTAB* 40 g/L - *Dodecanolo* 2 g/L non mostrano un prodotto molto soddisfacente. La forma tonda delle bolle è indice di una schiuma piuttosto wet. Tuttavia all’aumentare della concentrazione la situazione migliora: le immagini per *TTAB* 80 g/L - *Dodecanolo* 4 g/L mostrano una schiuma con bolle di forma poliedrica, tipiche di una dry foam. In *Tabella 3.1* si riportano i valori di ϕ_l all’istante $t = 5$ min per le tre concentrazioni considerate.

Concentrazione <i>TTAB</i>	ϕ_l
40 g/L	31%
60 g/L	28%
80 g/L	26%

Tabella 3.1: *Frazione di liquido.* All’aumentare della concentrazione la frazione di liquido diminuisce e il prodotto finale risulta sempre più dry.

Anche la stabilità della schiuma migliora all’aumentare della concentrazione. Si tenga conto che il basso rate di produzione comporta un flusso abbastanza lento, che non bilancia in maniera ottimale i processi di destabilizzazione delle strutture, motivo per cui la monodispersione non è totale e si ha un buon quantitativo di fase liquida dispersa in alcune foto (dovuta alla rottura di diverse bolle). Inoltre, un altro fattore da tenere in considerazione è l’altezza della colonna di schiuma che raggiunge la cella. Come osservato al *Paragrafo 1.2.1*, il fenomeno di drainage fa sì che più la colonna è alta, più la schiuma risulta secca. In questo caso l’altezza è fissata dalle dimensioni del recipiente ed è piuttosto limitata a causa del basso rate di produzione. Risulterebbe utile lo studio dell’influenza di questo parametro sull’aspetto del prodotto finale.

Conclusioni

Lo scopo della presente tesi era la descrizione di due diversi metodi utilizzati per la produzione di schiume da studiare nel loro flusso in canali bidimensionali micrometrici. Per poter fare ciò, il prodotto finale ricercato doveva risultare quanto più possibile monodisperso, secco, con bolle di dimensione caratteristica su scala micrometrica e stabile.

Il primo dei due metodi tentato, il metodo delle due siringhe, si è rivelato inadatto allo scopo. Tramite esso si sono ottenute solo wet foams polidisperse e inoltre questa tecnica presentava grossi problemi di riproducibilità. Ripetendo infatti il processo di produzione, nelle medesime condizioni sperimentali, il prodotto finale non mostrava caratteristiche ricorrenti ma, di volta in volta, si sono ottenute schiume anche molto diverse.

Alla luce di ciò si è passati al secondo metodo, il gorgogliatore, che ha dato, nel complesso, risultati migliori ma ancora non completamente soddisfacenti. Il principale vantaggio di questo metodo è l'integrazione del processo di produzione con quello di flusso della schiuma. Infatti l'apposito recipiente della soluzione di acqua e surfattante, realizzato in stampa 3D, è connesso alla cella Hele-Shaw in cui si vuole far avvenire il flusso della schiuma. La porzione superiore della colonna di schiuma prodotta col gorgogliatore, viene così convogliata nella cella, a mano a mano che la generazione di nuove bolle provoca la risalita della colonna stessa. In questo modo si ottiene anche una schiuma secca, dato che, per effetto del drainage, la porzione superiore della colonna dovrebbe avere una bassa frazione di liquido.

Gli aspetti su cui ancora occorre lavorare, al fine di ottenere il prodotto ottimale, sono la dimensione delle bolle e il rate di produzione.

Le schiume prodotte col gorgogliatore infatti hanno bolle con diametro attorno ai $\approx 500 \mu\text{m}$. Sarebbe meglio un valore ridotto di almeno un fattore 10 rispetto a questo, ma difficilmente, con un metodo di questo genere, si riesce a scendere al di sotto di questo ordine di grandezza. Anche lo studio della dipendenza del diametro delle bolle dalla pressione applicata e dalla concentrazione della soluzione ha evidenziato che il primo di questi due parametri sembra essere non correlato alla dimensione delle bolle, mentre l'aumento della concentrazione sembra determinare una diminuzione del diametro. Tale riduzione è comunque piuttosto limitata, pur andando su concentrazioni molto prossime al valore di saturazione. Agendo su questi due parametri non si riesce perciò ad ottenere una riduzione significativa della dimensione delle bolle. Anche adoperare un capillare di diametro minore non sembra la soluzione migliore: quello utilizzato per le presenti misure era già sulla soglia del $1 \mu\text{m}$, molto delicato e difficile da maneggiare. Un ulteriore decremento nelle sue dimensioni sarebbe decisamente impraticabile.

Per quanto concerne il tasso di produzione invece, sarebbe opportuno un suo aumento, non solo per rendere più brevi i tempi di produzione, ma anche per contrastare al meglio i fenomeni di degradazione della schiuma, rendendo più continuo il flusso di quest'ultima nella cella. Si è visto che l'aumento della pressione applicata porta ad un aumento del rate, ma la fragilità del capillare impedisce di incrementarla eccessivamente. Aumentare la concentrazione invece ha effetti meno determinanti: si osserva un leggero aumento del tasso di produzione, a patto di non avvicinarsi troppo alla concentrazione di saturazione. La soluzione più adatta sembra essere l'utilizzo di più capillari identici in parallelo nel processo di produzione.

Quanto alla stabilità del prodotto finale, l'aumento della concentrazione di tensioattivo sembra influire positivamente su di essa. Ulteriori migliorie in tal senso si possono ottenere sperimentando nuove ricette, con diversi tipi di tensioattivi o gas, che portino a schiume più stabili.

Idealmente, aumentare stabilità e tasso di produzione permetterebbe di generare colonne di schiuma più alte e quindi ottenere un prodotto più secco. Anche questo aspetto deve ancora essere esplorato.

Nel complesso si può affermare che i risultati ottenuti, pur non essendo ancora totalmente soddisfacenti, aprono la strada ad ulteriori possibili migliorie che potrebbero portare al risultato cercato.

Bibliografia

- [1] Cantat, I., Cohen-Addad, S., Elias, F., Graner, F., Höhler, R., Pitois, O., Rouyer, F. and Saint-Jalmes, A. (2013). **Foams: Structure and Dynamics**. Oxford: Oxford University Press.
- [2] Cohen-Addad, S., Höhler, R. and Pitois, O. (2013). **Flow in Foams and Flowing Foams**. Annual Review of Fluid Mechanics, 45(1), pp.241-267
- [3] De Gennes, P., Brochard-Wyart, F. and Quéré, D. (2004). **Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves**. New York: Springer.
- [4] Derzsi, L., Filippi, D., Mistura, G., Pierno, M., Lulli, M., Sbragaglia, M., Bernaschi, M. and Garstecki, P. (2017). **Fluidization and wall slip of soft glassy materials by controlled surface roughness**. Physical Review E, 95(5).
- [5] Dollet, B. and Graner, F. (2007). **Two-dimensional flow of foam around a circular obstacle: local measurements of elasticity, plasticity and flow**. Journal of Fluid Mechanics, 585, pp.181-211.
- [6] Drenckhan, W. and Saint-Jalmes, A. (2015). **The science of foaming**. Advances in Colloid and Interface Science, 222, pp.228-259.
- [7] Gay, C., Rognon, P., Reinelt, D. and Molino, F. (2011). **Rapid Plateau border size variations expected in three simple experiments on 2D liquid foams**. The European Physical Journal E, 34(1).
- [8] Höhler, R., Yip Cheung Sang, Y., Lorenceau, E. and Cohen-Addad, S. (2008). **Osmotic Pressure and Structures of Monodisperse Ordered Foam**. Langmuir, 24(2), pp.418-425.
- [9] Koehler, S., Hilgenfeldt, S. and Stone, H. (1999). **Liquid Flow through Aqueous Foams: The Node-Dominated Foam Drainage Equation**. Physical Review Letters, 82(21), pp.4232-4235.
- [10] Mosdorf, R. and Shoji, M. (2003). **Chaos in bubbling—nonlinear analysis and modelling**. Chemical Engineering Science, 58(17), pp.3837-3846.
- [11] Rio, E. and Biance, A. (2014). **Thermodynamic and Mechanical Timescales Involved in Foam Film Rupture and Liquid Foam Coalescence**. ChemPhysChem, 15(17), pp.3692-3707.
- [12] Roy, J., Das, S. and Islam, M. (2019). **Influence of Kosmotropes and Chaotropes on the Krafft Temperature and Critical Micelle Concentration of Tetradecyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution**. Journal of Solution Chemistry, 48(5), pp.758-773.
- [13] Saint-Jalmes, A. (2006). **Physical chemistry in foam drainage and coarsening**. Soft Matter, 2(10), p.836.

- [14] Saint-Jalmes, A. and Durian, D. (1999). **Vanishing elasticity for wet foams: Equivalence with emulsions and role of polydispersity.** *Journal of Rheology*, 43(6), pp.1411-1422.
- [15] Weaire, D. and Hutzler, S. (1998). **Nonlinear phenomena in soap froth. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications.** 257(1-4), pp.264-274.
- [16] National Center for Biotechnology Information. **PubChem Database. Cetrimide,** CID=14250, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cetrimide> (accessed on Aug. 23, 2019).
- [17] National Center for Biotechnology Information. **PubChem Database. 1-Dodecanol,** CID=8193, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Dodecanol> (accessed on Aug. 23, 2019)