

# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

## Plasticità direzionale indotta da canali microfluidici strutturati

Relatore

Prof. Matteo Pierno

Correlatore

Prof. Giampaolo Mistura

Dr. Daniele Filippi

Laureanda

Lucia Villanova

Anno Accademico 2018/2019



# INDICE

---

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Soft Glassy Materials</b>	<b>3</b>
1.1 Reologia dei fluidi . . . . .	3
1.1.1 Fluidi Newtoniani . . . . .	4
1.1.2 Fluidi non-Newtoniani . . . . .	4
1.2 Microfluidica . . . . .	5
1.2.1 Profilo di velocità di un fluido Newtoniano . . . . .	6
1.2.2 Profilo di velocità di un fluido di Bingham . . . . .	7
1.3 Soft Glassy Materials . . . . .	8
1.3.1 Emulsione concentrata . . . . .	9
<b>2 Materiali e procedura</b>	<b>11</b>
2.1 Emulsione . . . . .	11
2.2 Canali microfluidici . . . . .	12
2.3 Setup sperimentale . . . . .	13
2.4 Procedura . . . . .	14
2.5 Analisi dati . . . . .	15
<b>3 Risultati</b>	<b>17</b>
3.1 Straight Grooves . . . . .	18
3.2 V-Grooves . . . . .	19
3.2.1 Effetto della frazione di volume . . . . .	19
3.2.2 Effetto della pressione . . . . .	23
3.3 Discussione . . . . .	24
<b>Conclusioni</b>	<b>27</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>29</b>



# INTRODUZIONE

---

La risposta dei materiali alle forze esterne è sempre stata oggetto di studio della fisica. Per esempio, la maggior parte dei solidi si deforma elasticamente quando ad essi viene applicata una forza, ritornando cioè alla loro forma iniziale quando la forza viene rimossa. Al contrario, i liquidi non riescono a sostenere uno sforzo di taglio. Esistono tuttavia alcune classi di materiali che mostrano un comportamento a metà tra solido e liquido, come emulsioni, gel, schiume.

Per capire se un materiale (più precisamente, un *soft material*) possa fluire come un liquido viscoso o stare a riposo come un solido amorfo è necessario studiare la dinamica dei suoi costituenti (ad esempio le gocce per le emulsioni). I materiali che mostrano sia comportamento tipico dei solidi sia dei liquidi si presentano microscopicamente in una situazione di jamming: i loro singoli costituenti si ritrovano imprigionati dai loro vicini. A riposo, la dinamica di questi materiali è così limitata che il sistema può essere considerato bloccato ("*dynamic arrested*"). In scala microscopica, la loro risposta a delle forze esterne può essere descritta come una serie di deformazioni elastiche dei suoi costituenti, i quali rimangono intrappolati tra i vicini, a cui seguono, se lo sforzo applicato è sufficiente, dei riordinamenti tra le particelle, i quali dissipano l'energia accumulata favorendo il flusso della sostanza.

I materiali che mostrano questo comportamento reologico non lineare sono detti "*Yield stress fluids*": essi rispondono elasticamente ad uno sforzo esterno solo se questo non supera un valore di soglia, detto yield stress, oltre il quale invece il materiale comincia a fluire.

Il flusso di emulsioni concentrate oltre il jamming point (punto oltre il quale le gocce cominciano a deformarsi a causa del contatto con le gocce vicine) all'interno di canali microfluidici strutturati è stato in buona parte già studiato sperimentalmente in lavori quali [16], [17], [3], [14]. In questo lavoro di tesi viene approfondito il ruolo delle *V-grooves* (scanalature con un motivo a spina di pesce) sul flusso dell'emulsione, studiando questa anche al di sotto del jamming point.

La tesi è articolata nel seguente modo:

Nel primo capitolo, dopo aver definito il comportamento dei fluidi Newtoniani e non-Newtoniani (e il loro comportamento all'interno di un canale microfluidico), vengono descritti i *Soft Glassy Materials*, in particolare l'emulsione concentrata, modello di SGMs utilizzato in questa tesi.

Nel secondo capitolo vengono descritti i dettagli sperimentali: composizione e preparazione dell'emulsione, layout dei canali microfluidici, setup sperimentale, procedura e analisi dati.

Nel terzo capitolo vengono presentati i risultati sperimentali, mostrando in particolare come cambia il comportamento dell'emulsione all'interno di un canale microfluidico V-grooves al variare della sua concentrazione e della pressione applicata. Alla fine di questo capitolo vengono discussi gli effetti osservati.

L'ultima parte del lavoro è dedicata alle conclusioni.



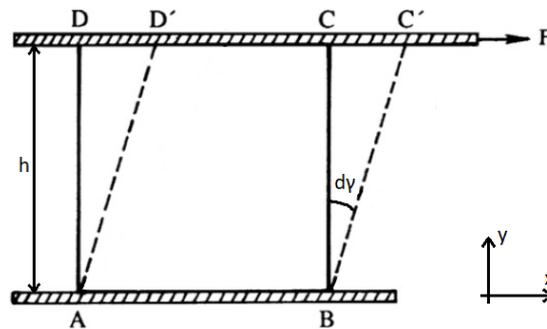
# 1. SOFT GLASSY MATERIALS

---

## § 1.1. Reologia dei fluidi

La reologia studia come si deformano i fluidi quando essi sono sottoposti a delle forze esterne. Studiando la loro risposta allo stress è possibile dividere i fluidi in due macrocategorie: Newtoniani e non-Newtoniani.

Consideriamo un elemento di fluido di forma ABCD confinato tra due piatti paralleli di superficie  $S$  posti ad una distanza  $h$ . Il piatto inferiore è fisso mentre una forza di modulo costante  $F$  in direzione  $x$  muove il piatto superiore (vedi figura 1.1).



**Figura 1.1:** Elemento di fluido confinato tra due piatti paralleli sottoposto ad una deformazione causata dal movimento del piatto superiore. Figura adattata da [1].

La superficie in movimento deforma in modo continuo il fluido dalla sua forma di equilibrio applicando uno **shear stress** (sforzo di taglio)

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1.1)$$

Sia  $d\gamma$  l'angolo infinitesimo creatosi a seguito della deformazione: chiamiamo **shear rate** (gradiente di scorrimento)  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ .

Piani paralleli di fluido scorrono con velocità tra loro differenti  $v_x$ . Si ha in questo caso che ([1])

$$\sigma \propto \dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (1.2)$$

Caratterizziamo ora fluidi Newtoniani e non-Newtoniani:

### § 1.1.1. Fluidi Newtoniani

Un fluido newtoniano è un fluido che mostra una relazione lineare tra shear stress e shear rate secondo l'equazione

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1.3)$$

dove il coefficiente di proporzionalità  $\eta$ , detto **viscosità** (dinamica), misurato in Pa·s, è costante a temperatura e pressione fissate e dipende dalle proprietà microscopiche del fluido. La curva shear stress vs. shear rate è quindi un retta di pendenza costante  $\eta$  passante per l'origine.

### § 1.1.2. Fluidi non-Newtoniani

Un fluido non-Newtoniano è un fluido per cui non vale la relazione 1.3: la curva shear stress vs. shear rate non ha pendenza costante e/o non passa per l'origine.

Convenzionalmente raggruppiamo questi fluidi in 3 classi in base al loro comportamento sotto sforzo (anche se non è sempre banale seguire questa classificazione poichè i fluidi reali spesso mostrano una combinazione di queste proprietà):

1. **Fluidi viscoelastici:** presentano un comportamento intermedio tra quello di un solido elastico e quello di un fluido puramente viscoso.
2. **Fluidi dipendenti dal tempo:** le loro proprietà viscosive dipendono anche dalla durata dell'intervallo di tempo durante il quale sono stati soggetti allo sforzo.
3. **Fluidi indipendenti dal tempo:** lo shear rate è funzione solamente dello shear stress in quel punto:  $\dot{\gamma} = f(\sigma)$ . Possiamo distinguere nuovamente 3 categorie di fluidi: **shear thinning** (pseudoplastici), **shear thickening** (dilatanti) e **viscoplastici** (con o senza comportamento shear thinning, e in quest'ultimo caso si dicono fluidi di Bingham).

Ci focalizziamo sulla descrizione dei fluidi non-Newtoniani indipendenti dal tempo: in figura 1.2 viene evidenziato l'andamento qualitativo delle loro curve reologiche, confrontato con quello dei fluidi Newtoniani.

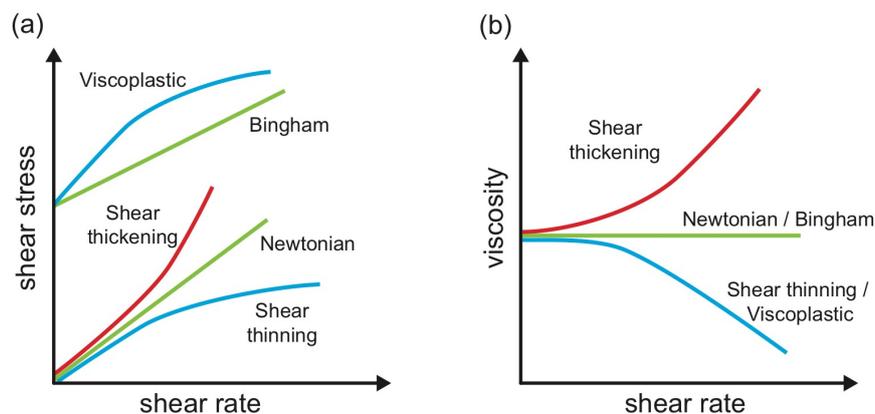
**Fluidi shear thinning** Questa classe di fluidi, la più diffusa tra i fluidi non-Newtoniani indipendenti dal tempo, è caratterizzata da una viscosità apparente  $\eta$  (definita come  $\sigma/\dot{\gamma}$ ) che diminuisce con l'aumentare dello shear rate. Più precisamente, a bassi valori di shear rate il valore di  $\eta$  è sostanzialmente indipendente dallo shear rate, e di conseguenza il comportamento del fluido è simile a quello di un fluido Newtoniano, mentre a shear rate crescenti la viscosità diminuisce, raggiungendo un valore limite per shear rate molto alti nel caso ad esempio di soluzioni polimeriche, ma non nel caso di emulsioni. Il valore dello shear rate che marca l'inizio del comportamento shear thinning è influenzato da diversi fattori, tra i quali la concentrazione nel caso delle emulsioni ([2]).

**Fluidi shear thickening** Questa classe di fluidi possiede un comportamento opposto rispetto a quello dei fluidi shear thinning: la viscosità apparente  $\eta$  aumenta con l'aumentare dello shear rate.

**Fluidi viscoplastici** Il comportamento di questi fluidi non-Newtoniani è caratterizzato dall'esistenza di uno **yield stress** (stress di soglia)  $\sigma_0$ . Se la forza esterna applicata provoca uno shear stress  $\sigma$  minore di  $\sigma_0$  il materiale si deforma come un solido elastico, mentre se è maggiore questo fluisce o con viscosità costante (fluido di Bingham) o come un fluido shear thinning.

Il comportamento dei fluidi viscoplastici può essere giustificato andando ad osservare la loro dinamica interna:

A riposo la struttura del materiale presenta una rigidità tale da resistere a qualsiasi stress esterno minore di  $\sigma_0$ , con una conseguente deformazione elastica che impedisce il fluire del materiale stesso. Oltre  $\sigma_0$ , invece, la struttura interna si rompe e la sostanza si comporta come un materiale viscoso.



**Figura 1.2:** Curve reologiche per fluidi Newtoniani e non-Newtoniani indipendenti dal tempo: in (a) lo shear stress in funzione dello shear rate e in (b) l'andamento corrispondente della viscosità rispetto allo shear rate. Figura presa da [3].

## § 1.2. Microfluidica

La microfluidica è la scienza che studia il comportamento dei fluidi a livello microscopico utilizzando canali con dimensioni fino a qualche centinaio di micrometri.

La fisica dei fluidi nella scala microscopica è diversa rispetto a quella che si riscontra in macrofluidica. Alcuni fattori che vengono in genere trascurati a livello macroscopico, come tensione superficiale, dissipazione di energia, resistenza del fluido ecc. acquistano infatti in microfluidica fondamentale importanza. Per questo motivo il flusso all'interno di un canale microfluidico presenta delle proprietà non visibili macroscopicamente, quali ad esempio il flusso laminare.

In questa sezione vogliamo trattare qualitativamente i profili di velocità e shear stress all'interno di un canale microfluidico, evidenziando in particolar modo la differenza tra fluidi Newtoniani e fluidi di Bingham.

Lavoriamo sotto ipotesi di continuità, cioè trattiamo sistemi microscopici sufficientemente grandi da trascurare la natura molecolare del fluido.

### § 1.2.1. Profilo di velocità di un fluido Newtoniano

Il principio di conservazione della massa si traduce nell'**equazione di continuità** ([1])

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1.4)$$

dove  $\rho$  è la densità e  $\mathbf{u}$  la velocità del fluido, rispettivamente campo scalare e vettoriale. Se chiediamo che  $\rho$  sia costante nel tempo e nello spazio (fluido incomprimibile), allora l'equazione 1.4 si traduce in

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1.5)$$

Con questa ipotesi, introduciamo l'equazione di **Navier-Stokes**, la quale regola la dinamica di un fluido Newtoniano soggetto a forza di gravità:

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \cdot \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} \quad (1.6)$$

$\nabla p$  è il gradiente di pressione. Il termine a sinistra rimanda alla forza inerziale del fluido, mentre il secondo addendo del termine a destra rappresenta la forza viscosa. È possibile definire il **numero di Reynolds**

$$Re = \frac{[\text{contributo inerziale}]}{[\text{contributo viscoso}]} = \frac{\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \cdot \mathbf{u}}{\eta \nabla^2 \mathbf{u}} \simeq \frac{\rho u L}{\eta} \quad (1.7)$$

dove  $L$  è una lunghezza caratteristica, nel caso di un canale il suo diametro.

Il numero di Reynolds è una quantità adimensionale che permette di valutare se il flusso è in regime laminare ( $Re \lesssim 2100$ ) o in regime turbolento ( $Re \gtrsim 4000$ ).

Se  $Re \ll 1$  domina il contributo viscoso e possiamo trascurare il termine inerziale nell'equazione 1.6, ottenendo l'equazione di **Stokes**:

$$0 = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} \quad (1.8)$$

Un canale microfluidico ha un diametro di circa  $100 \mu\text{m}$ ; se riempito di acqua ( $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ ,  $\eta = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) che si muove ad una velocità di pochi mm/s,  $Re$  possiede un valore dell'ordine di 0.1.

Consideriamo ora il flusso di un fluido Newtoniano incomprimibile con  $Re \ll 1$  che scorre spinto da un gradiente di pressione tra due piatti paralleli di superficie infinita  $A$  a distanza tra loro fissata  $h \ll A$  (si veda la figura 1.3). Questa configurazione approssima bene i canali microfluidici utilizzati in questa tesi.

Con le suddette ipotesi, il campo di velocità sarà del tipo  $\mathbf{u} = (u_x(z), 0, 0)$ . L'equazione di Stokes, data la simmetria del problema, si semplifica, e la sua prima componente diventa

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 u_x(z)}{\partial z^2} \quad (1.9)$$

Risolvendo l'equazione nell'incognita  $u_x(z)$  con la condizione di no-slip alla parete ( $u_x(z = \pm h/2) = 0$ ) otteniamo

$$u_x(z) = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \left( z^2 - \frac{h^2}{4} \right) \quad (1.10)$$

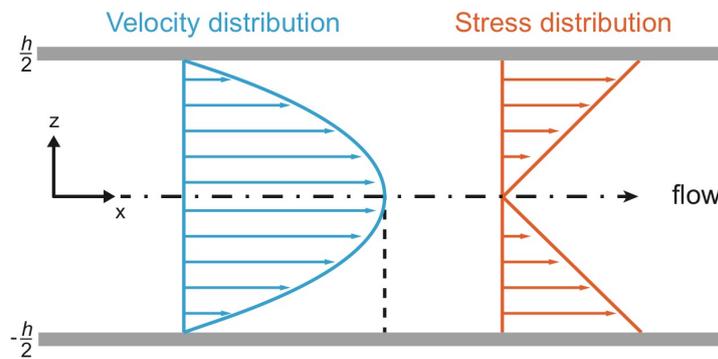
La distribuzione della velocità lungo l'asse  $z$  ha quindi forma parabolica e raggiunge il suo massimo al centro del canale.

Dall'equazione 1.10, ricordando le relazioni 1.2 e 1.3, è possibile ricavare lo shear stress, che vale

$$\sigma = \frac{\partial p}{\partial x} z \quad (1.11)$$

Lo shear stress risulta perciò avere un andamento lineare lungo la metà altezza del canale, annullandosi al centro.

Le distribuzioni di velocità e shear stress sono rappresentate graficamente in figura 1.3:



**Figura 1.3:** Rappresentazione delle distribuzioni di velocità e shear stress di un flusso laminare di un fluido Newtoniano che scorre tra due piatte parallele. Figura presa da [3].

### § 1.2.2. Profilo di velocità di un fluido di Bingham

I fluidi viscoplastici che oltre lo yield stress  $\sigma_0$  presentano viscosità costante possono essere descritti dal modello di **Bingham**

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & \text{se } \sigma < \sigma_0 \\ \dot{\gamma} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\eta} & \text{se } \sigma > \sigma_0 \end{cases} \quad (1.12)$$

Consideriamo quindi il flusso di un fluido di Bingham nella stessa condizione e configurazione studiata nella sezione 1.2.1 per un fluido Newtoniano. Data la simmetria del canale, studiamo i profili di velocità e shear stress solo in  $0 < z < h/2$ .

Lo shear stress cresce linearmente lungo l'altezza del canale (figura 1.4). Esiste una regione  $0 < z < z_p$  dove  $\sigma < \sigma_0$  quindi, considerando le relazioni 1.12 e 1.2, si osserva in questa zona (che

chiamiamo regione di **plug**) un profilo di velocità piatto. Si ha che  $z_p$  è pari a ([3])

$$z_p = \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)^{-1} \sigma_0 \quad (1.13)$$

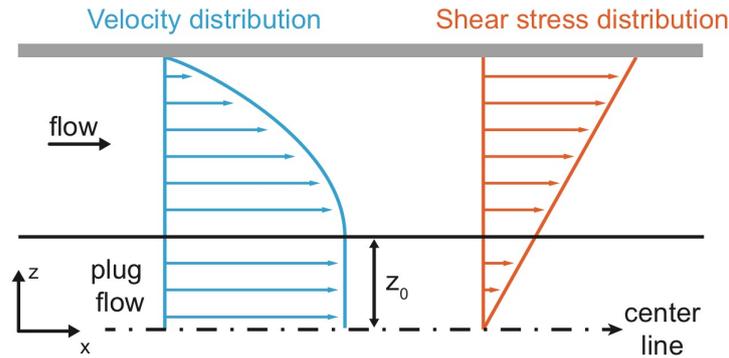
Riscriviamo quindi il sistema 1.12:

$$\begin{cases} \frac{\partial u_x(z)}{\partial z} = 0 & \text{se } 0 < z < z_p \\ \frac{\partial u_x(z)}{\partial z} = \frac{\partial p}{\partial x} \left( \frac{z - z_p}{\eta} \right) & \text{se } z_p < z < h/2 \end{cases} \quad (1.14)$$

che risolviamo applicando le condizioni di no-slip e raccordo in  $z_p$ , ottenendo

$$\begin{cases} u_x(z) = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \left( z_p^2 - \frac{h^2}{4} \right) + \frac{\sigma_0}{\eta} \left( z_p - \frac{h}{2} \right) & \text{se } 0 < z < z_p \\ u_x(z) = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \left( z^2 - \frac{h^2}{4} \right) + \frac{\sigma_0}{\eta} \left( z - \frac{h}{2} \right) & \text{se } z_p < z < h/2 \end{cases} \quad (1.15)$$

Le distribuzioni di velocità e shear stress sono rappresentate graficamente in figura 1.4:



**Figura 1.4:** Rappresentazione delle distribuzioni di velocità e shear stress di un flusso laminare di un fluido Bingham che scorre tra due piattii paralleli. Figura presa da [3].

### § 1.3. Soft Glassy Materials

Si dicono *soft materials* i materiali facilmente deformabili da forze esterne o da fluttuazioni termiche. Tra questi collochiamo la classe dei **Soft Glassy Materials** (SGMs), a cui appartengono tutti quei fluidi caratterizzati da una struttura microscopica disordinata e da una dinamica interna molto lenta. A causa di queste proprietà, i Soft Glassy Materials mostrano un comportamento duale solido/liquido. In genere essi si comportano come un fluido viscoplastico shear thinning, presentando perciò uno yield stress ([4]). Appartengono ai SGMs fluidi come schiume, gel, sospensioni, emulsioni concentrate.

Per questi materiali è fondamentale il concetto di **jamming**: un SGM si trova in una situazione di jamming se la sua struttura microscopica acquisisce una configurazione fissa, cioè se i suoi

costituenti non sono liberi di muoversi perchè ostacolati dalle particelle vicine. Il jamming è fortemente collegato alla frazione di volume  $\phi$  dei costituenti interni del SGM rispetto al volume totale: più la frazione di volume è alta, più non è possibile per le particelle del materiale evitare quelle vicine. La sostanza perde così la possibilità di fluire come un liquido puramente viscoso, presentando uno yield stress sempre più grande più ci si alza dalla frazione di volume corrispondente al jamming point, punto oltre il quale le particelle cominciano a deformarsi per il contatto con le altre (ma lo yield stress è presente, seppur minore, anche al di sotto del jamming point) ([5]).

### § 1.3.1. Emulsione concentrata

In questo lavoro di tesi viene utilizzata come modello di Soft Glassy Material un'emulsione concentrata.

Un'emulsione è composta da due liquidi immiscibili uno disperso nell'altro, detti rispettivamente *fase dispersa* e *fase continua*. Per disperdere una sostanza nell'altra è necessario creare un'interfaccia tra le due, e questo processo richiede energia. Il risultato è un sistema in equilibrio metastabile che tende a ritornare nella situazione di stabilità termodinamica, nella quale i due liquidi non sono mescolati ([6]). Per evitare la separazione di fase vengono introdotte delle molecole anfifiliche dette tensioattivi ([7]). I tensioattivi hanno principalmente due ruoli: abbassano la tensione superficiale tra i due fluidi riducendo il lavoro necessario a creare le gocce e rivestono queste ultime, isolando le singole gocce dalle altre e dalla fase continua.

Dal momento che le gocce possono essere deformate, è possibile raggiungere frazioni di volume  $\phi$  (qui date dal rapporto tra il volume della fase dispersa rispetto al volume dell'intera emulsione) molto alte (più del 99.5%). Frazione di volume e dimensioni delle gocce (con la relativa dispersione) sono i principali parametri che ci permettono di caratterizzare un'emulsione.

Per un'emulsione la frazione di volume al jamming point è quella che corrisponde ad una situazione di *randomly close packing* in un sistema di sfere monodisperse non deformate:  $\phi_{RCP} = 0.64$  ([8]).

**Reologia dell'emulsione** A causa dello yield stress e della sua relazione con la frazione di volume, al variare di  $\phi$  l'emulsione assume comportamenti reologici differenti, passando dal comportarsi come un fluido puramente viscoso all'aver un comportamento tipico di un solido elastico ([9]):

A basse  $\phi$  le gocce non sono intrappolate, perciò scorrono senza deformarsi insieme alla fase continua, dalla quale è influenzata in modo significativo la viscosità. Quest'ultima assume un valore circa costante che aumenta con l'aumentare della frazione di volume; l'emulsione molto diluita si comporta come un fluido Newtoniano. A  $\phi_{RCP} = 0.64$ , frazione di volume oltre la quale le gocce cominciano a deformarsi, lo yield stress comincia ad aumentare significativamente con l'aumento di  $\phi$  e l'emulsione mostra un comportamento non-Newtoniano molto pronunciato. La spiegazione dello yield stress oltre  $\phi_{RCP}$  è data ad esempio dal modello esagonale 2D proposto da Princen ([10]), basato sulle seguenti considerazioni:

Quando la frazione di volume è  $\phi > \phi_{RCP}$  le gocce, in contatto tra loro, cominciano a deformarsi

elasticamente, accumulando energia nell'interfaccia con la fase continua. Se viene applicato uno stress esterno le gocce si deformano ulteriormente e viene immagazzinata energia addizionale. Se questa è sufficiente, induce degli scambi di posizione tra le gocce, che dissipano l'energia elastica favorendo il flusso del materiale come un liquido (processo di fluidizzazione). Lo stress che induce l'energia minima sufficiente a provocare dei riordinamenti è lo yield stress. Per stress inferiori a questo avviene solo la deformazione elastica e il materiale si comporta come un solido elastico. Più aumenta la frazione di volume, più le gocce si deformano, e quindi lo yield stress aumenta.

**Wall slip** Le equazioni che descrivono il flusso di un fluido Newtoniano (1.10) e non-Newtoniano (1.15) in una configurazione formata da due piatti paralleli sono state ricavate entrambe applicando la condizione di no-slip alle pareti. Questa è stata verificata sperimentalmente in numerosi casi, soprattutto per fluidi Newtoniani a bassi numeri di Reynolds ([11]). Al contrario, in alcuni studi (come [12]) si è osservata una velocità di scivolamento alle pareti non nulla ("*wall slip*"). La wall slip è più frequente nei fluidi non-Newtoniani a causa della loro struttura complessa, soprattutto per fluidi a più componenti come le emulsioni. In [13] si suggerisce che l'origine della wall slip per un'emulsione possa essere attribuita all'esistenza di uno strato lubrificante di fase continua vicino alle pareti.

## 2. MATERIALI E PROCEDURA

---

### § 2.1. Emulsione

**Preparazione** L'emulsione utilizzata in questa tesi, prodotta nel laboratorio LaFSI, è così composta:

Fase dispersa:

- Olio siliconico (Rhodosil 47 v 1000, Bluestar Silicones, Francia);

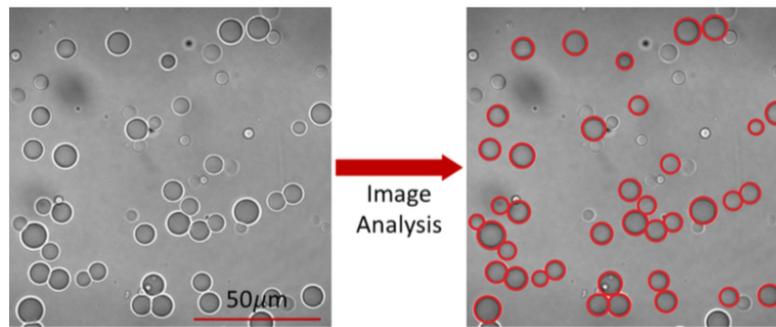
Fase continua:

- acqua distillata;
- glicerolo (Sigma-Aldrich, Germania);
- tensioattivo (tetradeciltrimetil-ammonio bromuro (T-TAB));
- traccianti fluorescenti (microsfere di taglia  $d \sim 2 \mu\text{m}$ ).

Inizialmente acqua e glicerolo sono stati combinati al 54% (w/w) e ad essi sono stati aggiunti tensioattivo e traccianti, rispettivamente all'1% (w/w) e allo 0.05% (w/w). Si è proceduto aggiungendo gradualmente l'olio siliconico ( $\sim 1 \text{ ml/min}$ ) per creare le gocce in modo tale da arrivare ad una frazione di volume finale di queste rispetto al totale pari a  $\phi = 0.917$ . L'emulsione è stata poi diluita utilizzando la stessa fase continua per raggiungere una frazione di volume pari a  $\phi = 0.875$ , più stabile rispetto alla precedente.

Prima di ogni set di misure l'emulsione così ottenuta è stata diluita aggiungendo una quantità controllata di fase continua per ottenere la frazione di volume cercata e centrifugata per rimuovere le eventuali bolle d'aria create.

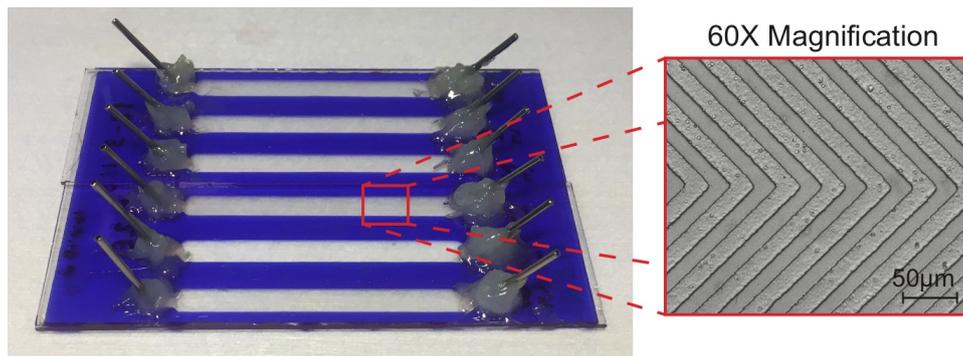
**Caratterizzazione** Per stimare la dimensione delle gocce d'olio un campione di emulsione è stato diluito con una soluzione acquosa di T-TAB (1% (w/w)). Poste alcune gocce di questa soluzione tra due vetrini, con il software NIS Elements si sono acquisite in luce bianca al microscopio con un obiettivo  $100\times$  alcune immagini (esempio in figura 2.1). Il diametro, misurato con il software e mediato su un numero di oltre 200 gocce, risulta pari a  $\langle d \rangle = 8.9 \mu\text{m}$  con indice di polidispersità  $\sqrt{\text{Var}(d)}/d \times 100\% = 70\%$ .



**Figura 2.1:** Esempio di analisi della dimensione delle gocce dell'emulsione. Figura presa da [14].

## § 2.2. Canali microfluidici

I canali microfluidici utilizzati (esempio in figura 2.2), lunghi  $L = 45$  mm e larghi  $W = 4$  mm, presentano la parete inferiore liscia e la parete superiore strutturata con delle scanalature, realizzate dal gruppo del Prof. Piotr Garstecki presso l'Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science (IPC, Varsavia, Polonia). La parete ruvida rispetto a quella liscia è fissata ad un'altezza  $H = 120$   $\mu\text{m}$ .

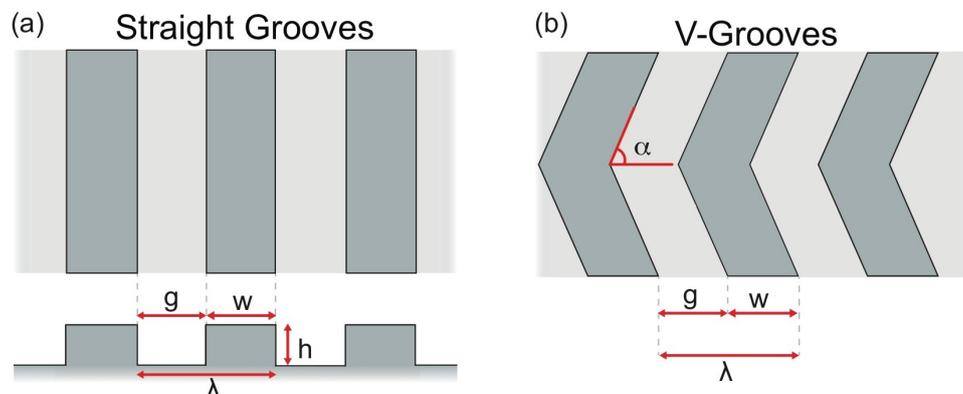


**Figura 2.2:** Esempio di un campione di sei canali microfluidici. Figura presa da [3].

**Layout delle scanalature** Descriviamo il pattern delle scanalature utilizzando 4 parametri: altezza  $h$ , gap  $g$ , larghezza  $w$  e angolo  $\alpha$ ; chiamiamo  $\lambda$  il periodo  $g + w$  (si veda la figura 2.3). In questo lavoro di tesi  $h$ ,  $g$  e  $w$  sono fissate e valgono rispettivamente  $\sim 2.5$   $\mu\text{m}$ ,  $25$   $\mu\text{m}$  e  $25$   $\mu\text{m}$ . Per quanto riguarda  $\alpha$ , invece, abbiamo 2 valori:  $\alpha = 90^\circ$  (*Straight Grooves* in figura 2.3(a)) e  $\alpha = 45^\circ$  (*V-Grooves* in figura 2.3(b)). Nelle V-Grooves, le punte delle "freccie" sono disposte lungo l'asse longitudinale del canale.

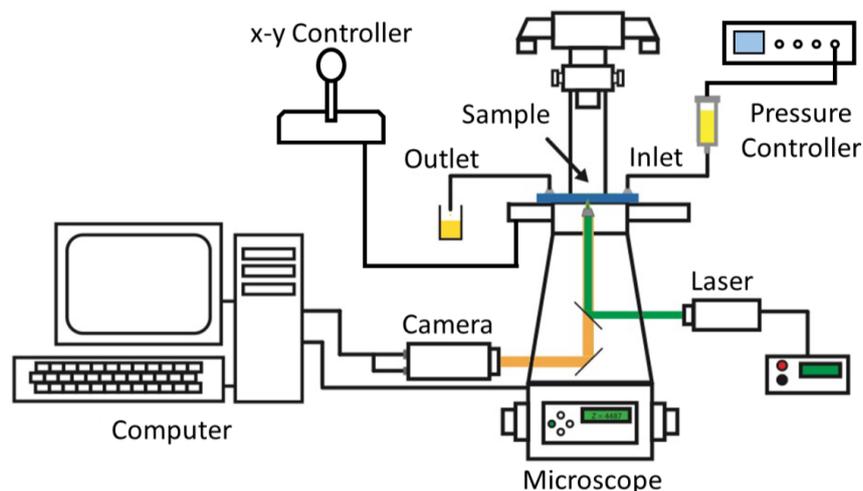
**Funzionalizzazione dei canali** Diversi studi ([3]) hanno osservato che le differenti proprietà di bagnabilità dei materiali possono influenzare in modo significativo le velocità di scivolamento dell'emulsione alle pareti. Per questo motivo è necessario trattare periodicamente le superfici del canale con uno strato idrofilico non ionico composto da acqua e PVP (Polivinilpirrolidone K90,

AppliChem), 2.5% (w/w). Inizialmente le pareti interne vengono attivate con plasma di ossigeno, dopodichè la soluzione di cui sopra viene fatta fluire con una pompa siringa all'interno del canale per 2 ore con un tasso di  $\sim 3$  ml/h.



**Figura 2.3:** Dimensioni caratteristiche dei canali straight grooves (a) e V-grooves (b). Figura adattata da [3].

### § 2.3. Setup sperimentale

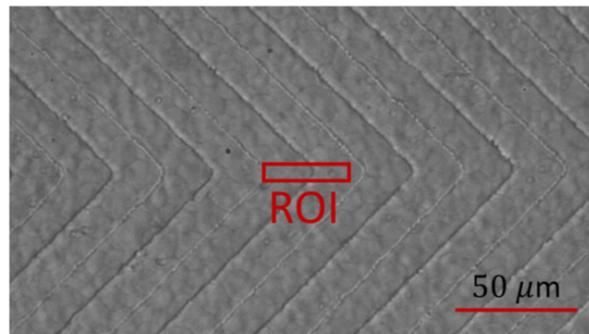


**Figura 2.4:** Schema del setup sperimentale utilizzato per le misure. Figura adattata da [3].

Un controllore di pressione microfluidico (MFCS-EZ (Fluigent, Francia) se forniamo una differenza di pressione  $\Delta p < 1$  bar, OB1 Mk3 (Elveflow, Francia) se  $\Delta p > 1$  bar) applica una caduta di pressione tra l'entrata del canale, collegata tramite un tubo di teflon alla riserva di emulsione, e l'uscita del canale, collegata al cestino. La caduta di pressione totale  $\Delta p$  induce il flusso dell'emulsione.

I traccianti inseriti nella fase continua (si veda la sezione 2.1) presentano  $\lambda_{eccitazione} \sim 540$  nm e

$\lambda_{emissione} \sim 560$  nm (rodamina B). Illuminando questi con un fascio Laser (Reutner, DPSS,  $P_{max} = 100$  mW, Austria) di lunghezza d'onda  $\lambda_{eccitazione} \sim 532$  nm è possibile visualizzare il flusso all'interno del canale. Utilizziamo un microscopio ottico invertito (Eclipse Ti-E, Nikon, Giappone) in configurazione di epifluorescenza: uno specchio dicroico (filtro di emissione passa-banda TRITC, larghezza di banda spettrale 570 - 620 nm) dirige il fascio laser verso il canale attraverso un obiettivo, il quale raccoglie la luce emessa dai traccianti. L'obiettivo utilizzato per le misure è un obiettivo apocromatico  $60\times$  con una working distance di 2 mm e un'apertura numerica di 0.7 (SuperPlan Fluo, Nikon, Giappone). Esso può essere spostato in posizione verticale lungo l'asse  $z$  con una risoluzione di  $0.025 \mu\text{m}$ . Una videocamera sCMOS (Zyla 5.5, Andor, Regno Unito) cattura le immagini con una risoluzione di  $320 \times 64$  pixel, che corrisponde ad una regione di  $35 \times 7 \mu\text{m}$ , ottenuta selezionando una Regione di Interesse (ROI) come visualizzato in figura 2.5, posizionata in modo tale da avere un gap nella sua parte sinistra.

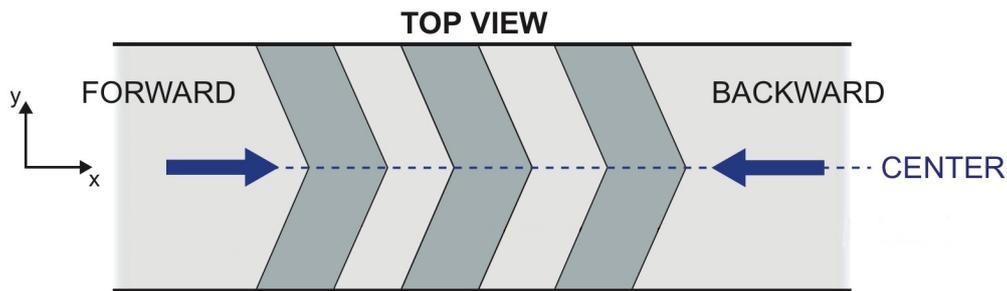


**Figura 2.5:** Esempio di ROI al centro di un canale V-grooves pieno di emulsione. Figura presa da [14].

## § 2.4. Procedura

Il canale viene posizionato sul piatto del microscopio, dotato di un motore che permette la traslazione nel piano  $x - y$  con una risoluzione di oltre un micrometro (Thorlabs). Esso è posto in modo tale che l'obiettivo si focalizzi al centro della lunghezza del canale e al centro delle grooves. Viene applicata una differenza di pressione per far scorrere l'emulsione nel canale e grazie al fascio laser individuiamo la posizione delle pareti inferiore e superiore. Con l'ausilio di una macro, raccogliamo il profilo del flusso alla  $\Delta p$  scelta nella ROI selezionata: l'obiettivo trasla in  $z$  con step  $\Delta z$  fissati (nel nostro caso  $2 \mu\text{m}$  o  $3 \mu\text{m}$ ) lungo tutta l'altezza  $H$  del canale, partendo dalla parete inferiore e arrivando alla superiore, e registrando per ogni piano un numero fissato di frame (1500 frame) con un tempo di esposizione  $\tau_{esp}$  opportuno ( $500 \mu\text{s}$ , a cui corrispondono 2000 fps). Chiameremo  $z = 0 \mu\text{m}$  il centro del canale: con questa convenzione il profilo avrà come estremi  $z = -H/2$  e  $z = +H/2$ , quest'ultimo coincidente con la parete ruvida.

Consideriamo le V-Grooves descritte nella sezione 2.2: chiamiamo direzione del flusso *forward* ("fwd") quella con verso concorde al verso delle frecce, mentre *backward* ("bwd") quella con verso opposto (si veda la figura 2.6). Per quanto riguarda le Straight Grooves, invece, prima della sessione di misure fissiamo un verso come fwd e chiamiamo l'altro di conseguenza bwd.

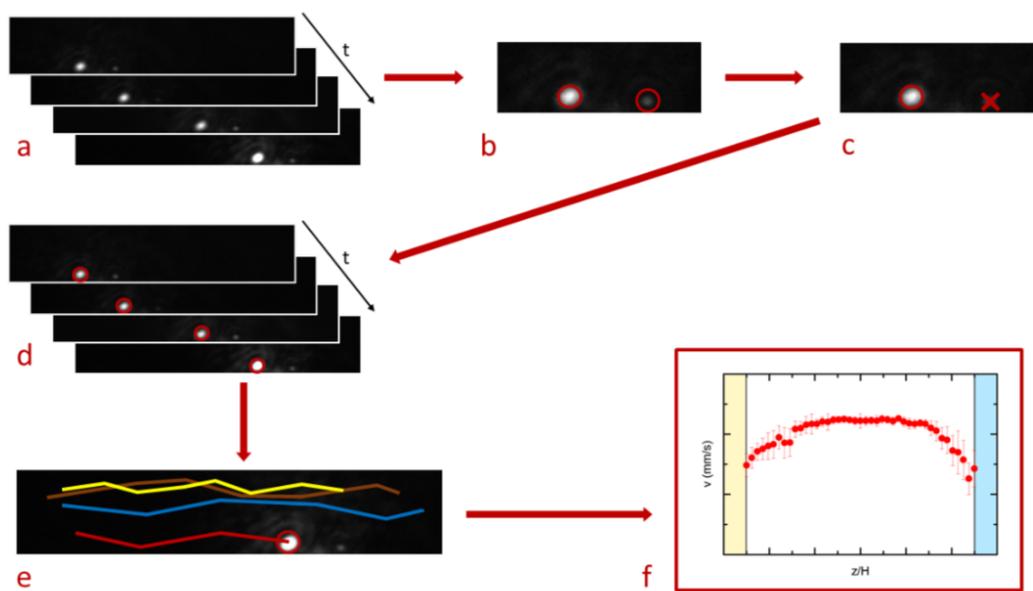


**Figura 2.6:** Rappresentazione delle scanalature V-grooves con indicate le 2 possibili direzioni del flusso: forward e backward. Figura adattata da [3].

## § 2.5. Analisi dati

I dati raccolti vengono analizzati utilizzando la tecnica della  $\mu$ PTV (micro-Particle Tracking Velocimetry). L'analisi si basa sull'algoritmo TrackMate ([15]), i cui step sono riassunti di seguito:

1. **Individuazione dei traccianti.** Si inizia considerando un piano  $z$  singolo. I traccianti nei frame appaiono come punti bianchi su sfondo nero. Impostato il diametro che ci aspettiamo e un valore di soglia per la differenza traccianti/background, un algoritmo DoG (Difference of Gaussian) individua i traccianti in ogni frame del piano.
2. **Selezione dei punti.** Diamo un valore minimo al parametro *qualità*, il quale si basa sulla definizione dei bordi dei traccianti e sulla compatibilità tra diametro aspettato e diametro trovato dal programma.
3. **Individuazione delle tracce.** Il programma confronta la posizione dei traccianti in tutti i frame del piano e ne riconosce le tracce. Affinchè le tracce vengano individuate adeguatamente, diamo dei valori numerici massimi alla distanza tra punti vicini della stessa traccia.
4. **Selezione delle tracce.** Chiediamo che le tracce abbiano un numero minimo di punti.
5. **Analisi della velocità.** Per ogni segmento che collega due punti contigui di ciascuna traccia viene calcolata la velocità media  $v = \Delta r / \Delta t$ , dove  $\Delta r$  è la distanza in modulo tra i due punti considerati e  $\Delta t$  è l'intervallo di tempo tra due frame consecutivi. La velocità media riferita alla traccia singola,  $v_{traccia}$ , viene quindi calcolata mediando su tutte le  $v$  appena definite. La velocità del flusso per ciascun  $z$ ,  $v_{flusso}(z)$ , viene ottenuta con una media aritmetica sulle  $v_{traccia}$  di tutte le tracce appartenenti al piano e l'errore ad essa associato è la deviazione standard.
6. **Analisi dei profili di flusso.** Il procedimento viene ripetuto per ogni piano. Ottenuta  $v_{flusso}(z)$  per ciascun piano, è possibile costruire il profilo di flusso completo all'interno del canale.



**Figura 2.7:** Schema che riassume gli step dell'analisi dati. Si parte dallo stack di immagini (a) e si analizza ogni frame con l'algoritmo DoG (b). Vengono applicati filtri ai punti (c) e si ripete il procedimento per ogni frame, ottenendo una serie di punti per lo stack di immagini (d). Dai punti si ottengono le tracce (e) e si applicano a queste i filtri. Dopo aver mediato sulle velocità delle tracce e aver ripetuto ciò per ogni piano, si ottiene il profilo di velocità (f). Figura presa da [14].

### 3. RISULTATI

---

Il flusso di emulsioni concentrate oltre il jamming point all'interno di canali microfluidici strutturati è stato in buona parte già studiato sperimentalmente in lavori quali [16], [17], [3], [14]. Descriviamo brevemente di seguito i tratti fondamentali del comportamento osservato:

Il glicerolo, esempio di fluido Newtoniano, all'interno di un canale con entrambe le pareti lisce scorre con un profilo di velocità parabolico con velocità di slip alle pareti nulla (profilo studiato nella sezione 1.2.1). Lo stesso tipo di flusso, a meno di asimmetrie trascurabili, viene osservato in un canale in cui una delle due pareti presenta delle scanalature, siano esse straight grooves o V-grooves (canali della tipologia di quelli descritti nella sezione 2.2). Ciò significa che le scanalature non hanno effetto in un fluido Newtoniano.

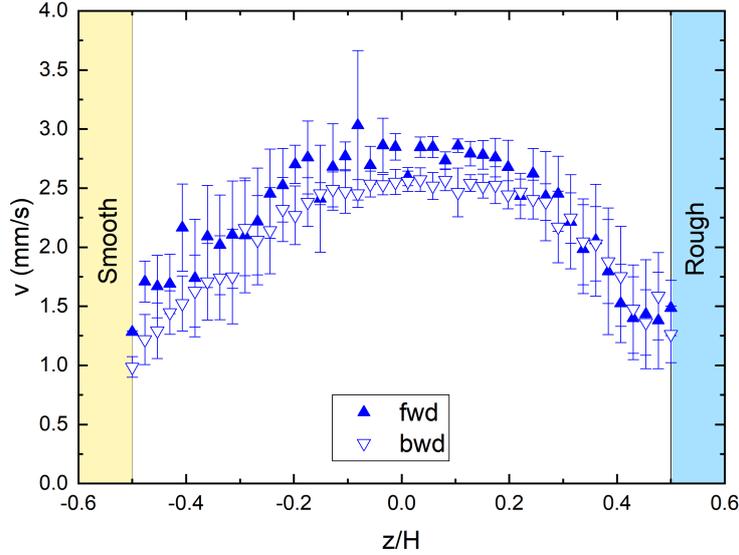
Un'emulsione concentrata mostra invece profili di velocità differenti rispetto al glicerolo a causa dello yield stress, non presente in un fluido Newtoniano. In un canale liscio la velocità di slip alle pareti è non nulla e si osserva una regione di plug centrale (profilo qualitativamente simile a quello studiato nella sezione 1.2.2). Per quanto riguarda i canali strutturati, le scanalature influenzano in modo significativo il flusso: le velocità di scivolamento alle pareti, che non si annullano, sono diverse alla parete liscia e ruvida; il profilo continua inoltre a mostrare una zona di plug. Nelle V-grooves, in aggiunta, se i profili sono acquisiti al centro delle scanalature (cioè lungo le punte delle "freccette"), si nota una differenza tra profili fwd e bwd (rispettivamente più veloce e più lento dell'analogo profilo preso alla stessa  $\Delta p$  con le straight grooves), mentre ad una distanza di  $\sim 1$  mm dal centro ciò non accade.

In questo lavoro di tesi si è approfondito lo studio del flusso di emulsioni all'interno di canali caratterizzati da straight grooves (nella sezione 3.1) e in particolare da V-grooves, studiando in quest'ultimo caso l'effetto della frazione di volume (nella sezione 3.2.1) e della pressione (nella sezione 3.2.2) al centro delle grooves. Sono state utilizzate emulsioni a diverse concentrazioni ( $\phi = 0.50, 0.60, 0.75, 0.875$ ), focalizzando principalmente il lavoro per emulsioni al di sotto di  $\phi_{RCP} = 0.64$  (in particolare  $\phi = 0.60$ ).

I risultati ottenuti sono esposti di seguito nelle sezioni sopra citate.

### § 3.1. Straight Grooves

Si è fatta fluire emulsione con una frazione di volume  $\phi = 0.60$  all'interno di un canale microfluidico straight-grooves (descritto nella sezione 2.2) a  $\Delta p = 250$  mbar. I profili fwd e bwd, riportati in figura 3.1 secondo la legenda, sono stati raccolti al centro del canale e delle grooves come descritto nella sezione 2.4. Gli errori sono dati dalla deviazione standard, come descritto nella sezione 2.5. La parete in  $z/H = -0.5$  è la parete liscia, quella in  $z/H = 0.5$  è la parete con le scanalature.



**Figura 3.1:** Profilo di velocità  $v_{flusso}(z)$  fwd e bwd in funzione di  $z/H$  misurato per un'emulsione  $\phi = 0.60$  che fluisce a  $\Delta p = 250$  mbar all'interno di un canale microfluidico strutturato con straight grooves.

Possiamo considerare le velocità di scivolamento  $v_{slip}$  alle pareti ruvida e liscia entro le barre d'errore quasi uguali per fwd e bwd; c'è inoltre una piccola deviazione di velocità vicino alla parete ruvida dovuta all'effetto delle scanalature, che favoriscono i riordinamenti plastici tra le gocce (si veda la sezione 1.3.1), ma, se teniamo conto dell'errore ad esse associato, le velocità alla parete liscia  $v_{smooth}$  e ruvida  $v_{rough}$  sono uguali. Nonostante la simmetria strutturale del canale, i due profili fwd e bwd non si sovrappongono entro gli errori nella regione di plug. Quantifichiamo questo gap di velocità tra fwd e bwd con la quantità  $\Delta v_{plug}$ , definita come

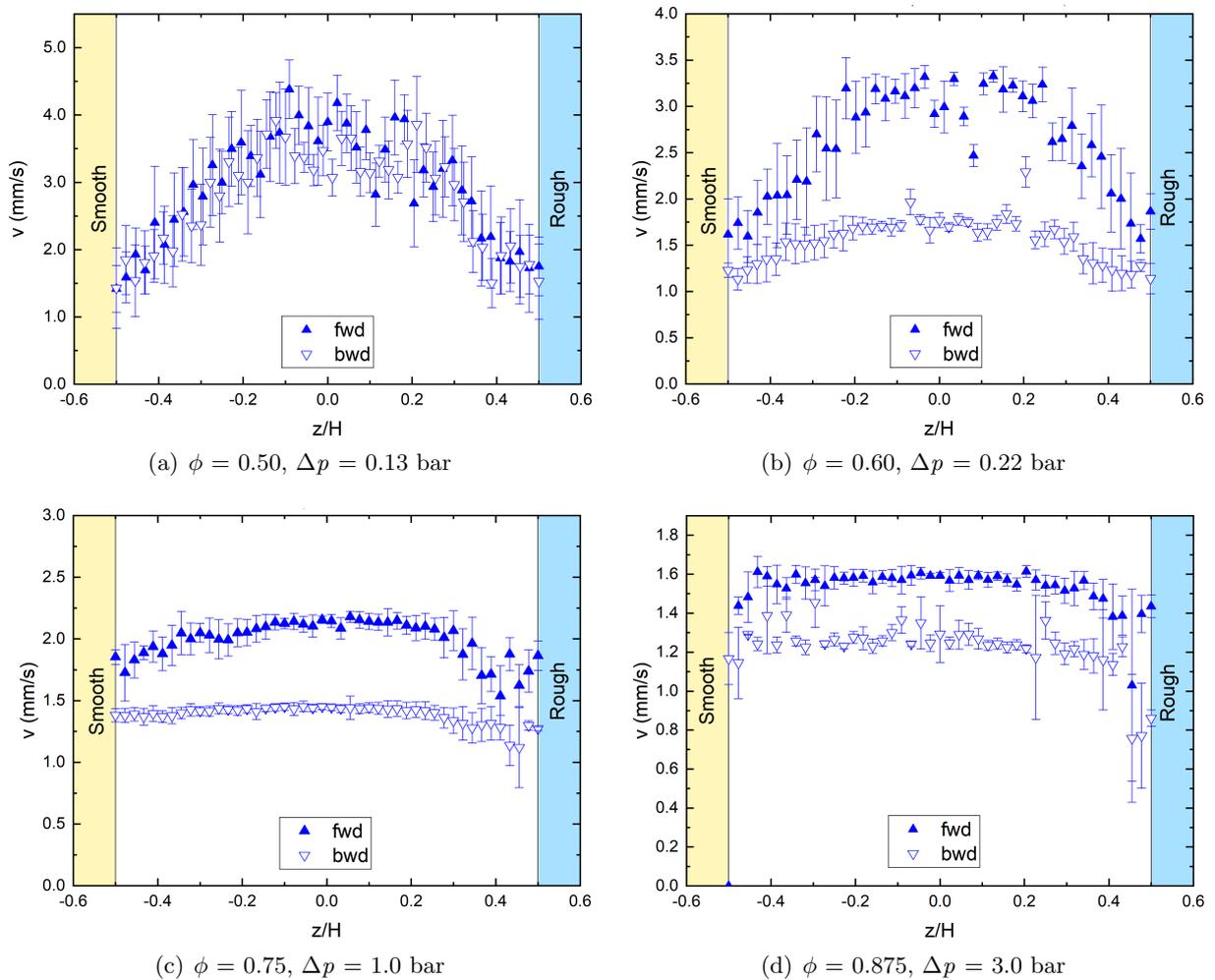
$$\Delta v_{plug} = \frac{v_{fwd} - v_{bwd}}{v_{fwd}} = 1 - \frac{v_{bwd}}{v_{fwd}} \quad (3.1)$$

dove  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$  sono le velocità di plug  $v_{plug}$  rispettivamente di fwd e di bwd, ottenute mediando le velocità dei punti sperimentali in  $z/H \in [-0.1, 0.1]$ ; ad esse è associato come errore la deviazione standard. L'errore associato a  $\Delta v_{plug}$  è ottenuto per propagazione sugli errori di  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$ . In questo caso  $\Delta v_{plug} \sim 10\%$ . Possiamo valutare questo gap come trascurabile.

## § 3.2. V-Grooves

### § 3.2.1. Effetto della frazione di volume

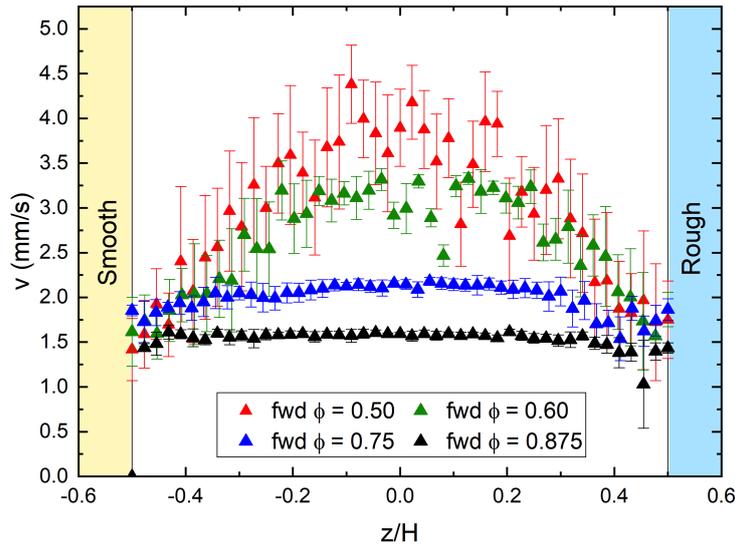
Emulsioni di diverse frazioni di volume,  $\phi = 0.50, 0.60, 0.75, 0.875$ , sono state fatte fluire una alla volta in un canale microfluidico V-grooves (descritto nella sezione 2.2). Si è cercata la pressione tale per cui le velocità alle pareti lisce  $v_{smooth}$  fossero entro le barre d'errore le stesse per ogni concentrazione. In figura 3.2 mostriamo i profili di velocità fwd e bwd per ciascuna frazione di volume separatamente.



**Figura 3.2:** Profili di velocità  $v_{flusso}(z)$  fwd e bwd in funzione di  $z/H$  misurati per emulsioni di diverse  $\phi$  che fluiscono a  $\Delta p$  differenti all'interno di un canale microfluidico strutturato con V-grooves.  $\phi$  e  $\Delta p$  sono specificati sotto ciascun grafico.

Per prima cosa osserviamo i diversi andamenti dei profili di flusso, marcati nei profili fwd. Questi vengono riportati per le quattro differenti concentrazioni in figura 3.3, nella quale viene evidenziato il fatto che le velocità di scivolamento alla parete liscia sono, entro gli errori sperimentali, quasi le stesse. Questo fatto è fondamentale per verificare il diverso valore dello yield stress associato a ciascuna frazione di volume, dal momento che stessa  $v_{slip}$  significa stesso shear stress esterno e quindi parità di condizioni. Notiamo che il profilo associato a  $\phi = 0.875$  è quasi inte-

ramente piatto, il che significa che il corrispondente yield stress ha un valore molto alto, vicino (o addirittura superiore) allo shear stress dovuto allo scivolamento con la parete liscia. Il valore dello yield stress diminuisce con il diminuire della frazione di volume, e infatti nei profili di  $\phi = 0.75, 0.60, 0.50$  la regione di plug diminuisce progressivamente, con il conseguente aumento di  $v_{fwd}$ . Il flusso associato a  $\phi = 0.50$  mostra una regione di plug molto limitata, tanto si avvicina ad un profilo di forma parabolica, tipico di un fluido Newtoniano.



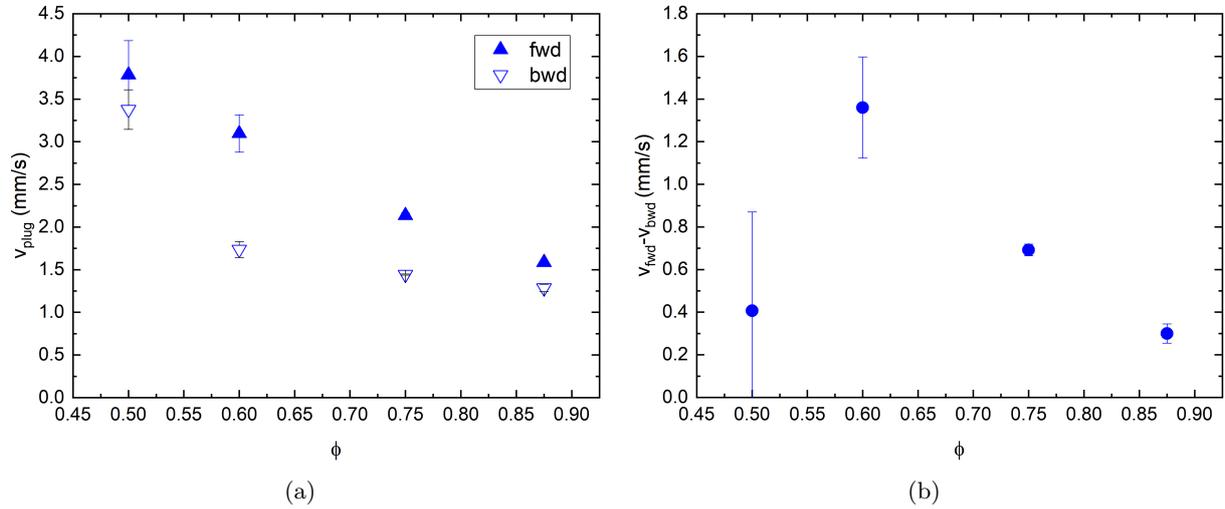
**Figura 3.3:** Profili di velocità  $v_{flusso}(z)$  fwd riportati dalla figura 3.2.

Concentriamoci ora sui profili fwd e bwd per ciascuna frazione di volume, osservando in figura 3.2 come la variazione di  $\phi$  porti a comportamenti diversi per quanto riguarda  $v_{slip}$ .

Per  $\phi = 0.50$  la velocità di scivolamento alle pareti è uguale per fwd e bwd. Nella parte destra del profilo notiamo un andamento leggermente differente rispetto a quello della metà sinistra e maggiore confusione: ciò è dovuto al fatto che l'emulsione risente dell'effetto delle scanalature vicino alla parete ruvida; tuttavia  $v_{smooth}$  e  $v_{rough}$  coincidono entro le barre d'errore. Anche in  $\phi = 0.60$   $v_{slip}$  è uguale alle due pareti, ma ha valori differenti per fwd e bwd: si delinea qui una prima caratteristica dovuta all'asimmetria delle rugosità. Pure per questa concentrazione il disturbo apportato dalle scanalature è minimo. Per quanto riguarda  $\phi = 0.75$  e  $\phi = 0.875$ , invece, le fluttuazioni di velocità vicino alla parete dovute alle V-grooves sono accentuate, tanto che risulta difficile avere una stima di  $v_{rough}$ ; evidenziamo tuttavia il fatto che  $v_{rough}$  risulterebbe minore di  $v_{smooth}$ . Osserviamo anche in queste due concentrazioni una differenza tra la velocità di scivolamento per fwd e bwd.

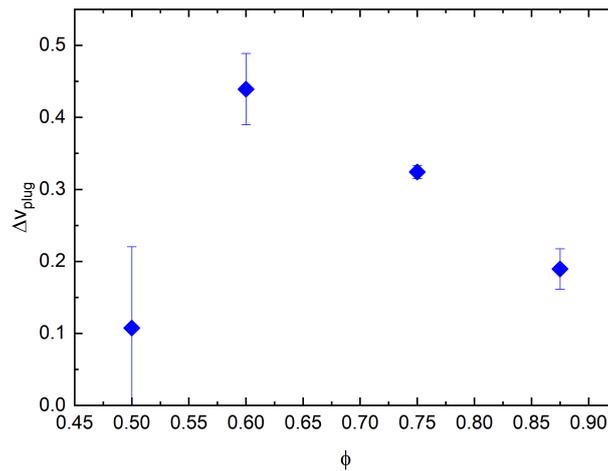
Analizziamo di seguito nel dettaglio come la variazione di  $\phi$  porti a diversi valori di  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$  (calcolati con i loro errori come descritto nella sezione 3.1, ma considerando per fare la media sui punti sperimentali delle regioni più o meno larghe di  $[-0.1, 0.1]$  a seconda dell'ampiezza della regione di plug).

In figura 3.4(a) notiamo in modo chiaro il fatto che  $v_{fwd}$  diminuisce con l'aumentare di  $\phi$ , come già visto in figura 3.3. Lo stesso vale per  $v_{bwd}$ , ma la quantità  $v_{fwd} - v_{bwd}$  non rimane costante al variare di  $\phi$ , come evidenziato in figura 3.4(b) (gli errori qui riportati sono stati ricavati per propagazione sugli errori di  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$ ).



**Figura 3.4:** In figura (a)  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$  in funzione di  $\phi$ , in (b)  $v_{fwd} - v_{bwd}$  in funzione di  $\phi$ , riferiti ai profili in figura 3.2

Anche tenendo in considerazione le barre d'errore, nella zona compresa tra  $\phi = 0.50$  e  $\phi = 0.60$   $v_{fwd} - v_{bwd}$  aumenta, mentre nella zona compresa tra  $\phi = 0.60$  e  $\phi = 0.875$  diminuisce. Per quantificare e valutare meglio il peso del gap tra  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$  teniamo conto delle diverse  $v_{fwd}$  calcolando i  $\Delta v_{plug}$  come spiegato nell'equazione 3.1; li riportiamo in funzione di  $\phi$  in figura 3.5.

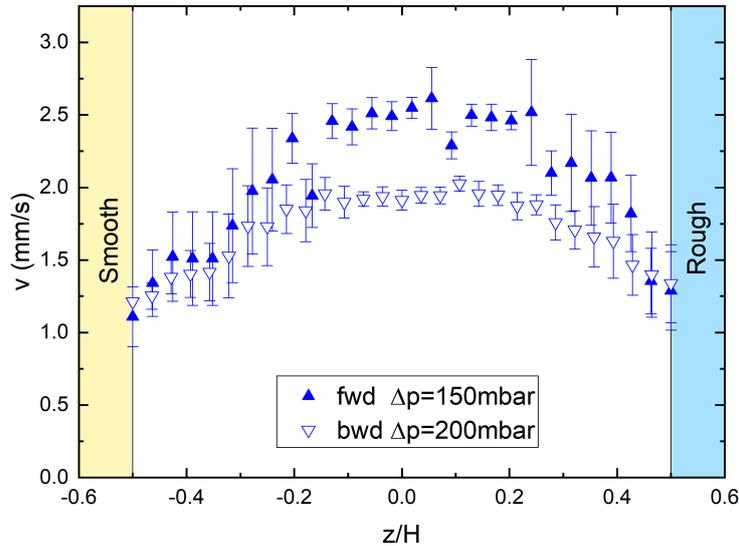


**Figura 3.5:**  $\Delta v_{plug}$  in funzione di  $\phi$ , riferiti ai profili in figura 3.2

Osserviamo il  $\Delta v_{plug}$  corrispondente al punto  $\phi = 0.50$ : se l'errore ad esso associato fosse minore, potremmo affermare quasi con certezza che  $\Delta v_{plug} \sim 10\%$  e considerarlo trascurabile. Sappiamo però che la barra d'errore grande è dovuta agli errori grandi associati a  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$ ,

a loro volta imputabili alla modalità con cui vengono raccolte le misure (si veda la sezione 3.3 per una spiegazione più esauriente); se si riuscisse a correggere la modalità di misura, l'errore risulterebbe minore. Consideriamo quindi per questo motivo il  $\Delta v_{plug}$  corrispondente al punto  $\phi = 0.50$  trascurabile. Non possiamo invece ritenere trascurabili i gap associati alle frazioni di volume maggiori (in ordine  $\sim 45\%$ ,  $\sim 30\%$ ,  $\sim 20\%$ ), ma evidenziamo il fatto che il  $\Delta v_{plug}$  di  $\phi = 0.875$  è molto basso. Il fatto che  $\Delta v_{plug}$  per  $\phi \geq 0.60$  sia non trascurabile è una diretta conseguenza dell'asimmetria delle scanalature, che hanno effetti differenti nel flusso per direzioni opposte (si veda la sezione 3.3).

Notiamo che le tre frazioni di volume alle quali è associato un  $\Delta v_{slip}$  non trascurabile ( $\phi = 0.60, 0.75, 0.875$ ) hanno in comune il fatto che le velocità  $v_{slip}$  non sono uguali per fwd e bwd, mentre per  $\phi = 0.50$ , a cui è invece associato un  $\Delta v_{plug}$  pressochè nullo,  $v_{slip}$  è uguale per fwd e bwd (si vedano le considerazioni su  $v_{slip}$  fatte precedentemente). Per capire quindi se il  $\Delta v_{plug}$  non nullo sia imputabile o meno alla diversa  $v_{slip}$  per fwd e bwd, si sono prese ulteriori misure con l'emulsione  $\phi = 0.60$ , cercando le  $\Delta p$  tali per cui  $v_{slip}$  per fwd e bwd fossero entro gli errori uguali sia tra loro sia a quelle del profilo raccolto a  $\phi = 0.50$  mostrato in figura 3.2(a). Ci troviamo quindi in una situazione di parità di condizioni tra  $\phi = 0.50$  e  $\phi = 0.60$ . In figura 3.6 sono riportati i flussi trovati applicando per i profili fwd e bwd una  $\Delta p$  rispettivamente di 150 mbar e 200 mbar.



**Figura 3.6:** Profilo di velocità  $v_{flusso}(z)$  fwd ( $\Delta p = 150$  mbar) e bwd ( $\Delta p = 200$  mbar) in funzione di  $z/H$  misurato per un'emulsione  $\phi = 0.60$  che fluisce all'interno di un canale microfluidico strutturato con V-grooves.

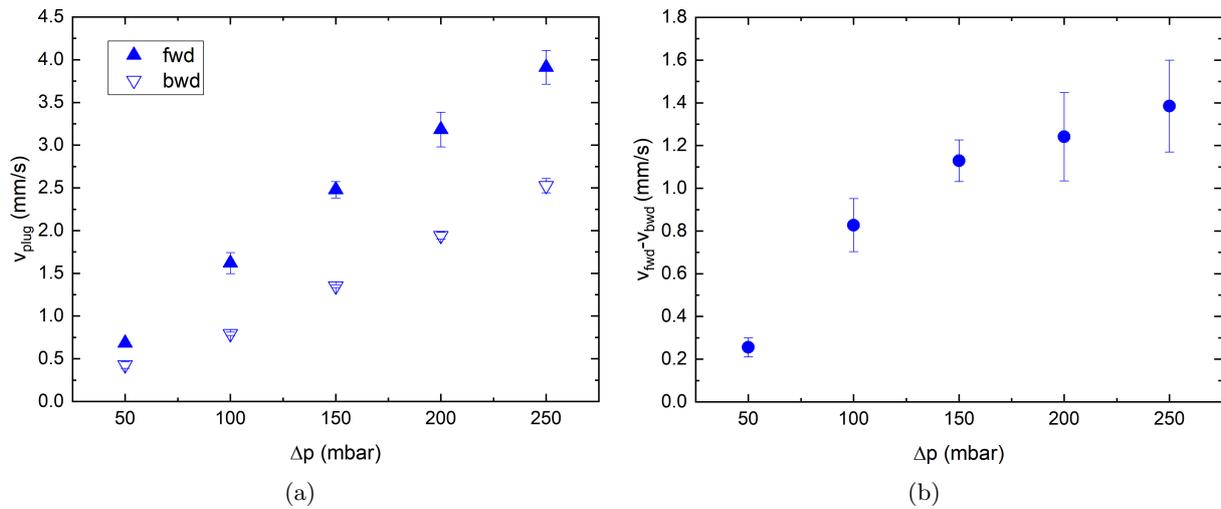
Calcoliamo quindi  $\Delta v_{plug}$  in questa situazione: troviamo che esso vale  $\sim 20\%$ , valore non trascurabile.

Il gap tra le velocità di plug di fwd e bwd non è perciò diretta conseguenza delle differenti velocità di scivolamento alle pareti di fwd e bwd.

### § 3.2.2. Effetto della pressione

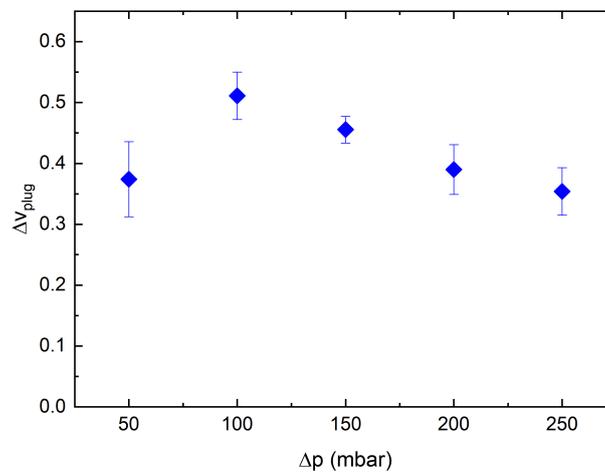
Si è fatta fluire emulsione di frazione di volume  $\phi = 0.60$  in un canale microfluidico V-grooves per studiare come variano  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$  all'aumentare di  $\Delta p$ , con  $\Delta p = 50, 100, 150, 200, 250$  mbar.

Osserviamo in figura 3.7(a) come all'aumentare di  $\Delta p$   $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$  crescano. Come sottolineato in figura 3.7(b), il gap tra  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$  cresce in modo consistente tra  $\Delta p = 50$  mbar e  $\Delta p = 100$  mbar, per poi diminuire a pressioni maggiori la propria crescita assestandosi quasi ad un valore costante.  $v_{fwd}$ ,  $v_{bwd}$  e  $v_{fwd} - v_{bwd}$  sono stati calcolati con i loro errori similmente a quanto fatto nella sezione 3.2.1.



**Figura 3.7:** In figura (a)  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$  in funzione di  $\Delta p$ , in (b)  $v_{fwd} - v_{bwd}$  in funzione di  $\Delta p$ , riferiti a profili di velocità  $v_{flusso}(z)$  fwd e bwd misurati con emulsione di  $\phi = 0.60$  che fluisce a  $\Delta p = 50, 100, 150, 200, 250$  mbar all'interno di un canale microfluidico strutturato con V-grooves.

Valutiamo il peso del gap tra  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$  calcolando i  $\Delta v_{plug}$  (come spiegato nell'equazione 3.1), riportati in figura 3.8 in funzione di  $\Delta p$ .



**Figura 3.8:**  $\Delta v_{plug}$  in funzione di  $\Delta p$ , riferiti ai  $v_{fwd}$  e  $v_{bwd}$  in figura 3.7

Nel nostro grafico  $\Delta v_{plug}$  assume in  $\Delta p = 50$  mbar un valore del  $\sim 35\%$ , cresce a  $\Delta p = 100$  mbar al  $\sim 50\%$  per poi diminuire fino ad avere a  $\Delta p = 250$  mbar nuovamente il valore del  $\sim 35\%$ . Si suppone quindi che, facendo una scansione con salti di pressione minori di 50 mbar, si trovi che  $\Delta v_{plug}$  assume il valore massimo attorno a  $\Delta p = 100$  mbar. Per nessuna delle pressioni studiate  $\Delta v_{plug}$  si può ritenere trascurabile.

### § 3.3. Discussione

Discutiamo di seguito alcuni degli effetti osservati nelle sezioni precedenti:

**Effetto della frazione di volume** Nella sezione 3.2.1 il  $\Delta v_{plug}$  associato alla frazione di volume  $\phi = 0.50$  è risultato nullo, valore concorde con il fatto che emulsioni molto diluite si comportano come un fluido Newtoniano, il quale non risente dell'effetto delle scanalature.

Si è trovato poi che, tra le frazioni di volume analizzate,  $\phi = 0.60$  è quella a cui è associato il  $\Delta v_{plug}$  maggiore, quindi questa concentrazione ha caratteristiche fortemente non-Newtoniane. Facciamo per questo motivo l'ipotesi che  $\phi_{RCP} = 0.64$  non sia il valore di riferimento che segna l'inizio del comportamento reologico non-Newtoniano pronunciato. Non possiamo escludere tuttavia l'ipotesi che  $\phi_{RCP} = 0.64$  sia la frazione di volume oltre la quale si riscontra una differenza tra la velocità alla parete liscia  $v_{smooth}$  e quella alla parete ruvida  $v_{rough}$ , poichè questa è una differenza osservata passando da  $\phi = 0.60$  a  $\phi = 0.75$ . Una proposta per il futuro potrebbe essere quindi quella di cercare la frazione di volume  $0.50 < \phi < 0.60$  per la quale  $\Delta v_{plug}$  comincia ad assumere un valore non trascurabile, e allo stesso modo cercare  $0.60 < \phi < 0.75$  per la quale si inizia ad osservare un diverso valore per  $v_{smooth}$  e  $v_{rough}$ .

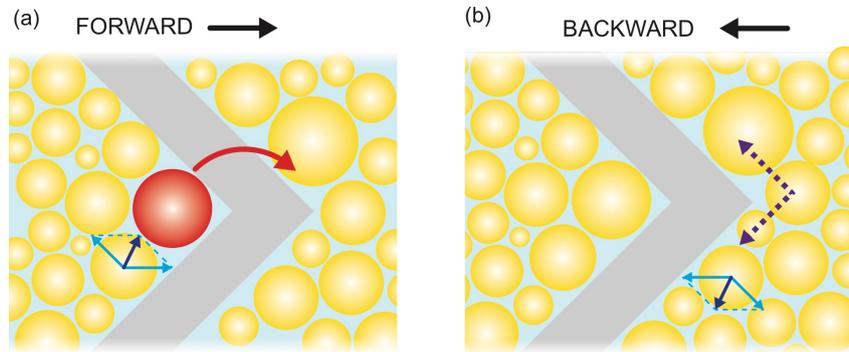
Abbiamo trovato poi che, oltre a  $\phi = 0.60$ ,  $\Delta v_{plug}$  diminuisce se aumenta la concentrazione. Ipotizziamo questo fatto conseguenza dell'aumento dello yield stress, poichè, se lo yield stress aumenta, il comportamento dell'emulsione si avvicina progressivamente a quello di un solido elastico, che non risente delle scanalature.

**Effetto della pressione** Nella sezione 3.2.2 si è trovato che, per un'emulsione di frazione di volume  $\phi = 0.60$ ,  $v_{plug}$  aumenta progressivamente con l'aumentare di  $\Delta p$ , come ci si aspetta, poichè ad una pressione maggiore è associato uno stress alle pareti più grande, che induce più riordinamenti plastici tra le gocce, perciò il flusso risulta più fluidizzato e quindi più veloce.

Inoltre, si è osservato che  $\Delta v_{plug}$  aumenta nel passaggio da  $\Delta p = 50$  mbar a  $\Delta p = 100$  mbar. Esso diminuisce invece per pressioni maggiori di 100 mbar, e ciò è giustificabile con il fatto che, ad alte pressioni, lo stress indotto dalle pareti è così alto che il flusso risulta tanto fluidizzato (e quindi simile a quello di un fluido Newtoniano) che l'effetto delle V-Grooves passa in secondo piano.

**Effetto delle V-grooves** Nella sezione 3.2.1 abbiamo notato come l'asimmetria delle V-Grooves abbia come effetto un  $\Delta v_{plug}$  non trascurabile e una diversa  $v_{slip}$  per fwd e bwd (e infatti tali effetti non sono stati riscontrati nella sezione 3.1, nella quale si è studiato il flusso in un canale straight-grooves con velocità alle pareti simili a quelle studiate nella sezione 3.2.1).

Per capire come il verso delle V-grooves possa influenzare il flusso di un'emulsione concentrata e quindi creare una differenza tra profili fwd e bwd, andiamo ad analizzare come le gocce d'olio si comportano quando interagiscono con la parete strutturata vicino al centro delle scanalature ([3]). In figura 3.9 confrontiamo le forze che agiscono sulla singola goccia quando questa si muove in direzione fwd con quelle che agiscono invece in direzione bwd:



**Figura 3.9:** Schematizzazione delle forze agenti sulla singola goccia di un'emulsione concentrata che scorre in un canale microfluidico V-grooves quando essa interagisce con le scanalature. In figura (a) le gocce d'olio scorrono al centro delle scanalature in direzione fwd, in figura (b) in direzione bwd. Figura presa da [3].

Quando una goccia che si muove in direzione fwd vicino al centro delle V-grooves cade nel gap tra 2 scanalature, invece di oltrepassare la scanalatura che gli è davanti, scorre lungo la parete di questa, spinta dalle altre gocce. Sulla goccia agiscono 2 forze: una è data dal gradiente di pressione e ha stesso verso e direzione del flusso, mentre l'altra è data dalla forza normale della scanalatura, che è perpendicolare a questa. La forza risultante (in blu in figura 3.9(a)) tende a spingere la goccia lungo la parete della scanalatura verso il centro del canale. Quando essa raggiunge il centro delle V-grooves salta oltre la scanalatura, spinta dalle altre gocce provenienti dal fianco e da dietro, e può favorire un riordinamento plastico tra le gocce. Al centro il tasso di riordinamenti tra le gocce aumenta rispetto a quello che osserviamo al centro di un canale con straight grooves, poichè nel caso delle V-grooves le gocce si avvicinano dai lati favorendo maggiormente i riordinamenti al centro. Un tasso più alto di riordinamenti comporta una maggiore fluidizzazione dell'emulsione, la quale induce un maggiore  $v_{plug}$  e una differenza più pronunciata tra  $v_{smooth}$  e  $v_{rough}$ .

Nel caso della direzione bwd, invece, la forza risultante spinge la goccia dal centro verso i lati (si veda 3.9(b)), sfavorendo i riordinamenti al centro. La diminuzione del tasso di riordinamenti comporta una minore fluidizzazione e quindi  $v_{plug}$  minore e una differenza meno accentuata tra  $v_{smooth}$  e  $v_{rough}$ .

Discutiamo ora il motivo per cui a velocità di plug elevate siano associate delle barre d'errore maggiori rispetto a quelle date a velocità minori.

Si prendano come esempio gli errori di  $v_{fwd}$  nel grafico 3.4(a); osserviamo i corrispondenti profili

di velocità in figura 3.2. L'errore associato a  $v_{plug}$  è la deviazione standard, che risulta maggiore per  $v_{fwd}$  di  $\phi = 0.50$  e  $\phi = 0.60$  rispetto a  $v_{fwd}$  di  $\phi = 0.75$  e  $\phi = 0.875$  a causa delle maggiori fluttuazioni di velocità nella regione di plug osservate nelle prime due concentrazioni. Il motivo delle maggiori fluttuazioni di velocità nel plug è imputabile alla modalità con cui vengono raccolti i profili:

Quando facciamo una misura scansioniamo il canale lungo tutta la sua altezza studiando piani di  $z$  crescente. Tra i traccianti che riesco ad individuare in ciascun piano a volte sono presenti anche aloni di luce di traccianti molto luminosi (più precisamente loro agglomerati) che appartengono a piani inferiori o superiori e che si muovono generalmente ad una velocità diversa rispetto ai traccianti che effettivamente appartengono a quel piano. Nel momento in cui analizziamo i piani appartenenti alla regione di plug di  $\phi = 0.50$  e  $\phi = 0.60$  non ci è possibile, dove sono presenti, escludere gli aloni di luce dei traccianti molto luminosi che viaggiano in piani molto superiori o inferiori a velocità molto più basse (data la grande differenza tra  $v_{fwd}$  e  $v_{slip}$ ), i quali abbassano il valore della velocità del singolo piano  $v_{flusso}(z)$ . Ciò succede in misura minore per  $\phi = 0.75$  e  $\phi = 0.875$ , perchè c'è una differenza così piccola tra  $v_{fwd}$  e  $v_{slip}$  che i traccianti appartenenti a tutti i piani si muovono quasi alla stessa velocità. Lo stesso ragionamento si applica a  $v_{bwd}$ , ma con effetti minori poichè le velocità sono più basse. Il risultato è che nella regione di plug ci saranno dei piani con velocità  $v_{flusso}(z)$  molto minori e quindi fluttuazioni di velocità più ampie. Consideriamo tuttavia questi errori sistematici influire in modo trascurabile sui risultati ottenuti di  $\Delta v_{plug}$ .

Le stesse considerazioni valgono per gli errori associati a  $v_{plug}$  nel grafico 3.7(a).

Ci si spiega anche perchè nello stesso profilo di velocità le barre d'errore associate alle velocità dei singoli piani  $v_{flusso}(z)$  nella regione di plug sono minori rispetto a quelle dei punti nei piani sotto o sopra questa zona:

La differenza di velocità dei traccianti di due piani contigui nella regione di plug è pressochè nulla, mentre questa è abbondantemente differente per piani contigui non appartenenti alla zona di plug. Quando analizziamo le tracce che appartengono al singolo piano troviamo degli aloni di luce di traccianti provenienti da piani immediatamente superiori e inferiori. Questo fatto ha come conseguenza per i piani non appartenenti alla regione di plug un aumento delle fluttuazioni delle velocità delle singole tracce  $v_{traccia}$  del piano e quindi un errore associato a  $v_{flusso}(z)$  molto grande, mentre l'effetto è meno visibile per i piani che appartengono alla zona di plug.

# CONCLUSIONI

---

In questa tesi si è studiato il flusso di emulsioni all'interno di canali microfluidici strutturati. Le scanalature influenzano il flusso poichè favoriscono la fluidizzazione dell'emulsione. Ci si è concentrati principalmente su scanalature della tipologia V-Grooves (cioè con un motivo a spina di pesce) e si è verificato come queste, a seconda del verso di percorrenza dell'emulsione, portino a profili di velocità all'interno del canale differenti: velocità maggiori se il flusso è concorde alle frecce delle V-grooves, minori se discorde.

Si è studiato come emulsioni di diverse frazioni di volume mostrino profili diversi anche qualitativamente: emulsioni con concentrazioni ben inferiori a quella del jamming point (frazione di volume oltre la quale le gocce d'olio cominciano a deformarsi per il contatto con le altre gocce) si comportano quasi come fluidi Newtoniani mostrando profili di velocità parabolici, mentre emulsioni molto concentrate hanno comportamenti che si avvicinano a quelli di un solido elastico e mostrano profili di velocità quasi piatti. Si è visto in particolare che l'effetto delle V-grooves è massimo per concentrazioni poco inferiori a quella di jamming point.

Si è studiato poi come il gap di velocità tra i due profili, quello concorde al verso delle frecce e quello discorde, tenda ad annullarsi all'aumentare della pressione applicata al flusso di emulsione, poichè un aumento della velocità alla parete del canale porta ad una maggiore fluidizzazione e quindi ad un comportamento più simile a quello di un fluido Newtoniano, il quale non risente dell'effetto delle scanalature.



# BIBLIOGRAFIA

---

- [1] P. K. Kundu, I. M. Cohen, D. R. Dowling, and G. Tryggvason, *Fluid mechanics*. Elsevier, 2012.
- [2] R. Chhabra, *Bubbles, Drops, and Particles in Non-Newtonian Fluids*. CRC Press, jul 2006.
- [3] D. Filippi, *Local fluidization of concentrated emulsion in microfluidic channels textured at the droplet scale*. PhD thesis, Università degli studi di Padova, 2018.
- [4] D. Bonn, P. Coussot, H. T. Huynh, F. Bertrand, and G. Debrégeas, “Rheology of soft glassy materials,” *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 59, pp. 786–792, sep 2002.
- [5] T. Mason, J. Bibette, and D. Weitz, “Yielding and Flow of Monodisperse Emulsions,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 179, pp. 439–448, may 1996.
- [6] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, and J. Bibette, *Emulsion science : basic principles*. Springer, 2007.
- [7] M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*. Wiley, 2012.
- [8] T. G. Mason, J. Bibette, and D. A. Weitz, “Elasticity of Compressed Emulsions,” *Physical Review Letters*, vol. 75, pp. 2051–2054, sep 1995.
- [9] T. Mason, “New fundamental concepts in emulsion rheology,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 4, pp. 231–238, jun 1999.
- [10] H. Princen, “Rheology of foams and highly concentrated emulsions: I. Elastic properties and yield stress of a cylindrical model system,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 91, pp. 160–175, jan 1983.
- [11] G. K. G. K. Batchelor, *An introduction to fluid dynamics*. Cambridge University Press, 1999.
- [12] C. Neto, V. Craig, and D. Williams, “Evidence of shear-dependent boundary slip in newtonian liquids,” *The European Physical Journal E*, vol. 12, pp. 71–74, nov 2003.
- [13] L. Bécu, P. Grondin, A. Colin, and S. Manneville, “How does a concentrated emulsion flow?: Yielding, local rheology, and wall slip,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 263, pp. 146–152, aug 2005.
- [14] F. Nalin, *Fluidization of concentrated emulsions in herringbones decorated microfluidic channels*. PhD thesis, Università degli studi di Padova, 2018.

- [15] J.-Y. Tinevez, N. Perry, J. Schindelin, G. M. Hoopes, G. D. Reynolds, E. Laplantine, S. Y. Bednarek, S. L. Shorte, and K. W. Eliceiri, “TrackMate: An open and extensible platform for single-particle tracking,” *Methods*, vol. 115, pp. 80–90, feb 2017.
- [16] L. Derzsi, D. Filippi, M. Lulli, G. Mistura, M. Bernaschi, P. Garstecki, M. Sbragaglia, and M. Pierno, “Wall fluidization in two acts: From stiff to soft roughness,” *Soft Matter*, vol. 14, no. 7, pp. 1088–1093, 2018.
- [17] L. Derzsi, D. Filippi, G. Mistura, M. Pierno, M. Lulli, M. Sbragaglia, M. Bernaschi, and P. Garstecki, “Fluidization and wall slip of soft glassy materials by controlled surface roughness,” *Physical Review E*, vol. 95, may 2017.