



**UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA**

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”  
Corso di Laurea Triennale in Fisica**

## **Studio della dinamica di trasporto di gocce in canali microfluidici**

Relatore: Prof. Giampaolo Mistura

Laureando: Luca Zago  
Matricola: 1097568

Anno accademico 2016-2017

*Thy firmness makes my circle just*

– JOHN DONNE

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>ii</b>
<b>1 Dinamica delle gocce</b>	<b>1</b>
1.1 Generazione di gocce . . . . .	1
1.2 Analisi del problema . . . . .	3
1.3 Problema di Bretherton . . . . .	7
1.4 Dinamica in presenza di surfattanti . . . . .	10
<b>2 Apparato sperimentale</b>	<b>13</b>
2.1 Apparato e procedura sperimentale . . . . .	13
2.2 Misure preliminari e di calibrazione . . . . .	17
<b>3 Risultati sperimentali</b>	<b>21</b>
3.1 Andamenti qualitativi . . . . .	21
3.2 Confronto quantitativo . . . . .	27
<b>Conclusioni e prospettive future</b>	<b>30</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>32</b>

# Introduzione

Solo recentemente, dall'inizio degli anni duemila, la comunità scientifica si è resa conto delle enormi potenzialità che i sistemi di gocce presentano, offrendo un attraente compromesso tra velocità delle reazioni e numero di condizioni necessarie per il loro controllo: da allora, la disciplina atta a studiare il comportamento di questi piccoli volumi (variabili dai femtolitri ai microlitri), la microfluidica, ha vissuto un periodo di grande effervescenza e sviluppo.

Numerosi sono i vantaggi che i sistemi microfluidici a gocce permettono di ottenere [1]: incapsulamento delle reazioni chimiche in piccoli volumi, buon controllo di *mixing* e dispersione dei soluti all'interno della goccia, gran numero di gradi di libertà manipolabili (ad es. campi elettrici e magnetici, temperatura, interazioni interfacciali), riduzione della dimensione e sensibilità degli apparati di misura; tali caratteristiche sono difficilmente realizzabili con le tecniche fluidiche monofasiche classiche. Uno dei maggiori successi in questo campo è stata la creazione dei cosiddetti *Lab-on-a-Chip*, piccoli circuiti microfluidici che mirano a sostituire gli attuali grandi apparati di diagnostica chimica e biologica (a titolo di esempio, sono già in commercio chip di questo tipo per la misura del pH e del glucosio di una soluzione [2, 3]).

In questi dispositivi, le gocce disperse in un fluido immiscibile tendono a occupare il centro del canale e a non bagnare le pareti, perchè circondate da un strato di liquido portatore, detto *film di lubrificazione*. La stima dello spessore di questo film di rivestimento, detto anche *problema di Bretherton* (dal nome dell'autore che per primo ne ha dato un modello teorico nel 1961) è uno dei problemi classici della microfluidica, e nonostante l'apparente semplicità, nasconde numerose difficoltà matematiche e sperimentali che non hanno permesso ai fisici, a più di cinquant'anni di distanza, di trovare un modello condiviso e aderente ai dati sperimentali. D'altronde, gocce o bolle sono associate inevitabilmente a comportamenti non lineari, presentando quindi caratteristiche dinamiche "a soglia" e forti instabilità, anche per piccole variazioni, oltre a fenomeni di singolarità quali coalescenza e separazione di

gocce.

Sistemi di gocce in flussi anulari come quelli descritti da Bretherton sono comuni in natura, come ad esempio il moto attraverso le rocce di gocce di petrolio in acqua all'interno dei serbatoi naturali; numerose sono anche le applicazioni tecnologiche, dal recupero di oli in acqua attraverso materiali porosi, allo smaltimento di rifiuti pericolosi, all'amplificazione di tracce di DNA o RNA (qPCR). Il problema di Bretherton rappresenta in generale un modello idealizzato di tutti i sistemi in cui siano presenti emulsioni o fluidi bifasici [4].

Sviluppi recenti hanno inoltre evidenziato come un buon controllo sulla produzione di gocce possa essere ottenuto grazie all'aggiunta di surfattanti, che, posizionandosi sull'interfaccia tra i due fluidi, la stabilizzano. Questi composti sono ormai presenti in quasi tutti i kit microfluidici in commercio e tuttora oggetto di studio e ricerca nella microfluidica applicata.

Il presente elaborato di tesi presenta uno studio preliminare sulla velocità di gocce in canali microfluidici, strettamente connesso col problema di Bretherton. I dati, che costituiscono la parte principe e sostanziale della tesi, sono stati raccolti presso il Laboratorio di Fisica delle Superfici e delle Interfacce (LafSI) del Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Padova, con un apparato costruito dal dott. Davide Ferraro.

L'elaborato di tesi è così organizzato:

Nel primo capitolo si descrivono le tecniche più diffuse di produzione di gocce e la loro dinamica all'interno di capillari circolari di dimensioni micrometriche, con particolare attenzione ai parametri che più influenzano il sistema; si illustra quindi il collegamento tra lo spessore del film di lubrificazione e la velocità delle gocce all'interno del canale, fornendo una panoramica del problema dalle teorie classiche a quelle più recenti e confrontando anche i modelli con i dati sperimentali. Si illustra infine cosa è un surfattante e come influenza la dinamica del sistema.

Nel secondo capitolo si illustra l'apparato sperimentale e il protocollo di acquisizione dati; si descrivono le soluzioni usate e le misure preliminari per una precisa calibrazione dell'apparato.

Nel terzo capitolo quindi si presentano i risultati ottenuti dalle misure effettuate, prima con le soluzioni acquose "pulite", contenenti in diversa concentrazione glicerolo ed etanolo, poi con soluzioni contenenti surfattanti in varia concentrazione; si tracciano prima delle considerazioni qualitative sugli andamenti dei dati, poi si procede a formulare alcune considerazioni più quantitative sulla scorta dei risultati della letteratura, con cui si effettua

continuo confronto.

Nelle conclusioni infine si tracciano alcune considerazioni riassuntive di questo studio, delineando alcune prospettive future per un ulteriore sviluppo della linea di ricerca.

# Capitolo 1

## Dinamica delle gocce

I sistemi microfluidici discreti sono una delle linee di ricerca più studiata in microfluidica applicata a causa delle loro enormi potenzialità, non solo in ambito biomedico, ma anche farmaceutico e alimentare. Si descrivono perciò, senza pretesa di completezza, le più diffuse tecniche di generazione di gocce nella prima sezione di questo capitolo. Successivamente, si formalizza la notazione matematica che verrà usata durante il prosieguo dell'elaborato e si espongono i principali risultati della letteratura, teorica e sperimentale sulla dinamica delle gocce in un capillare dritto micrometrico. Si esamina quindi il problema di Bretherton [5], tentando un raccordo con l'esperienza sperimentale oggetto dell'elaborato e vengono riportati i risultati ottenuti da misure molto simili a quelle effettuate per la presente esperienza di tesi ottenute dal gruppo di ricerca del professor Garstecki [6] presso la Polish Academy of Sciences di Varsavia; sono infine introdotti i surfattanti, e si esamina come essi alterino la dinamica del sistema in esame rispetto al caso pulito.

### 1.1 Generazione di gocce

Prima di esaminare il problema microfluidico vero e proprio, è opportuno esaminare le varie tecniche di produzione di gocce in maniera riproducibile. Una digressione di questo tipo è fondamentale per capire quanti e quali sono i parametri su cui si ha controllo nel formare una goccia, e in che misura questi parametri possano essere manipolati.

La difficoltà principale nella generazione di gocce è il ridottissimo volume delle stesse, che varia dai femtolitri ai microlitri. L'idea comune alla maggior

parte delle strategie adottate nei chip microfluidici consiste nell'inserire la fase da disperdere in un capillare e unirla a quella continua attraverso una giunzione: una opportuna manipolazione del regime del flusso e della geometria della giunzione promuove instabilità interfacciali nel fluido da disperdere fino allo *snap-off* di gocce. Le tecniche più diffuse sono di tre tipi, che si differenziano per la geometria della giunzione: *co-flow*, *flow-focusing*, *T-junction* [7].

Nel dispositivo di tipo *co-flow* (figura 1(a)), le due fasi flussano parallelamente in due capillari coassiali inseriti uno dentro l'altro (tipicamente rotondo quello interno, quadrato o rettangolare quello esterno). La fase dispersa si ricongiunge con la fase continua formando gocce all'uscita del capillare, secondo una dinamica regolata principalmente dall'instabilità di Rayleigh-Plateau.

Nel dispositivo di tipo *flow-focusing* (figura 1(b)), la fase dispersa viaggia in un capillare in direzione perpendicolare a due flussi opposti di fase continua. Alla giunzione, la particolare geometria provoca una strozzatura nel flusso della fase dispersa, e una conseguente produzione di gocce.

Nella geometria *T-junction* (figura 1(c)), la dinamica è molto simile a quella del dispositivo *flow-focusing*, dove però invece di avere due flussi di fase continua opposti, se ne ha solo uno; dall'altro lato è presente una parete, da cui il nome.

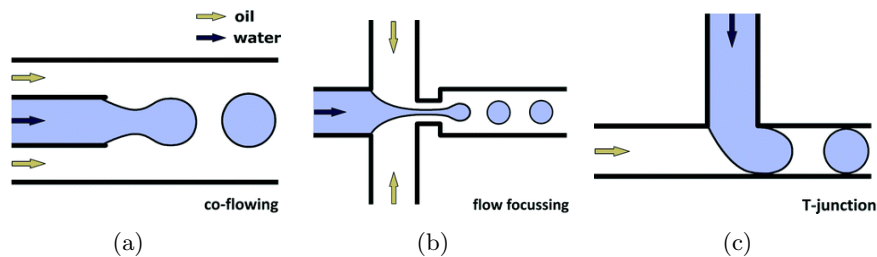


Figura 1: Le tre tecniche di produzione di gocce.

Tecniche di *droplet-on-demand*, ossia di controllo attivo della produzione di gocce, si basano soprattutto sull'utilizzo di micro riscaldatori e tecnologie laser per indurre instabilità nel flusso e quindi stress all'interno del liquido. Sono tuttora oggetto di studio tecniche di controllo attivo che permettano di ottenere solo una goccia in maniera ben riproducibile.

Una tecnica che permette invece di ottenere gocce singole con moderata riproducibilità è il *pipetting*, ossia la suzione di liquido attraverso pompe a siringa di alta precisione; tale tecnica presenta inoltre il vantaggio di



mantenere uniformi le caratteristiche fisiche del liquido stesso (viscosità, tensione superficiale).

## 1.2 Analisi del problema

Si consideri un capillare di forma circolare disposto orizzontalmente di diametro interno  $w = 2R$  e lunghezza  $l$  (molto grande, al limite infinita). Esso è riempito totalmente da un fluido (nel prosieguo, si useranno indifferentemente i termini *olio* o *fase continua*, tutte le grandezze riferite a esso presenteranno il pedice  $c$  appresso) di viscosità  $\mu_c$  e densità  $\rho_c$  in moto a flusso costante  $Q$ . Il flusso è indotto da una differenza di pressione costante ai capi del capillare  $\Delta P$ , che si suppone non troppo intensa, di modo che il *numero di Reynolds* sia basso e il regime di *creeping motion*. Il flusso ha andamento simil-Poiseuille e si può definire una velocità media  $U$  del flusso tale che

$$Q = \pi R^2 U, \quad (1)$$

che, tramite le formule di Poiseuille, può essere associata a

$$U = \frac{R^2 \Delta P}{8\mu_c}. \quad (2)$$

Si consideri ora una goccia di un fluido immiscibile con quello della fase continua (definita anche *fase dispersa*) dentro il capillare, immersa nella fase continua. La goccia ha densità  $\rho_d$  e viscosità  $\mu_d$  e volume maggiore di  $\frac{4}{3}\pi R^2$ ; essa tende a riempire tutto il capillare e ad allungarsi a forma cilindrica con menischi emisferici separati da una distanza  $L$ . La tensione superficiale statica fra le due fasi è, all'equilibrio,  $\gamma$ .

Immersa nel flusso, la goccia assume velocità costante  $V$ ; data la simmetria assiale del problema, è possibile costruire un sistema di riferimento cilindrico solidale con la goccia, come in figura 2.

In questo sistema di riferimento (che si continuerà a usare nel corso della sezione), la goccia è ferma, mentre il fluido circostante si muove di velocità media costante  $V - U$ ; si denotano con  $\Sigma_c$  la superficie del capillare e  $\Sigma$  l'interfaccia tra goccia e fase continua.

Il problema è stato ampiamente trattato, dal punto di vista teorico, in letteratura: i lavori considerati per questo elaborato [8, 9, 10, 11, 12,

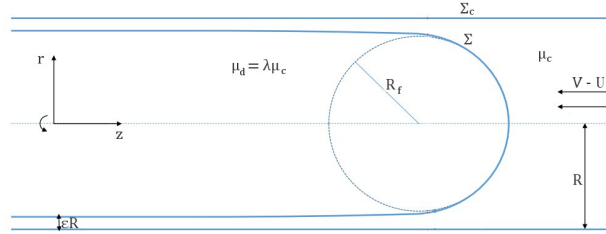


Figura 2: Schema di una goccia in un microcanale. I flussi sono espressi nel sistema di riferimento solidale con la goccia.

13] concordano nel rilevare tre parametri indipendenti fondamentali per la descrizione del sistema:

- il rapporto fra la lunghezza della goccia e il diametro del capillare  $L/w$  o, equivalentemente, il rapporto  $\alpha$  tra il raggio della goccia non deformata e il diametro del capillare (non utilizzato nel presente elaborato di tesi);
- il *numero capillare*  $Ca = \frac{\mu U}{\gamma}$ , che confronta il contributo viscoso con quello interfacciale;
- il rapporto fra le viscosità delle due fasi  $\lambda = \frac{\mu_d}{\mu_c}$ .

Non pare esserci accordo in letteratura su una definizione univoca del numero capillare: alcuni (come Lac *et al.* [9] e Hodges *et al.* [10]) preferiscono usare come scala naturale le grandezze della fase continua ( $\mu_c, U$ ), altri (come Schwartz *et al.* [12]) quelle della fase dispersa ( $\mu_d, V$ ), altri ancora (Tsai *et al.* [13]) una forma ibrida tra le due ( $\mu_c, V$ ). Nel corso della tesi, per ragioni che saranno chiare in seguito, con la dicitura *numero capillare* e il simbolo  $Ca_d$  si intenderà la notazione di Schwartz.

Nel presente elaborato, ci si è concentrati solo sul caso  $L/w > 1$ , ossia di gocce che riempiono completamente il capillare. Per semplicità, si utilizzano i termini di *lunghezza della goccia* per indicare il valore di  $L/w$  e *velocità della goccia* per indicare la *mobilità*  $\beta = \frac{V}{U}$ .

La trattazione matematica del problema poggia su alcune imprescindibili evidenze sperimentali:

- la goccia non bagna il capillare, ma un sottile film di olio largo  $\epsilon R$  (di dimensione variabile da nanometri a qualche micrometro) si interpone

fra la goccia e la parete: la goccia, a grande distanza dai menischi, non ha quindi raggio  $R$  bensì  $R(1 - \epsilon)$  ;

- i fluidi sono reali e newtoniani, e le loro proprietà di viscosità, densità e tensione superficiale sono costanti e uniformi;
- lontano dalla goccia, il flusso risente poco delle non linearità delle equazioni e ritorna ad avere andamento simil Poiseuille.

Risolvendo le equazioni di Stokes accoppiate alle condizioni a contorno desunte dalle osservazioni sperimentali si ottiene il flusso nel capillare attorno alla goccia. La soluzione non può che essere numerica e fortemente dipendente dal rapporto di viscosità; le simulazioni numeriche considerate[9, 10], ottenute tramite metodi integrali e di front-tracking, e i risultati ottenuti tramite tecniche di flow-imaging[1] concordano sull'andamento del flusso attorno alla goccia, rappresentato in figura 3 nel caso  $\lambda \ll 1$ :

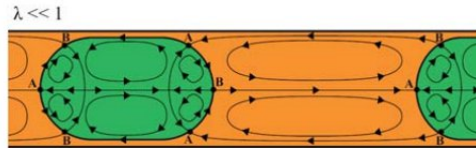


Figura 3: Flusso in una bolla,  $\lambda \rightarrow 0$ .

Ciò che si osserva è il flusso risultante della sovrapposizione di un flusso poiseuilliano e di due flussi circolari controrotanti indotti dalla condizione di immiscibilità: nel sistema di riferimento del laboratorio, le molecole di liquido di velocità maggiore di  $V$  raggiungono le prossimità della goccia e acquisiscono componente radiale all'interfaccia per evitare il miscelamento. Questo si traduce, nel sistema di riferimento della goccia, nella formazione di due zone di ricircolo del flusso e di due punti di stagnazione, oltre ai due punti già indotti sulla punta dei menischi anteriore e posteriore per la simmetria assiale del flusso. Anche all'interno della goccia è presente un flusso, che rimane ovviamente confinato all'interno della goccia stessa: nel limite per  $\lambda \rightarrow 0$ , ci sono dei vortici che permettono il rimescolamento del liquido all'interno della goccia. Nel caso di gocce più viscosi, lo stress alla superficie causa l'ampliamento dei punti di stagnazione a circoli sulla superficie della goccia; le linee di flusso predette sono rappresentate in figura 4.

È previsto dalla teoria e confermato dall'esperimento che la fase dispersa proceda a una velocità costante  $V$  maggiore della velocità media  $U$  all'interno

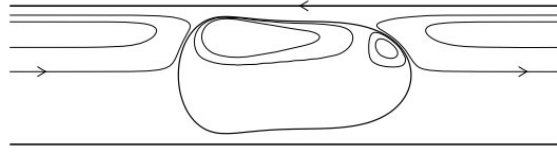


Figura 4: Flusso attorno a una goccia viscosa,  $\lambda \neq 0$ .

del canale. Per una trattazione più ampia del problema, che costituisce l'oggetto dell'elaborato di tesi, si rimanda però alla sezione successiva.

Le osservazioni riassunte finora però non danno conto del reale comportamento del problema se non a un ordine di approssimazione zero. Si sono infatti trascurate possibili deformazioni della goccia che possono essere dovuti a diverse cause: deformazioni del capillare (difetti di fabbricazione, ad esempio pareti non sufficientemente rugose) e la presenza di un flusso esterno portano a deviazioni dalla geometria statica finora considerata proporzionali alla velocità  $U$  del flusso e dal rapporto di viscosità  $\lambda$ . Il principale meccanismo che porta a deformazione è l'aumento delle forze viscosse che inducono *shear stress*: per gocce molto viscosse o velocità importanti (quindi alti numeri capillari) lo stress non è più trascurabile e le deviazioni aumentano. Ancora, le simulazioni numeriche[9, 13] dimostrano come la goccia tenda ad assumere una caratteristica forma allungata, con un aumento della curvatura del menisco anteriore e uno schiacciamento del menisco posteriore, come evidente in figura 5.

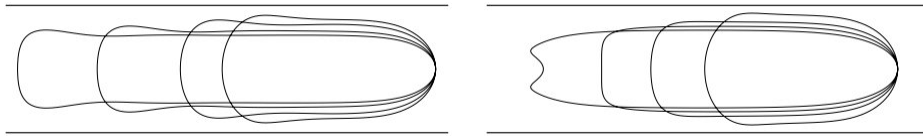


Figura 5: Simulazioni della deformazione di una goccia con  $\alpha = 1.1$  per diversi numeri capillari impostati; a sinistra  $\lambda = 10$  e  $0.05 < Ca < 0.3$ , a destra  $\lambda = 0.1$  e  $0.05 < Ca < 2.35$ .

È quindi indispensabile introdurre una distinzione fra *lunghezza statica* e *dinamica* della goccia: la prima, misurata come distanza menisco-menisco a goccia ferma sarà invariabilmente minore della seconda, definita come distanza menisco-menisco per una goccia in movimento a velocità  $V$ . Nonostante questa differenza, il volume della goccia è sempre conservato a meno di fenomeni di cambiamento di fase, di cui si tratterà compiutamente nella discussione dei dati.

La teoria[9] prevede anche *snap-off* delle gocce o una deformazione periodica della superficie delle gocce ad alti numeri capillari; tali fenomeni però non sono stati osservati durante l'esperienza sperimentale e una indagine ad alti  $Ca$  non rientra negli obiettivi di questo elaborato.

### 1.3 Problema di Bretherton

Il calcolo dello spessore del film di rivestimento attorno alla goccia è fondamentale per una descrizione quantitativa del fenomeno considerato. Molti sono stati gli sforzi in questo campo a partire dal fondamentale lavoro di Bretherton, sia teorici[12, 14, 15], che sperimentali [16, 17, 18, 19] con metodi diretti (ottici) o indiretti (ad es. interferometrici o di misura della conduttività elettrica), ma la bontà e l'aderenza dei dati sperimentali al modello teorico è discussa e controversa[8].

Preliminarmente, si deve distinguere il caso di una *goccia* dispersa in un fluido da quello di una *bolla*: la prima fa riferimento a un sistema con  $\lambda$  finito, anche se piccolo, e quindi a un'invasione della fase continua da parte di un liquido disperso; il secondo fa riferimento invece al caso limite  $\lambda = 0$  o  $\lambda \rightarrow 0$ , tipico delle interfacce liquido-gas. Nella presente esperienza di laboratorio sono stati impiegati soltanto liquidi, per questo si continuerà a usare più propriamente il termine *goccia* piuttosto che *bolla* nel resto dell'elaborato.

Il primo modello di Bretherton fa riferimento al caso di una lunga bolla (al limite, infinita) immersa in un liquido e, usando la teoria della lubrificazione, l'autore ottiene come risultato una legge di potenza per lo spessore del film di rivestimento, moltiplicato per un fattore numerico costante:

$$\epsilon = 1.34Ca^{\frac{2}{3}} \text{ per } Ca \rightarrow 0 \quad (3)$$

Il modello teorico fu testato dallo stesso Bretherton, che trovò sostanziale accordo dei dati sperimentali con il suo modello, a meno di una deviazione per  $Ca < 10^{-4}$ , in cui la curva, invece di tendere a 0, raggiungeva un valore di plateau. Fu postulato (e in seguito provato matematicamente da Hodges *et al.*[10]) che il modello di Bretherton potesse valere anche nel caso  $\lambda \neq 0$ , ma nessun dato sperimentale fu portato a sostegno di questa tesi.

Il modello è rimasto più o meno invariato, a meno di correzioni successive ad alti o bassi  $Ca$ ; contributi recenti [8] propongono invece dipendenze funzionali diverse e più complesse, come ad esempio

$$\epsilon = \frac{8Ca^2}{C_2 + 40Ca^2} \quad (4)$$

dove  $C_2$  è un coefficiente di fit ottenuto dai dati, stimato  $C_2 \simeq 0.0003$ . Nessun modello è però universalmente condiviso dalla letteratura o in accordo inequivocabile con i risultati sperimentali.

Ciò che appare chiaro è che lo spessore del film influisce pesantemente sulla dinamica delle gocce all'interno del capillare, influenzandone direttamente la velocità. Il collegamento fra le due osservabili può essere chiarito preliminarmente con un argomento un po' *naïve*, ma fisicamente consistente: una goccia di volume infinitesimo viaggerà al centro del capillare lungo le linee di flusso a più alta velocità; aumentando progressivamente il volume della goccia, la velocità della goccia stessa sarà (in una approssimazione di ordine zero) la media del campo velocità sulla superficie della goccia stessa, che sarà maggiore della media della velocità su tutto il capillare a causa della condizione di *no-slip* sulla parete. Da un altro punto di vista, dunque, uno schiacciamento della goccia dovuto a un ispessimento del film di lubrificazione ha come conseguenza un aumento della velocità della goccia stessa.

Dalla teoria di Bretherton, come esplicitato da Lac e Sherwood[9], si deriva una dipendenza della velocità dallo spessore del film di lubrificazione:

$$\beta = \frac{\Delta PR^2}{8\mu_c U} \{2 + (\lambda^{-1} - 2)(1 - \epsilon)^2\}. \quad (5)$$

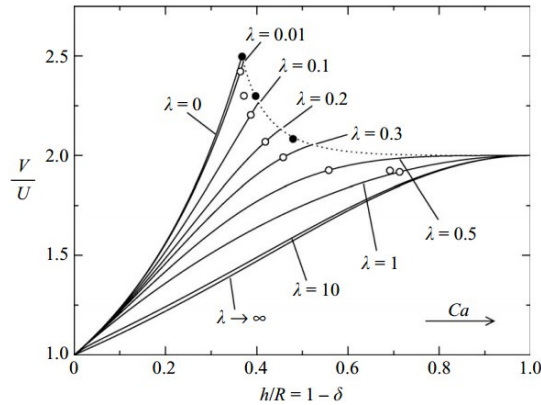


Figura 6: Andamento della velocità in funzione del raggio della goccia per vari rapporti di viscosità.

Da cui si deriva quindi un'attesa dipendenza funzionale dal numero capillare del tipo

$$\beta \sim \text{Ca}^{\frac{2}{3}} + \mathcal{O}(\text{Ca}^{\frac{4}{3}}) \text{ per } \text{Ca} \ll 1. \quad (6)$$

Alcune previsioni numeriche del Lac sulla velocità della goccia in funzione dello spessore del film sono rappresentate in figura 6. Nell'articolo già citato, Schwartz considera invece la variabile  $W$ , definita come

$$W = \frac{U - V}{V} = 1 - \frac{1}{\beta} \quad (7)$$

e deriva la relazione

$$W = 2\epsilon \propto \text{Ca}_d^{\frac{2}{3}} \text{ per } \text{Ca}_d \rightarrow 0. \quad (8)$$

per gocce infinite, mentre propone una correzione di ordine  $\mathcal{O}(\text{Ca}_d^{\frac{1}{3}})$  per gocce di lunghezza finita. L'autore inoltre mette alla prova il modello elaborato con simulazioni che prevedono una lunghezza finita della goccia, trovando sostanziale accordo con la legge di Bretherton nelle lunghezze  $2 < L/w < 4$  (figura 7).

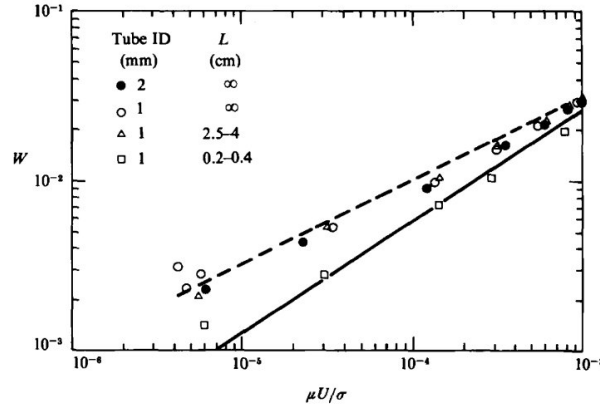


Figura 7: Andamento della velocità in funzione del numero capillare per gocce di diverse lunghezze. La linea continua è la legge di Bretherton (equazione 3), la linea tratteggiata è la relazione empirica di Fairbrother e Stubbs [12]  $W = 1.0\text{Ca}_d^{\frac{1}{2}}$ .

Il lavoro di Garstecki *et al.*[6] offre un panorama sperimentale molto vasto sui diversi andamenti delle velocità di gocce in capillari quadrati in funzione dei diversi parametri sperimentali impostati (figura 8).

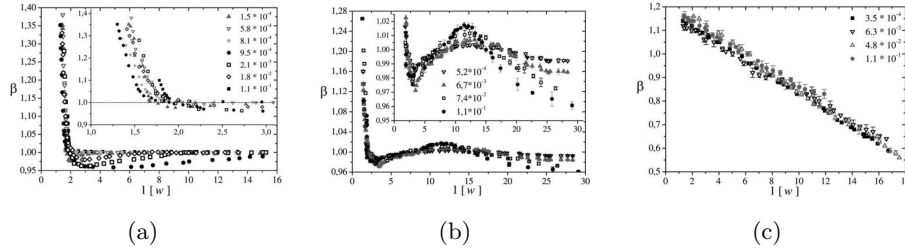


Figura 8: Andamento di  $\beta$  in funzione della lunghezza delle gocce per vari numeri capillari ( $10^{-4} < Ca < 10^{-1}$ ); a)  $\lambda = 0.3$ . b)  $\lambda = 1$ , c)  $\lambda = 33$

A bassi  $\lambda$  ( $\lambda = 0.3$  nell'articolo),  $\beta$  decresce all'aumentare di  $L$ , per poi aumentare asintoticamente all'unità dopo aver raggiunto un minimo attorno a  $L/w \approx 2-3$  (grafico 8(a)). Per  $\lambda \sim 1$  la velocità della goccia ha un picco nello stesso range di valori in cui prima presentava un minimo, per poi diminuire e raggiungere un limite asintotico per grandi lunghezze della goccia (grafico 8(b)). Per  $\lambda \gg 1$  la velocità decresce monotonicamente con la lunghezza della goccia (grafico 8(c)). Si nota che i valori non variano molto nel range di numeri capillari indagato, e che la goccia procede più velocemente dell'olio in cui è immersa solo a basse lunghezze ( $L/w < 2$ ).

Non si ha notizia in letteratura di studi affini riguardanti i capillari a sezione circolare.

## 1.4 Dinamica in presenza di surfattanti

Il termine *surfattante* è la traduzione del termine inglese *surfactant*, a sua volta contrazione di *surface active agents*: esso descrive lunghe molecole amfifiliche con gruppi affini per diverse fasi immiscibili fra loro. Considerate prima come impurità presenti nelle soluzioni, negli ultimi decenni se ne è compresa l'insostituibile utilità, tanto che sono presenti ormai in quasi tutti i prodotti commerciali per uso domestico, industriale e di laboratorio che necessitano la formazione di emulsioni (ad es. prodotti per la pulizia, l'igiene e la cosmesi personale, agenti insetticidi ed erbicidi, tinture). Due esempi di queste molecole sono raffigurati in figura 9.



La ricerca è stata fervida negli ultimi anni sul loro impiego tecnologico, specialmente nell'ambito della bioingegneria. L'uso di surfattanti unito alle tecniche microfluidiche di manipolazione di gocce rappresenta uno dei maggiori campi di ricerca attivi della fluidodinamica contemporanea, e il loro sfruttamento nelle applicazioni del Lab-on-a-Chip è oggetto di studi anche recenti[20].

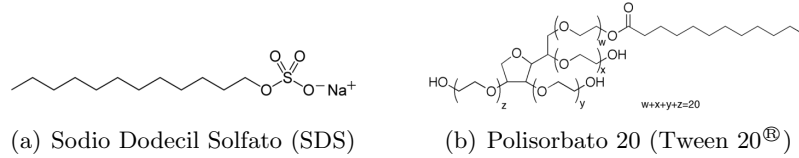


Figura 9: Strutture molecolari di due tensioattivi di uso comune.

Essendo composti da gruppi con affinità a due fasi immiscibili diverse, i surfattanti si accumulano sulle interfacce, causando macroscopicamente un abbassamento della tensione superficiale tra le due fasi che dipende, almeno in prima approssimazione, dalla concentrazione del surfattante nella soluzione. Il modello che descrive il comportamento dei surfattanti all'interno di una soluzione è il modello Langmuir [21, 22], che mette in relazione adsorbimento, desorbimento, concentrazione e tensione superficiale.

Ciò che si osserva è che la tensione superficiale diminuisce con andamento simil-logaritmico all'aumentare della concentrazione del surfattante; raggiunto un valore critico, detto *concentrazione micellare critica* (cmc), la tensione superficiale si assesta su un valore quasi costante (o meglio, decresce linearmente con pendenza molto bassa).

Se la goccia è ferma, dopo un breve transiente iniziale in cui le molecole diffondono dal bulk all'interfaccia, il sistema raggiunge l'equilibrio termodinamico con una concentrazione uniforme di surfattante alla superficie. Se la goccia invece è in movimento, le molecole sono soggette a un movimento macroscopico dovuto al campo velocità all'interno e sulla superficie della goccia: il confronto tra le intensità dei vari moti determina le zone di accumulazione del surfattante e influenza quindi la dinamica dell'intero sistema.

Simulazioni numeriche [21, 22] suggeriscono che, crescendo il peso del moto convettivo con il numero capillare, il surfattante venga trascinato dalle linee di flusso fino ai punti di stagnazione del menisco posteriore, dove si accumula ed è eventualmente desorbito (figura 10). Ciò porta a un gradiente di tensione superficiale e all'apparizione di un corrispondente flusso opposto, chiamato *stress Marangoni*, che tende a riportare il sistema all'equilibrio. Il

surfattante quindi viene adsorbito dalla soluzione sul menisco frontale della goccia, causando un movimento di diffusione all'interno della goccia; tale fenomeno di *mixing* nel *bulk* è incentivato dal ricircolo interno della goccia.

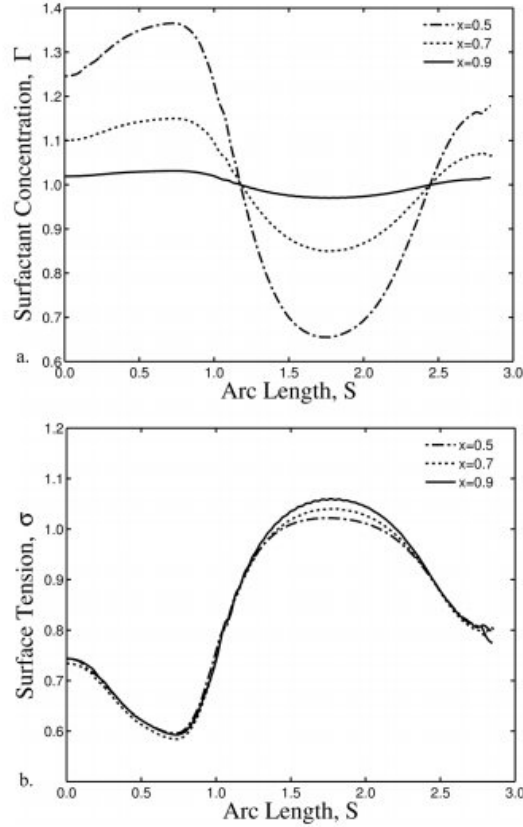


Figura 10: Andamento della concentrazione di surfattante e della tensione superficiale lungo la superficie della goccia. Il parametro d'arco  $S$  è definito a partire dalla punta del menisco posteriore, in senso orario;  $x$  è la concentrazione di surfattante all'equilibrio adimensionalizzata per la concentrazione micellare critica.

Lo stress Marangoni altera sostanzialmente la dinamica del sistema, introducendo un nuovo contributo che tende ad opporsi al termine viscoso e a spostare un maggior volume di fase continua tra i menischi; la letteratura non concorda tuttavia se questo nuovo effetto provochi solo un ispessimento del film, o prima un suo assottigliamento e in seguito ispessimento in funzione della diversa concentrazione di surfattante. Corrispondentemente, è prevedibile che la velocità della goccia abbia un andamento non monotono all'aumentare della concentrazione del surfattante.

## Capitolo 2

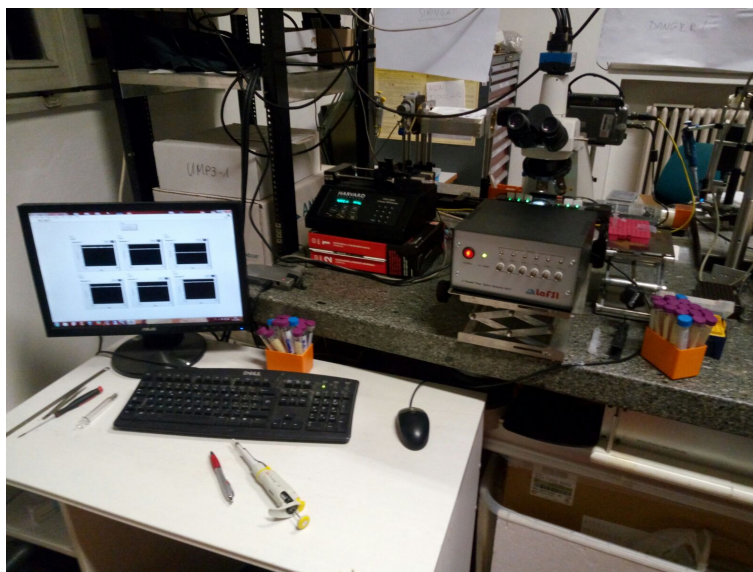
# Apparato sperimentale

Le misure presentate nel capitolo precedente (figura 8) hanno evidenziato come la velocità delle gocce presenti andamenti diversi in base a diversi parametri, con differenze piccole ma misurabili con adeguata strumentazione. Si descrive quindi l'apparato utilizzato per le misure di questa tesi; in seguito sono presentati i risultati di misure preliminari effettuate sull'apparato e sulle soluzioni, necessarie per la calibrazione dell'apparato e per la successiva interpretazione dei dati.

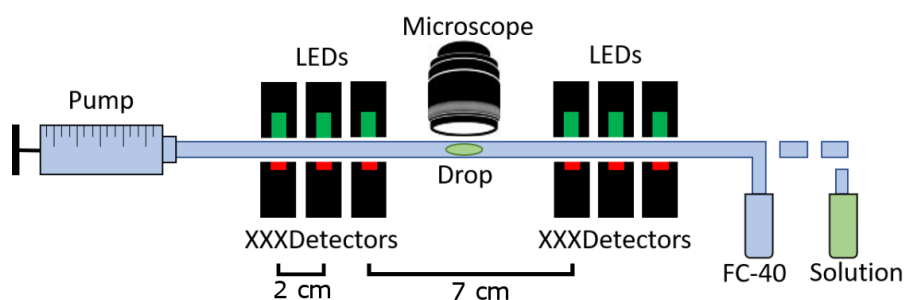
### 2.1 Apparato e procedura sperimentale

L'apparato sperimentale, rappresentato in figura 11, è ora brevemente discusso.

Per l'esperienza di tesi è stato utilizzato un capillare (Sigma-Aldrich) in politetrafluoroetilene (PTFE) a sezione circolare di diametro interno nominale 0.3 mm (una stima del diametro interno del capillare è presentata nella sezione successiva), esterno 0.6 mm e lunghezza di circa 450 mm. Prima dell'uso, il capillare viene pulito flussando etanolo per diversi minuti; al termine del processo di pulizia, il canale è riempito con FC40 (Sigma-Aldrich, precedentemente depurato con un filtro a pori nanometrici, per eliminare polvere o microparticelle rimanenti) in cui è presente il 2% (w/v) di 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-decanol (Fluorochem) con la funzione di aumentare la stabilità delle gocce all'interno del canale. I flussi all'interno del capillare sono regolati da una pompa a siringa (Syringe Pump PHD2000, Harvard Apparatus) controllata sia manualmente che da terminale; i parametri impostabili sono diametro della siringa, flusso in infusione e in suzione, volume



(a) Foto dell'apparato sperimentale.



(b) Schema dell'apparato sperimentale (disegnato dal dott. D. Ferraro).

Figura 11

*target* per lo stop della pompa.

La goccia viene prodotta tramite *pipetting*: si immerge l'estremità del capillare nel pozzetto contenente la fase dispersa, si genera un flusso (la goccia viene quindi prodotta per suzione) e si riporta l'estremità del capillare nel pozzetto contenente FC40; per evitare che la goccia scivoli all'esterno del capillare, si flussano alcuni decimi di microlitro di olio subito dopo la generazione della goccia stessa (normalmente entro i 5 s successivi).

Per monitorare la posizione della goccia sono posti, secondo le distanze indicate in figura 11(b), sei sensori a LED collegati a una scheda Arduino, divisi in due banchi da tre; tra i due banchi è posta una fotocamera (Mikrotron

EoSens CL MC1362) montata su un microscopio (Nikon Eclipse Ci) con ingrandimenti x4 o x10 e risoluzione 1280x200, con lo scopo di fotografare la goccia al suo passaggio per il centro del capillare. La scelta dello *shutter time* e del *frame rate* (impostati da computer tramite il programma MC ControlTool) sono dovuti a un equilibrio fra diverse esigenze:

- buona precisione nella misura della lunghezza della goccia, che richiede basso *shutter time* e alto *frame rate* (per evitare effetti di *blur* nei contorni o, peggio, che la goccia non venga fotografata perché troppo veloce);
- ridotto impatto sul sistema e costo in termini di RAM occupata, che impongono alto *shutter time* (per diminuire effetti di evaporazione dovuti a una luce intensa che riscalda il capillare) e basso *frame rate*.

Come soluzione di compromesso, si sono impostati uno *shutter time* di 300  $\mu\text{s}$  e un *frame rate* di 300 fps. Tra obiettivo e capillare, poi, è posto del glicerolo per ridurre gli effetti di aberrazione ottica dovuti alla sezione circolare del canale.

La scheda Arduino viene interfacciata con il terminale tramite la piattaforma LabVIEW: è possibile visualizzare in *real-time* i segnali raccolti dai sei sensori (in volt) in funzione del tempo (misurato in ms). Il passaggio di una goccia davanti un sensore viene rivelato come una caduta del segnale ricevuto dal sensore, dovuto al cambiamento di indice di rifrazione; i sensori sono calibrati in modo da avere una tensione costante di circa 3.5 V (quasi al limite della saturazione) quando il canale è riempito di FC40.

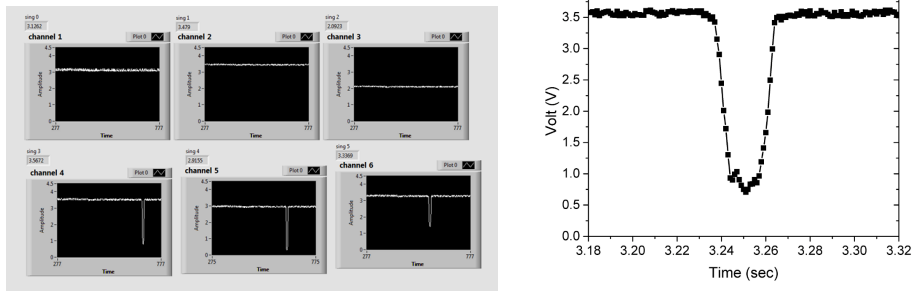


Figura 12: Schermata del programma di acquisizione, con ingrandimento sulla caduta di segnale al passaggio della goccia.

Una sessione di acquisizione usuale si svolge secondo un procedimento standard regolato dal terminale: la goccia viene portata all'inizio del capillare, a circa  $3 \mu\text{L}$  dal primo sensore, per assicurare l'instaurarsi del regime stazionario; vengono quindi registrati i tempi di passaggio della goccia per tutti i sensori per quattro flussi impostati sulla pompa, 10, 40, 70,  $100 \mu\text{L}/\text{min}$ . Una volta che la goccia viene rivelata dall'ultimo LED, il programma automaticamente la riporta a  $3 \mu\text{L}$  dal primo sensore con un flusso impostato di  $10 \mu\text{L}/\text{min}$  (per evitare l'infiltrazione di aria all'interno della siringa a livello della giunzione); terminata l'ultima misura la goccia viene espulsa dal capillare e scartata.

Per ottenere sufficiente statistica, per ogni flusso sono ripetute cinque misure ripetute consecutive; la velocità è computata come media delle pendenze dei fit lineari delle coppie tempo-posizione a parità di flusso impostato.

Generazione delle gocce, presa dati e acquisizioni fotografiche sono gestite in ambiente LabVIEW da un programma sviluppato dal dott. Davide Ferraro: esso permette di modificare i vari parametri della pompa, controllare *online* i segnali dei sei detector LED, osservare *live* le immagini scattate dalla fotocamera e impostare i valori soglia di registrazione del segnale sia per la telecamera che per i singoli sensori.

Le immagini della fotocamera vengono salvate dal programma solo se l'immagine registrata, all'interno di una regione selezionata, differisce da un valore di *background* (impostato dall'utente e fisso fino a un nuovo *refresh*) più del valore di soglia. Quando la condizione è verificata, ossia l'immagine acquisita è nettamente differente dal fondo acquisito (condizione verificata massimamente al passaggio della goccia), il programma salva l'immagine nella memoria fissa del computer. Il passaggio della goccia viene invece rilevato dal programma quando il valore di segnale a un LED supera di una certa soglia (normalmente posta a 0.35 V) la media dei mille segnali precedenti.

Chiaramente, fondamentali per l'esperienza sono i protocolli di pulizia: pipette, pozzetti e falcon sono sempre stati maneggiati con guanti in nitrile puliti per evitare contaminazioni tra soluzioni diverse (in particolare, tra quelle pulite e quelle contenenti surfattanti) e sostituiti alla fine di ogni giornata di laboratorio; oltre a causare un potenziale attivarsi della telecamera anche in assenza della goccia, l'accumulo di polvere all'interno dell'olio o della fase dispersa potrebbero alterare la dinamica della goccia generata in maniera non predicibile.

Per evitare ulteriormente la contaminazione interna del capillare, dovuta a una deposizione sulle pareti di surfattante, sono state eseguite prima tutte

le misure sulle soluzioni pulite, poi su quelle contenenti surfattanti in ordine crescente di concentrazione, ripetendo la procedura di pulizia prima di ogni cambio di soluzione.

## 2.2 Misure preliminari e di calibrazione

Prima di procedere con le misure, sono state effettuate delle stime su alcuni parametri sperimentali, come il flusso indotto dalla pompa, il raggio del capillare e la tensione superficiale delle soluzioni usate. Un errore sui primi due non porterebbe ad alterazioni qualitative dell'andamento dei dati, ma impedirebbe un confronto quantitativo con i dati forniti in letteratura. Stime della tensione superficiale delle soluzioni usate sono invece fondamentali per interpretare i risultati ottenuti.

Per quanto riguarda il flusso, *a priori* non è garantito che il valore nominale visualizzato sulla pompa sia quello effettivamente presente all'interno del capillare. Per stimare il flusso reale, viene raccolta la quantità d'acqua uscita dal capillare in un noto intervallo di tempo, che viene pesata con una bilancia di precisione: nota la densità del liquido, si risale al volume e dunque al flusso.

Data la precisione della bilancia, occorre tenere conto anche del rate di evaporazione dell'acqua: questa correzione è stimata pesando un volume noto d'acqua a intervalli di tempo regolari di due minuti. La misura è ripetuta più volte e i risultati mediati: la correzione viene stimata di  $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mg/min}$  in condizioni ambiente ( $25^\circ\text{C}$ , tra 50 e 65% di umidità), e viene sommata (moltiplicata per l'intervallo di tempo di misura) al peso letto sulla bilancia. La procedura si è ripetuta cinque volte per ognuno dei quattro flussi nominali considerati: dei risultati ottenuti si presenta la media in tabella 1, a cui è stato associato conseguentemente il relativo errore.

Tabella 1: Stime dei flussi reali.

Flusso nominale ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	Flusso reale ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )
10	$9.81 \pm 0.01$
40	$39.51 \pm 0.09$
70	$69.20 \pm 0.01$
100	$98.8 \pm 0.2$

Per la stima del raggio interno del capillare, si sono sfruttate le analogie

fra i circuiti fluidici e quelli elettrici: i due sistemi obbediscono a leggi simili se si sostituiscono ai controllori di pressione generatori di tensione, ai tubi fili con resistenza concentrata, al flusso la corrente. É possibile definire *resistenza idraulica* in modo del tutto simile alla resistenza elettrica, e nel caso di un flusso poiseuilliano essa vale:

$$R_H = \frac{8\mu l}{\pi R^4}. \quad (9)$$

Per ottenere una precisione maggiore nella stima del flusso interno al capillare, si utilizza un controllore in pressione con flussimetro integrato Fluigent, controllato da terminale tramite il software MAESFLO fornito dallo stesso produttore.

Si collegano tra loro le pompe in pressione del flussimetro (formando così un circuito chiuso) con un capillare di lunghezza nota proveniente dallo stesso *stock* del capillare utilizzato durante l'esperienza. All'attivazione della pressione, il flussimetro dovrebbe registrare un flusso positivo in corrispondenza di una bocca, un flusso negativo in corrispondenza dell'altra: un *check* della bontà dei dati acquisiti consiste nel verificare che questi due valori (presentati in *real-time* su terminale) siano compatibili entro l'errore sperimentale.

I valori di flusso vengono acquisiti per diverse pressioni impostate sulla pompa, avendo cura di attendere prima il tempo necessario per la stabilizzazione del flusso; tali valori vengono quindi interpolati linearmente in funzione della pressione impostata, con una relazione  $y = mx + q$ : la pendenza di questa retta rappresenta la resistenza idraulica totale del circuito, somma della resistenza del capillare e delle resistenze interne del flussimetro.

Per eliminare la componente resistiva interna al flussimetro, la stessa procedura sperimentale è stata ripetuta per capillari di diversa lunghezza. La pendenza della retta interpolante le coppie  $(R_H, L)$  è la resistenza per unità di lunghezza del capillare: tramite questo metodo, il raggio interno del capillare è stimato essere  $R = 0.1439 + 0.0008$  mm.

La stima ottenuta con questo metodo è statisticamente consistente, tuttavia il valore di diametro così ottenuto non è quello del capillare in esame bensì il raggio medio dei capillari presi in esame, che si assume essere costante in tutto il capillare e pari al raggio del canale usato per l'esperienza.

Per la misura delle tensioni superficiali delle soluzioni usate, si è utilizzata la tecnica *Pendant Drop*, che permette di risalire, dal profilo della goccia, alla tensione superficiale fra i due fluidi tramite l'equazione di Young-Laplace [23, 24, 25].



Sperimentalmente, la goccia viene prodotta da una pompa a siringa di precisione (World Precision Instruments, Inc.) in una *couvette* contenente la soluzione in esame. La *couvette* è retroilluminata da uno schermo al LED da 24 V e fotografata da una fotocamera con obiettivo x10 e risoluzione 1600x1200. Una volta raggiunta forma stabile (ciò avviene nel giro di qualche minuto; in questo modo è assicurato anche, nel caso la soluzione contenga surfattanti, che le molecole si dispongano con concentrazione uniforme lungo la superficie), la goccia viene fotografata e analizzata tramite il *plug-in Pendent Drop* sviluppato dai dott. A. Daerr e A. Mogne (*Université Paris Diderot*) per il programma *open-source* ImageJ. Il *plug-in* determina il profilo della goccia come differenza di intensità fra *pixel* adiacenti (motivo per cui una buona illuminazione è fondamentale) e li interpola secondo la funzione soluzione dell'equazione di Young-Laplace tramite approssimazioni successive, tentando di minimizzare una funzione di controllo quadratica.[24] Vengono quindi restituiti i parametri migliori ottenuti dal fit, misurati in *pixel*: conoscendo la calibrazione della telecamera è possibile risalire ai valori reali.

Per ottenere sufficiente statistica, vengono generate e fotografate circa dieci gocce per soluzione; nel caso delle soluzioni contenenti etanolo, tale numero è stato ridotto a cinque poiché, con l'evaporazione progressiva dell'etanolo, la tensione superficiale saliva nel tempo, falsando le misure.

Per la misura delle viscosità, si è utilizzato il viscosimetro di Ostwald, effettuando sei misure ripetute consecutive.

In entrambi i protocolli sperimentali, per evitare contaminazione fra le soluzioni, sono state effettuate prima le misure con le soluzioni pulite, poi quelle con surfattanti in concentrazione crescente; al termine di ogni misura gli strumenti erano lavati accuratamente con acqua distillata, etanolo e acetone.

I risultati presentati in tabella 2 sono le medie dei valori ottenuti, con il conseguente errore. É riportata anche la stima approssimata del valore di  $\lambda$  delle soluzioni.

Tabella 2: Dati delle soluzioni usate.

	$\gamma^\ddagger$ (mN/m)	$\mu$ (cP)	$\lambda$
H <sub>2</sub> O milliQ	14.6 ± 0.1	0.9579*	0.23
Glycerol 49%	15.3 ± 0.1	4.8242*	1.2
Glycerol 67%	15.60 ± 0.07	14.925*	3.6
EtOH 12%	13.08 ± 0.04	1.563 <sup>†</sup>	0.38
EtOH 25%	7.36 ± 0.02	2.37 <sup>†</sup>	0.58
EtOH 50%	4.00 ± 0.07	2.813 <sup>†</sup>	0.69
Tween 0.001%	13.1 ± 0.4	0.952 ± 0.005	0.23
Tween 0.01%	7.3 ± 0.2	0.951 ± 0.008	0.23
Tween 0.1%	5.6 ± 0.1	1.00 ± 0.01	0.24
Tween 1%	5.16 ± 0.06	1.02 ± 0.01	0.25
Tween 6%	4.68 ± 0.08	1.03 ± 0.01	0.26

I valori di tensione superficiale in acqua sono dati reperibili in letteratura e forniti dallo stesso produttore; per trovare la *cmc* del Tween20 in FC40 si è costruita la curva dei punti (conc%,  $\gamma$ ), ottenendo il grafico 13.

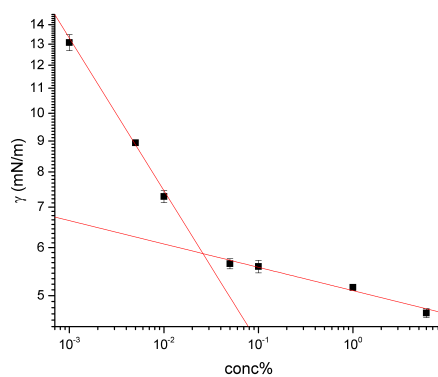


Figura 13: Dipendenza della tensione superficiale dalla concentrazione di Tween20. La *cmc* è il punto di intersezione delle due rette interpolanti, stimato essere circa 0.03%.

<sup>‡</sup>Riferiti alla soluzione di FC40 descritta in sezione 2.1.

\*Dati tratti da J. B. Segur, Helen E. Oberstar, *Viscosity of Glycerol and Its Aqueous Solutions*, Ind. Eng. Chem., 1951, **43**, 9, 2117–2120.

<sup>†</sup>Dati tratti da M. Dizechi, E. Marschall, *Viscosity of some binary and ternary liquid mixtures*, J. Chem. Eng. Data, 1982, **27**, 3 358–363.

## Capitolo 3

# Risultati sperimentali

Viene illustrato ora il contributo più originale del presente elaborato: i risultati delle misure con l'apparato descritto nel capitolo precedente. Vengono presentati nella prima sezione le misure effettuate e gli andamenti qualitativi dei dati; nella seconda sezione si cerca un confronto semi-quantitativo con la letteratura consultata.

### 3.1 Andamenti qualitativi

Si esamina innanzitutto la dinamica dell'acqua milli-Q, rappresentando in grafico il comportamento della mobilità  $\beta = \frac{V}{U}$  al variare della dimensione della goccia  $L/w$  (figura 14), che viene assunta come termine di confronto per tutte le altre soluzioni usate.

Al flusso più basso ( $10 \mu\text{L}/\text{min}$ ), l'andamento rimane sostanzialmente costante fino a  $L/w \approx 6$  (anche se con piccole deviazioni: per lunghezze pari a poco più di 2 volte il diametro del capillare pare esserci un piccolo picco nella velocità, ma è coperto dall'errore sperimentale), per poi presentare una caduta per gocce lunghe circa 8 volte il diametro del canale; oltre questa lunghezza, la velocità risale con pendenza molto accentuata. Per flussi intermedi ( $40\text{-}70 \mu\text{L}/\text{min}$ ) l'andamento rimane sostanzialmente invariato, a meno del plateau iniziale che viene sostituito da un andamento decrescente quasi lineare. Si nota inoltre uno spostamento del minimo, per  $Q = 70 \mu\text{L}/\text{min}$ , verso  $L/w \approx 10$ : si può ipotizzare che lo stesso fenomeno si verifichi anche per  $Q = 40 \mu\text{L}/\text{min}$ , e che dunque la velocità della goccia diminuisca ancora in un intorno destro del punto apparente di minimo preso sperimentalmente. Per il flusso più alto ( $100 \mu\text{L}/\text{min}$ ), la velocità presenta tre andamenti ben

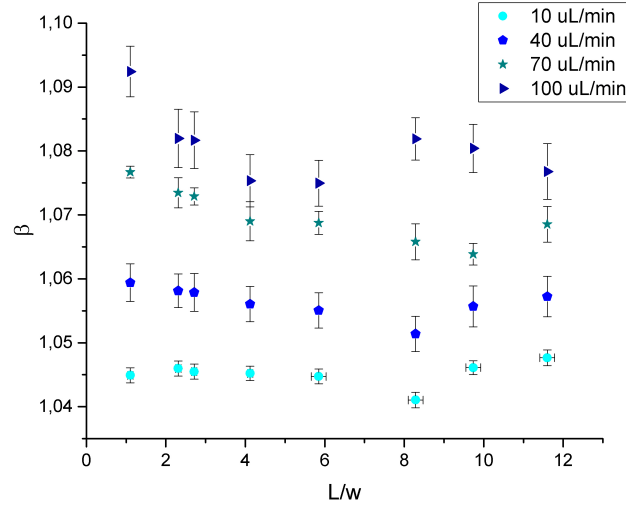


Figura 14: Andamento di  $\beta$  al variare di  $L/w$  per diversi flussi impostati nel caso dell'acqua milli-Q.

distinti: fortemente decrescente (quasi come il reciproco della lunghezza) fino a  $L/w \approx 6$ , crescente in una regione fra  $6 < L/w < 8$  (non catturato dai dati), linearmente decrescente per lunghezze superiori.

Si confrontano ora gli andamenti con le soluzioni contenenti glicerolo (figura 15), che presentano rapporti di viscosità  $\lambda = \frac{\mu_d}{\mu_c}$  diversi.

Per  $\lambda = 1$  (soluzione al 49% di glicerolo), la velocità presenta un andamento simile a ogni flusso, ossia una prima regione decrescente, un picco pronunciato attorno a  $L/w \approx 6$  e un plateau finale. L'unica deviazione da questo comportamento è per il flusso più basso (grafico 15(a)), in cui la velocità presenta un plateau anche nella regione iniziale.

Per  $\lambda = 4$  (soluzione al 67% di glicerolo), la dinamica cambia sostanzialmente: per il flusso più basso (grafico 15(a)) la velocità presenta un minimo e un massimo molto ravvicinati per lunghezze fino a 4 volte il diametro del capillare, per poi assestarsi; per i flussi intermedi (grafici 15(b) e 15(c)), sparisce il massimo e sopravvivono solo il minimo iniziale e il plateau finale; per il flusso più alto (grafico 15(d)), la velocità presenta un minimo per lunghezze molto maggiori ( $L/w \approx 9$ ), l'assenza di punti a lunghezze maggiori però impediscono di formulare ulteriori considerazioni qualitative, se non la constatazione di un aumento.

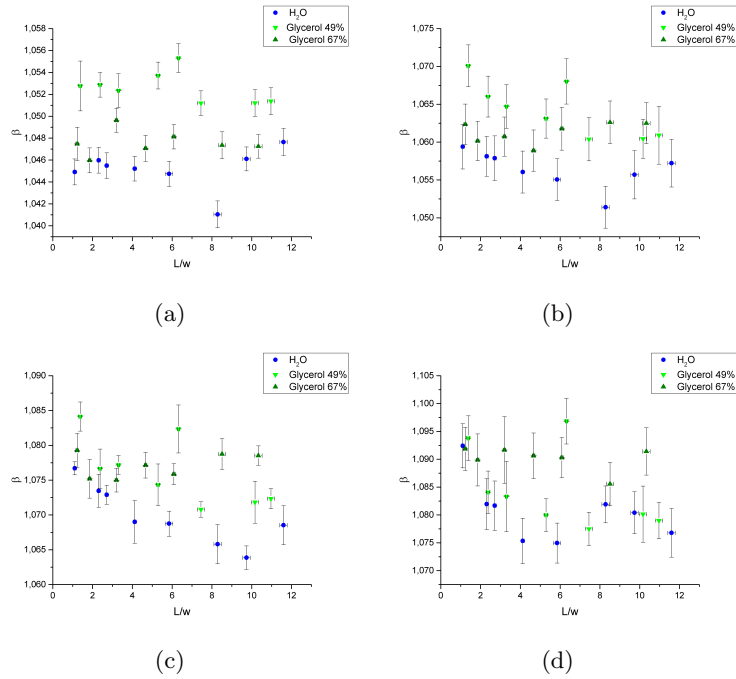


Figura 15: Andamenti di  $\beta$  in funzione di  $L/w$  per l'acqua e le soluzioni contenenti glicerolo. I flussi impostati sono: a)  $10 \mu L/min$ , b)  $40 \mu L/min$ , c)  $70 \mu L/min$ , d)  $100 \mu L/min$ .

Confrontando fra loro le due soluzioni, il loro comportamento è fortemente dipendente dal flusso impostato: mentre l'acqua rimane costantemente più lenta delle soluzioni contenenti glicerolo, la soluzione più concentrata diventa progressivamente più veloce all'aumentare del flusso, mentre specularmente quella meno concentrata più lenta. Si nota inoltre che l'andamento qualitativo dei dati rispecchia quello ottenuto da Garstecki (grafici 8(a) e 8(b)).

Da questa rapida analisi qualitativa, è possibile concludere (in accordo con parte della letteratura[6, 10, 8]) come la dipendenza della velocità da  $\lambda$  sia modesta. Rispetto all'acqua, la deviazione massima del comportamento delle soluzioni di glicerolo (stimata come differenza fra il picco del glicerolo e la caduta dell'acqua) rimane confinata sotto l'1.5% per tutti i flussi: una differenza piccola, ma apprezzabile con l'apparato sperimentale costruito.

La dipendenza dalla tensione superficiale all'equilibrio  $\gamma$  è ora investigata con le soluzioni contenenti etanolo (figura 16).

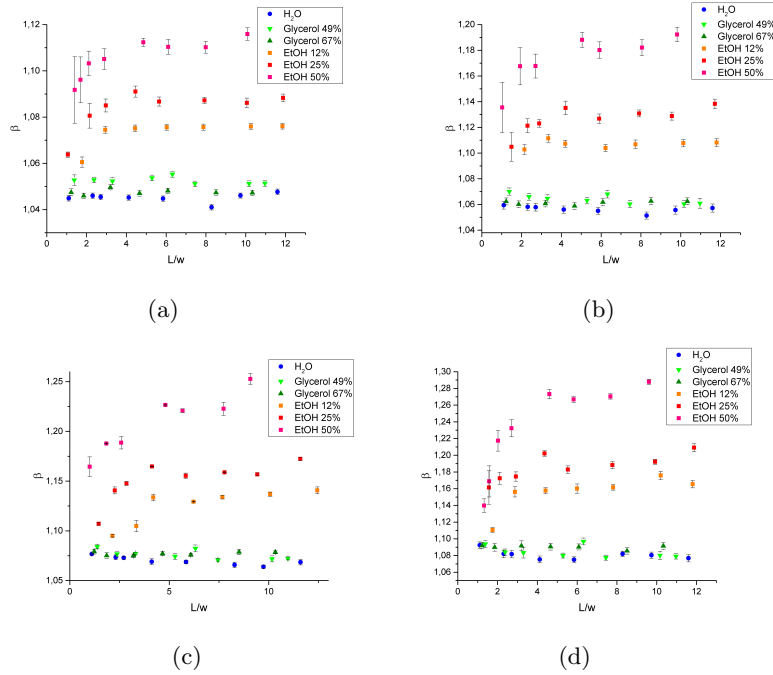


Figura 16: Andamenti di  $\beta$  in funzione di  $L/w$  per l'acqua, le soluzioni contenenti glicerolo e le soluzioni contenenti etanolo. I flussi impostati sono: a)  $10 \mu L/\text{min}$ , b)  $40 \mu L/\text{min}$ , c)  $70 \mu L/\text{min}$ , d)  $100 \mu L/\text{min}$ .

La prima osservazione evidente è che le soluzioni contenenti etanolo procedono, per ogni flusso impostato, decisamente più veloci delle soluzioni di acqua o acqua e glicerolo. La differenza tra l'etanolo più concentrato e l'acqua pura varia dal 7% al flusso più basso al 18% nel caso del flusso maggiore. Un'altra osservazione evidente è che la velocità delle gocce dipende in modo inversamente proporzionale dalla tensione superficiale tra le soluzioni: al diminuire della tensione superficiale la velocità aumenta – questa osservazione qualitativa verrà resa quantitativa nella sezione successiva.

L'andamento della velocità delle gocce contenenti etanolo è sostanzialmente costante per ogni flusso impostato, e si distingue in tre regioni a seconda della lunghezza della goccia considerata: per basse lunghezze ( $L/w < 4$ ) la velocità di tutte le soluzioni aumenta con la lunghezza della goccia, raggiungendo un picco attorno a  $L/w \approx 4$ ; la velocità raggiunge quindi un minimo a lunghezze che variano in funzione della concentrazione di etanolo nella goccia e infine o si assesta in un plateau (come nel caso delle soluzioni meno concentrate per i primi tre flussi) o ritorna ad aumentare (come nel caso della soluzione più concentrata, o di tutte al flusso impostato più alto).

È noto in letteratura, ed è diventato immediatamente evidente durante la presa dati, che le soluzioni contenenti etanolo presentano un tasso di evaporazione non trascurabile rispetto alle altre soluzioni usate: poiché l'olio usato solubilizza facilmente i gas (ed è per questo molto utilizzato in ambito biologico), l'etanolo evaporando si disperde nell'olio, e macroscopicamente si osserva una progressiva diminuzione nella lunghezza della goccia, a cui segue una conseguente variazione di concentrazione di etanolo all'interno della goccia, proporzionali al flusso impostato e alla concentrazione stessa. L'evaporazione dell'etanolo causa uno spostamento del punto reale sia nell'asse  $y$  (diminuendo la concentrazione la velocità si abbassa, tendendo al limite a quella dell'acqua), sia nell'asse  $x$  (diminuendo progressivamente la lunghezza).

Per controbilanciare la variazione di velocità, si è avuto cura di conservare la soluzione raffreddata e sigillata, di chiudere il pozzetto contenente la soluzione oggetto delle misure quando non utilizzato e di sostituire con la frequenza di circa una volta all'ora la soluzione contenuta all'interno del pozzetto stesso; si è inoltre leggermente modificato il protocollo sperimentale descritto nella sezione 2.1, generando una prima goccia per le misure a 10 e 100  $\mu\text{L}/\text{min}$ , una seconda (di dimensioni simili) per le misure a 40 e 70  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Per correggere la variazione di lunghezza durante l'acquisizione delle misure, si è misurata, oltre alla lunghezza statica, anche le lunghezze dinamiche delle gocce a inizio e fine di ogni acquisizione a parità di flusso; si è corretta quindi la lunghezza statica della metà della differenza percentuale tra le lunghezze dinamiche a inizio e fine acquisizione: quella che risulta è una sorta di *lunghezza media statica* della goccia durante l'acquisizione delle misure a uno stesso flusso.

Radicalmente diversa è la dinamica in presenza di surfattanti (figura 17).

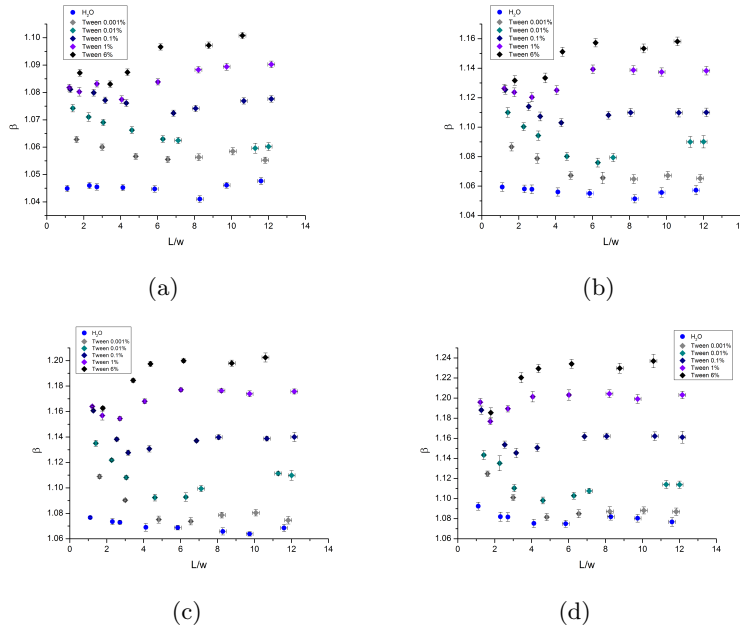


Figura 17: Andamenti di  $\beta$  in funzione di  $L/w$  per l'acqua e le soluzioni contenenti il surfattante Tween 20. I flussi impostati sono: a) 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ , b) 40  $\mu\text{L}/\text{min}$ , c) 70  $\mu\text{L}/\text{min}$ , d) 100  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

L'andamento delle velocità delle soluzioni contenenti Tween 20 è sostanzialmente indipendente dal flusso impostato. Nelle soluzioni di concentrazione sotto o vicino la cmc (0.001%, 0.01%, 0.1%) , la velocità cala (quasi linearmente) all'aumentare della lunghezza della goccia fino a un punto di minimo (variabile a seconda del flusso e della concentrazione), per poi risalire e raggiungere un valore costante. Nelle concentrazioni invece sopra la cmc (1%, 6%) la velocità ha un andamento simile a quello dell'etanolo, crescendo con la lunghezza della goccia fino a un valore di plateau.

Confrontando i dati acquisiti con quelli dell'etanolo si nota che, a parità di tensione superficiale  $\gamma$ , le soluzioni contenenti Tween 20 procedono con velocità nettamente inferiore a quella delle soluzioni contenenti etanolo: l'energia della goccia viene dissipata non solo a causa del moto viscoso, ma anche per contrastare le forze di Marangoni che tendono a rallentare la goccia [19].



### 3.2 Confronto quantitativo

I numeri capillari del sistema in esame sono compresi nell'intervallo  $10^{-4} < Ca < 10^{-1}$ , dunque è prevedibile che vengano ben descritti dalla legge di Bretherton. L'*ansatz* proposto è quindi una dipendenza funzionale tra la differenza relativa di velocità  $W = \frac{V-U}{V}$  e il numero capillare della fase dispersa  $Ca_d$  del tipo

$$W = A(L/w, \gamma, \lambda) Ca_d^b, \quad (10)$$

con  $b = b(\gamma, L/w, \lambda)$  e numericamente vicino al coefficiente  $2/3$  ottenuto da Bretherton per gocce abbastanza lunghe, vicino a  $1/3$  per gocce più corte: è ragionevole assumere che per gocce lunghe, la velocità sia determinata dallo spessore a grande distanza dai menischi, per cui vale la relazione di Bretherton, mentre per gocce corte la dinamica sia influenzata dallo spessore di film vicino ai menischi, da cui la correzione di Schwartz (proprio per un confronto con questo articolo si preferisce utilizzare la variabile  $W$  rispetto alla mobilità, e  $Ca_d$  rispetto a  $Ca$ ). Sulla scorta delle analisi qualitative della sezione precedente, è ragionevole anche predire che la dipendenza di  $b$  da  $\lambda$  sia debole e che si possa discriminare anche a parità di tensione superficiale il comportamento di una soluzione contenente etanolo da una che contiene invece Tween 20.

Per quanto riguarda il prefattore  $A$ , in mancanza di un modello teorico di riferimento, ci si limiterà a delineare alcune considerazioni qualitative.

Per stimare le incognite, si interpolano linearmente le coppie  $(Ca_d, W)$ , rappresentate in scala logaritmica a lunghezze della goccia fissate a valori arbitrari (sono stati scelti  $L/w = 2.5, 3, 4.5, 6, 8, 10$ ). Ottenere gocce di lunghezze esattamente uguali a quelle arbitrarie scelte era sperimentalmente impossibile: assumendo che la funzione  $W = W(L/w, \gamma, \lambda)$  possa essere approssimata a lineare nell'intorno dei punti sperimentali presi, si sono calcolati i parametri della (unica) retta passante per i due punti adiacenti più vicini alla lunghezza arbitraria scelta. e da questi si è ricavato il valore di velocità a  $L/w$  arbitrario. Chiaramente il metodo è tanto più affidabile quanto più i due estremi sono vicini tra loro e il punto da interpolare è vicino a uno degli estremi - durante l'acquisizione dei dati, si sono generate gocce di lunghezza tale da essere vicina proprio a una delle lunghezze arbitrarie scelte.

La figura 18 rappresenta due grafici ottenuti in questo modo, per gocce di due lunghezze diverse. Osservando singolarmente i dati di ogni soluzione, l'aspetto qualitativo di ogni serie consta di due andamenti: un primo al

numero capillare più basso (su cui è difficile esprimere considerazioni), e un secondo perlopiù lineare, di cui si può calcolare la pendenza, che è il valore  $b$  cercato. Il fatto che i punti ai numeri capillari più bassi siano sistematicamente non allineati con gli altri porta a presumere che si stia osservando il valore del plateau osservato anche da Bretherton.

Qualitativamente si nota come il prefattore  $A$  sia fortemente dipendente da  $\lambda$ : i dati delle soluzioni contenenti glicerolo sono, in entrambi i grafici, nettamente distanziati da tutti gli altri. Ciò era prevedibile dalla forma dell'*ansatz* proposto: per mantenere costante  $W$ , aumentando di molto  $Ca_d$ , come accade nel caso delle soluzioni contenenti glicerolo, in cui il numero capillare aumenta di un fattore 4 e 16 rispettivamente,  $A$  deve diminuire di un fattore simile elevato alla potenza  $b$ . Si nota inoltre come a basse lunghezze (grafico 18(a)) i dati delle soluzioni di etanolo e Tween 20 tendano a essere più compatibili, disponendosi su una stessa retta; ad alte lunghezze (grafico 18(b)) la differenza è invece più pesante e i dati risultano meno raggruppati. In generale quindi la dipendenza di  $A$  dalla tensione superficiale è debole, ma più marcata per gocce lunghe.

Non si discutono ulteriormente le dipendenze del prefattore  $A$  dai vari parametri, in mancanza di modelli teorici di riferimento; numericamente si ottiene  $0.23 < A < 1.66$ . L'intervallo contiene il valore previsto da Bretherton, ma il confronto è fisicamente poco sensato a causa delle diverse condizioni sperimentali.

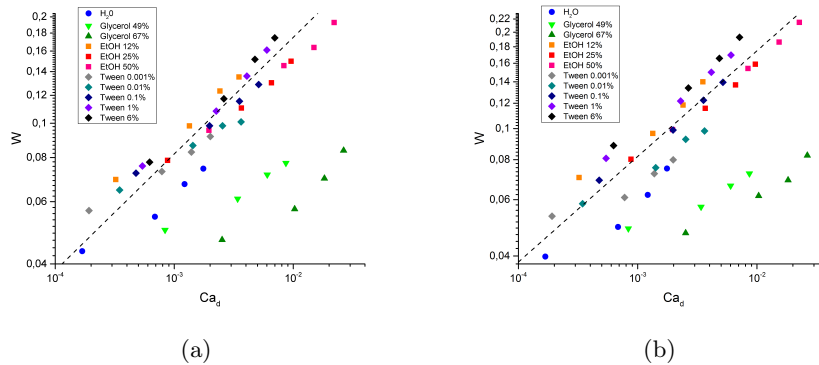


Figura 18: Grafico delle coppie  $(Ca_d, W)$  per a)  $L/w = 3$  e b)  $L/w = 8$ . Gli errori non sono riportati per chiarezza del grafico; le linee tratteggiate sono rette di pendenza  $1/3$  e intercetta di fit.

La dipendenza di  $b$  da  $L/w$  può quindi essere indagata rappresentando in grafico i valori di pendenza in funzione della lunghezza della goccia a tensione superficiale costante (figura 19).

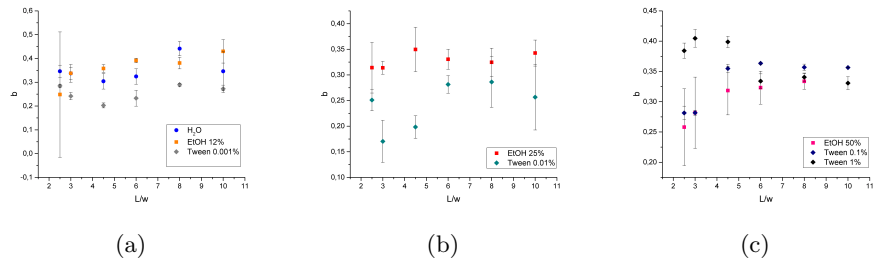


Figura 19: Andamento di  $b$  in funzione della lunghezza  $L/w$  della goccia per soluzioni di vicina tensione superficiale.

Indipendentemente dalla tensione superficiale, tutti i dati oscillano attorno a  $1/3$  circa, l'esponente previsto da Schwartz; qualitativamente si nota che gli andamenti con il Tween 20 a basse concentrazioni e acqua (grafici 19(a) e 19(b)) sono molto simili, ma speculari (a parità di  $\gamma$ ) a quello dell'etanolo; solo a concentrazioni vicino e oltre la cmc l'andamento diventa simile a quello dell'etanolo (grafico 19(c)).

A parità di lunghezza, si nota invece come  $b$  rimanga sostanzialmente costante per le soluzioni contenenti etanolo, mentre tenda a crescere con l'aumentare della concentrazione di surfattante, come in figura 20, soprattutto a basse lunghezze (grafico 20(a)).

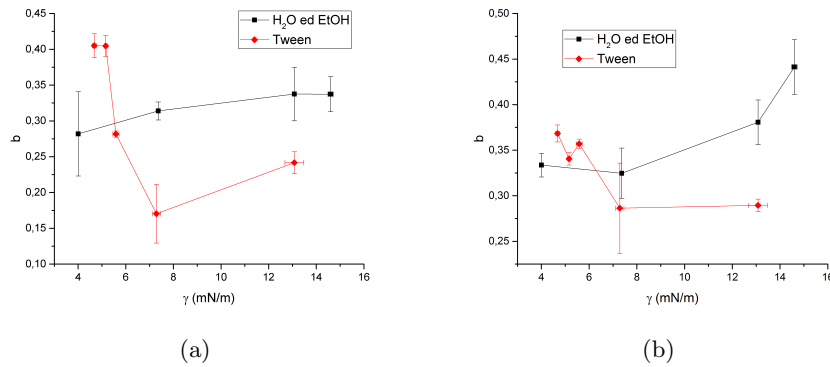


Figura 20: Andamento dell'esponente  $b$  in funzione di  $\gamma$ ; a)  $L/w = 3$ , b)  $L/w = 8$ . I punti sono uniti tra loro per evidenziare l'andamento.

# Conclusioni e prospettive future

In questa tesi è stata studiata la variazione di velocità di gocce in capillari micrometrici al variare dei parametri fisici del sistema, come la composizione della goccia, la sua lunghezza, la tensione superficiale fra le due fasi, la velocità dell'olio. Si è osservata una sensibile variazione con la tensione superficiale, mentre il rapporto di viscosità tra le due fasi non sembra influenzare la dinamica; inoltre si è osservato un cambiamento della dinamica con la presenza di surfattanti all'interno delle soluzioni, suggerendo che in generale i contributi al moto della goccia siano due: lo spessore del film di lubrificazione, che tende ad accelerarlo, e l'effetto Marangoni, che tende a rallentarlo.

Uno studio sistematico sulla velocità delle gocce in microcanali a sezione circolare, e una valutazione (seppur ancora qualitativa) su come questa grandezza vari in presenza di surfattanti pare essere originale rispetto alla letteratura, e dà adito a molteplici applicazioni future che si basino sulla manipolazione della velocità delle gocce.

Una possibile prospettiva futura per la linea di ricerca è certamente estendere lo studio a un maggior intervallo di numeri capillari: in particolare, si è evidenziato come alla velocità più bassa l'andamento fosse diverso rispetto a quello agli altri flussi, ma la mancanza di punti sperimentali ha impedito ulteriori considerazioni. Un'altra direzione possibile è la variazione delle soluzioni delle gocce: durante l'elaborato sono stati presi in considerazione solo composti binari (acqua e glicerolo, acqua ed etanolo, acqua e surfattante), composti ternari (acqua glicerolo e surfattante, acqua etanolo e surfattante) potrebbero presentare comportamenti diversi da quelli visti finora; altrimenti, una variazione del tipo di surfattante usato potrebbe (a causa delle diverse interazioni steriche fra componenti) influire sulla dinamica delle gocce e presentare un nuovo comportamento, indicando la presenza di parametri sperimentali non considerati finora nello studio del problema.

Ancora, una valutazione della curvatura dinamica della goccia potrebbe essere funzionale a una comprensione più profonda del fenomeno. Infine, sarebbe utile estendere queste misure a canali di sezione rettangolare, molto usati in chip microfluidici.

# Bibliografia

- [1] C. N. Baroud, F. Gallaire and R. Danga, *Dynamics of microfluidics droplets*, Lab Chip, 2010, **10**, 2032.
- [2] E. Fradet, C. Bayer, F. Hollfelder and C. N. Baroud, *Measuring Fast and Slow Enzyme Kinetics in Stationary Droplets*, Ana. Chem., 2015, **87**, 11915-11922.
- [3] S. Hassan, A. M. Nightingale and X. Niu, *Continuous measurement of enzymatic kinetics in droplet flow for point-of-care monitoring*, Analyst, 2016, **141**, 3266-3273.
- [4] S.-Y. Teh, R. Lin, L.-H. Hung and A. P. Lee, *Droplet microfluidics*, Lab Chip, 2008, **8**, 198-220
- [5] F. P. Bretherton, *The motion of long bubbles in tubes*, J. Fluid Mech., 1961, **10**, 166-188.
- [6] S. Jakiela, S. Makulska, P. M. Korczyk and P. Garstecki, *Speed of flow of individual droplets in microfluidic channels as a function of the capillary number, volume of droplets and contrast of viscosities*, Lab Chip, 2011, **11**, 3603.
- [7] D. J. Collins, A. Neild, A. deMello, A.-Q. Liu and Y. Ai, *The Poisson distribution and beyond: methods for microfluidic droplet production and single cell encapsulation*, LabChip, 2015, **15**, 3439-3459.
- [8] I. Beresnev, W. Gaul and R. D. Vigil, *Thickness of residual wetting film in liquid-liquid displacement*, Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys., 2011, **84**, 1-8.
- [9] E. Lac and J. D. Sherwood, *Motion of a drop along the centreline of a capillary in a pressure-driven flow*, J. Fluid Mech., 2009, **640**, 27.
- [10] S. R. Hodges, O. E. Jensen and J. M. Rallison, *The motion of a viscous drop through a cylindrical tube*, J. Fluid Mech., 2004, **501**, 279-301.

- [11] P. Aussillous and D. Quere, *Quick deposition of a fluid on the wall of a tube*, Phys. Fluids, 2000, **12**, 2367–2371.
- [12] L. W. Schwartz, H. M. Princen and A. D. Kiss, *On the motion of bubbles in capillary tubes*, J. Fluid Mech., 1986, **172**, 259–275.
- [13] T. M. Tsai and M. J. Miksis, *Dynamics of a drop in a constricted capillary tube*, J. Fluid Mech., 1994, **274**, 197–217.
- [14] I. Cantat, *Liquid meniscus friction on a wet plate: Bubbles, lamellae, and foams*, Phys. Fluids, 2013, **25**, 3.
- [15] G. F. Teletzke, H. T. Davis and L. E. Scriven, *Wetting hydrodynamics*, Revue de Physique Appliquee, 1988, **23**, 6, 989-1007.
- [16] G. I. Taylor, *Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube*, J. Fluid Mech., 1961, **10**, 2, 161-165.
- [17] M. Mac Giolla Eain, V. Egan and J. Punch, *Film thickness measurements in liquid-liquid slug flow regimes*, Int. J. Heat Fluid Flow, 2013, **44**, 515–523.
- [18] J. Den Chen, *Measuring the film thickness surrounding a bubble inside a capillary*, J. Colloid Interface Sci., 1986, **109**, 341–349.
- [19] A. Huerre, O. Theodoly, A. M. Leshansky, M. P. Valignat, I. Cantat and M. C. Jullien, *Droplets in Microchannels: Dynamical Properties of the Lubrication Film*, Phys. Rev. Lett., 2015, **115**, 3–7.
- [20] J.-C. Baret, *Surfactants in droplet-based microfluidics*, Lab Chip, 2012, **12**, 422–433.
- [21] R. M. Carroll and N. R. Gupta, *Inertial and surfactant effects on the steady droplet flow in cylindrical channels*, Phys. Fluids, 2014, **26**, 12.
- [22] U. Olgac and M. Muradoglu, *Effects of surfactant on liquid film thickness in the Bretherton problem*, Int. J. Multiph. Flow, 2013, **48**, 58–70.
- [23] J. W. Jennings and N. R. Pallas, *An Efficient Method for the Determination of Interfacial Tensions from Drop Profiles*, Langmuir, 1988, **4**, 959–967.
- [24] A. Daerr and A. Mogne, *Measuring liquid surface tension through the pendent drop method : description of a measurement bench and an ImageJ Plugin*, 1–12.
- [25] S.-Y. Lin, K. McKeigue and C. Maldarelli, *Diffusion-controlled surfactant adsorption studied by pendant drop digitization*, AIChE J., 1990, **36**, 1785–1795.