

# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Confinamento di schiume in celle Hele-Shaw

Relatore

Prof. Giampaolo Mistura

Correlatore

Dr. Davide Ferraro

Laureando

Filippo Marinello

Anno Accademico 2018/2019



# Indice

<b>1</b>	<b>Background teorico</b>	<b>3</b>
1.1	Tensione superficiale . . . . .	3
1.2	Superfici idrofile e idrofobe . . . . .	4
1.3	Superfici Impregnate di Lubrificante . . . . .	5
1.4	Cos'è una schiuma . . . . .	6
1.5	Struttura di una schiuma . . . . .	6
1.6	Processi di invecchiamento delle schiume . . . . .	8
1.7	Reologia . . . . .	9
1.8	Schiume quasi 2-D . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Apparato di misura e materiale</b>	<b>12</b>
2.1	Produzione della soluzione per le schiume . . . . .	12
2.2	Apparato di misura . . . . .	13
2.3	Produzione delle Celle Hele-Shaw . . . . .	13
2.4	Apparato sperimentale per lo studio delle LIS . . . . .	14
2.5	Analisi Immagini . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Risultati</b>	<b>16</b>
3.1	Risultati dell'analisi preliminare sulle LIS. . . . .	16
3.2	Risultati sul comportamento delle schiume sui tre tipi di superficie . . . . .	17



# Introduzione

Una schiuma è comunemente definita come una dispersione di bolle in una soluzione acquosa che costituisce un mezzo continuo.

Un parametro fondamentale che permette di caratterizzare la struttura della schiuma è il rapporto  $\phi_l$  fra la frazione volumica di liquido e il suo volume totale. Mediante  $\phi_l$  è possibile distinguere tre diverse tipologie di sistemi: "bubbly liquid", "wet foam" e "dry foam".

La formazione del bubbly liquid avviene per elevati valori di  $\phi_l$  ed, in questo caso, le bolle non si toccano fra loro assumendo forma sferica. Al di sotto di una certa soglia del parametro le bolle entrano in contatto perdendo parzialmente la forma sferica formando così una wet foam. La dry foam, invece, si forma per valori di  $\phi_l$  estremamente ridotti e per questo motivo le bolle assumono forma poliedrica e risultano essere separate solo da un sottile stato di film.

Le schiume sono intrinsecamente instabili e il loro invecchiamento è il risultato di processi che avvengono su diverse scale spaziali e temporali. I processi che portano alla riduzione di bolle all'interno del volume della fase liquida e che conducono, ineluttabilmente, alla loro scomparsa sono principalmente tre: drainage, coarsening e coalescence. Il processo di drainage avviene a causa della forza gravitazionale: la fase liquida, per effetto della forza peso, drena attraverso il network che compone la schiuma portandosi alla sua base. Ciò porta ad un inevitabile assottigliamento del film delle bolle che si trovano sulla parte superiore della schiuma. Il coarsening è, invece, dovuto al flusso della fase gassosa attraverso le membrane semipermeabili che separano le bolle, portando all'aumento del volume di alcune di queste a discapito delle altre. Infine, quando i meccanismi che stabilizzano la struttura della schiuma sono troppo deboli o assenti, avviene il fenomeno del coalescence che consiste nella rottura del film che separa due bolle portando alla loro coalescenza.

Solitamente le schiume si estendono in tutte e tre le dimensioni spaziali. La loro configurazione tridimensionale le porta ad apparire opache a causa della rifrazione e riflessione multipla della luce in tutte le direzioni. Risulta, dunque, molto complesso lo studio di una schiuma 3-D in quanto non è possibile osservare la sua struttura direttamente. Si possono, però, creare particolari tipi di sistema in cui la schiuma viene confinata fra due lamine assumendo così una configurazione quasi 2-D. In questo caso la schiuma appare "trasparente" e risulta di estrema semplicità la visualizzazione diretta della sua struttura interna.

Le schiume, grazie alle loro peculiari proprietà reologiche e per la loro bassa densità, risultano essere alla base di un'ampia gamma d'applicazioni, come ad esempio, per separare sostanze chimiche in processi industriali, per la decontaminazione di centrali nucleari e per processi d'estrazione in pozzi petroliferi. Inoltre sono indispensabili per la produzione di cosmetici e di dispositivi antincendio [6].

Nel caso particolare di questa tesi, si mira a studiare il comportamento di dry foam acquose bidimensionali su differenti tipologie di superfici. Tra queste sono presenti anche le LIS: superfici micropatternate imbevute di lubrificante. Il lubrificante delle LIS permette l'alta mobilità di piccole gocce di fluido depositate sopra, evitando il loro ancoramento a causa dei difetti fisici e chimici della superficie. Le LIS, dunque, sembrano presentarsi come candidate ideali per ridurre gli effetti di bordo delle lamine che confinano le schiume quasi 2-D favorendone lo scorrimento.

Il metodo che è stato applicato per la realizzazione delle superfici lubrificate risulta non essere mai stato precedentemente usato all'interno del laboratorio **LaFSI** dell'Università degli studi di Padova. Si sono, dunque, preliminarmente testate le LIS ottenute con questo metodo per verificarne le loro proprietà.

La tesi è articolata in tre capitoli. Nel primo capitolo viene presentato un sommario dei concetti necessari per caratterizzare le superfici prese in esame e ne viene data una loro descrizione. Segue una breve spiegazione di come è strutturata una schiuma a diverse scale di grandezza, viene descritta la sua evoluzione temporale e la sua reologia. Nel secondo capitolo viene mostrato il set up sperimentale per l'osservazione delle schiume ed è spiegata la procedura che è stata seguita per comporre le celle Hele-Shaw. Il capitolo si chiude con degli accenni all'apparato sperimentale utilizzato per lo studio preliminare della superficie lubrificata usata per le celle Hele-Shaw e dei programmi adoperati per l'analisi dati. Nel terzo ed ultimo capitolo sono riportati i risultati ottenuti dallo studio preliminare della LIS e dello studio del comportamento esibito da parte di dry foam acquose bidimensionali sulle diverse superfici.

# Capitolo 1

## Background teorico

*In questo capitolo verranno presentati brevemente i principali concetti per la comprensione del comportamento e della dinamica dei fluidi su diverse superfici: ideali, reali, idrofobe e lubrificate. Segue una descrizione generale delle caratteristiche presentate da una schiuma e viene brevemente esposta la sua evoluzione temporale e la sua reologia.*

### 1.1 Tensione superficiale

Per studiare la dinamica di un fluido è necessario considerare tre tipologie di forze:

1. le forze di volume
2. le forze viscosi
3. le forze capillari

Le forze di volume, di cui la principale rappresentante è la forza peso, sono di carattere conservativo, mentre le forze viscosi, legate alle forze di taglio, presentano un carattere di tipo dissipativo. Le forze capillari si manifestano in presenza d'interfacce tra fluidi immiscibili e sono legate alla tensione superficiale.

Queste forze dominano per grandi campioni di fluido, mentre via via che si riducono le dimensioni del campione di fluido considerato le forze capillari assumono sempre più maggiore rilevanza.

La tensione superficiale ha origine dall'interazione mutua fra le molecole che costituiscono il fluido che, generalmente per sostanze non polari, è di tipo di Van der Waals. Se l'energia delle molecole all'interno della goccia può essere stimata come  $U$ , allora l'energia delle molecole che si trovano sulla superficie risulta essere circa  $\frac{U}{2}$ , essendo solo parzialmente circondate dalle altre molecole nella fase massiva (*Figura 1.1*). Le molecole superficiali, dunque, si trovano in uno sfavorevole stato energetico e ciò porta il sistema ad ridurre la superficie per aumentare l'energia di legame. La tensione superficiale è una misura diretta di questo deficit per unità di area[1] : se consideriamo una molecola di area  $a^2$  la tensione superficiale sarà dell'ordine  $\gamma \approx \frac{U}{2a^2}$ . Il suo ordine di grandezza varia da qualche decina di  $\text{mJ}/\text{m}^2$  per gli olii fino a qualche centinaio di  $\text{mJ}/\text{m}^2$  per liquidi fortemente coesivi come il mercurio a temperatura ambiente. A livello macroscopico la tensione superficiale può essere espressa come il lavoro  $\delta W$  necessario per accrescere la superficie del fluido di  $dA$ :

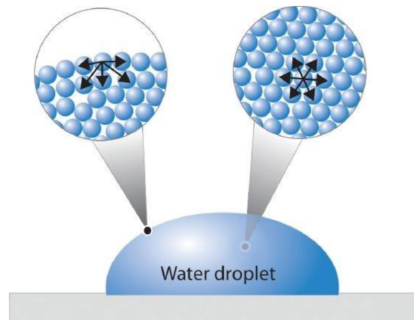


Figura 1.1: *Differenza del numero di interazioni per una molecola all'interno del volume e quella sulla superficie*

$$\delta W = \gamma dA \tag{1.1}$$

Un secondo modo d'interpretare la tensione superficiale è quello di una forza per unità di lunghezza. Se consideriamo, infatti, un rettangolo con tre lati rigidi ed uno mobile supportante una bolla di sapone, quest'ultima esercita una forza sul lato mobile che tende a ridurre l'area del rettangolo. Questa forza è direttamente proporzionale alla tensione superficiale  $\gamma$  e alla lunghezza del lato mobile.

Una conseguenza della tensione superficiale è il generarsi di una differenza di pressione fra l'interno e l'esterno del fluido, detta pressione di Laplace. Se consideriamo, ad esempio una goccia d'olio in acqua, essa assumerà una configurazione sferica e la pressione fra l'interno della goccia e l'esterno risulterà essere  $\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$ , dove  $R$  è il raggio di curvatura della gocciolina d'olio. Nel caso in cui la configurazione della goccia non sia sferica, ma presenti un raggio di curvatura  $R$  che differisca dal raggio di curvatura  $R'$  ad esso ortogonale, la differenza di pressione si può esprimere:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad (1.2)$$

Questa equazione è chiamata *Legge di Young-Laplace* e prende nome da Pierre-Simon de Laplace e Thomas Young.

## 1.2 Superfici idrofile e idrofobe

In generale la tensione superficiale dipende dal tipo d'interfaccia considerato. Come si può osservare in Figura 1.2.(1), una goccia depositata su un'ideale superficie piana solida costituisce un sistema con tre differenti interfacce (solido-gassoso, solido-liquido e liquido-gassoso) e ad ognuna è associata una tensione superficiale.

Nel caso la goccia si trovi in configurazione di equilibrio statico è possibile determinare in modo univoco l'angolo di contatto  $\theta$  fra l'interfaccia liquida e quella solida mediante la relazione:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SW} - \gamma_{SA}}{\gamma_{WA}} \quad (1.3)$$

Dove i pedici indicano l'interfaccia che si sta considerando (W fase liquida, S fase solida e A fase gassosa).

Mediante  $\theta$  possiamo definire due tipi di regimi di "bagnabilità" della superficie solida (Figura 1.2.(2)) :

1. Se  $\theta < 90^\circ$  la superficie si dirà idrofila;
2. Se  $\theta > 90^\circ$  la superficie si dirà idrofoba.

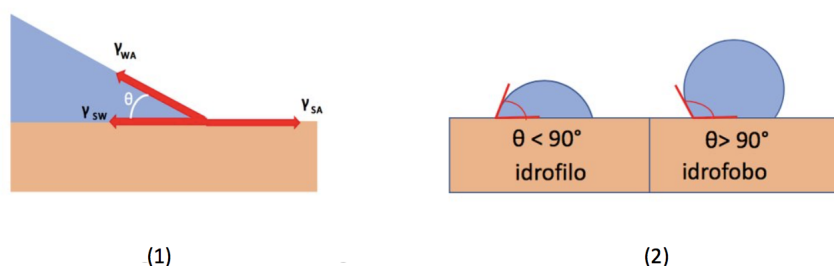


Figura 1.2: In (1) viene mostrato l'angolo di contatto  $\theta$  e le tensioni superficiali per ogni interfaccia. In (2) è mostrata la differenza fra una superficie idrofila e una idrofoba.

L'angolo di contatto è strettamente legato allo *spreading parameter*  $S = \gamma_{SW} - \gamma_{SA} - \gamma_{WA}$ , che misura la differenza di energia superficiale del piano solido quando esso è asciutto o bagnato. Quando  $S > 0$  la superficie viene completamente bagnata dalla goccia che crea un film di spessore nanoscopico, al contrario quando  $S < 0$  la goccia mantiene la forma di una calotta sferica sulla superficie bagnandola solo parzialmente. Nel caso di un piano ideale l'angolo di contatto statico  $\theta$  è l'unico possibile in una condizione di equilibrio. Nelle condizioni reali, però, le superfici solide presentano dei difetti di



carattere fisico o chimico e ciò fa sì che per ridotte inclinazioni della superficie, la goccia depositata rimanga ancorata al piano mantenendo la stessa linea di contatto. La forza che mantiene ancorata la goccia viene denominata *pinning* (Figura 1.3). Ne consegue che nel caso non ideale l'angolo statico non è univocamente definito, ma possa spaziare un range di valori possibili. Il valore dell'angolo massimo è chiamato *advancing contact angle*  $\theta_A$ , mentre il valore dell'angolo minimo *receding contact angle*  $\theta_R$ .

L'*isteresi*, che è definita come la differenza fra  $\theta_A$  e  $\theta_R$ , influenza in modo determinate la risposta di una goccia alle sollecitazioni esterne, per questo motivo risulta ancora d'interesse attuale la ricerca e la produzioni di particolari materiali volti a ridurre l'isteresi.

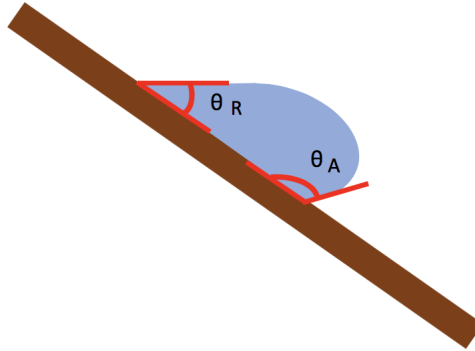


Figura 1.3: È riportata una goccia in uno stato di *pinning*. L'angolo  $\theta_A$  è *advancing contact angle*, mentre l'angolo  $\theta_R$  è *receding contact angle*.

### 1.3 Superfici Impregnate di Lubrificante

In natura sono presenti numerose piante, come ad esempio il loto, le cui foglie esibiscono particolari proprietà idrofobe garantendo un'elevata mobilità delle gocce depositate sopra. Negli ultimi decenni, queste sono state fonte d'ispirazione per la produzioni di particolari materiali che presentano texture con nano e micro-strutture in grado di riprodurre le stesse proprietà.

La micro-struttura permette la formazione di tasche d'aria fra la superficie del materiale e le gocce d'acqua riducendo l'area di contatto solido-liquido e favorendone, in questo modo, lo scivolamento.

Lo strato d'aria che s'interpone fra solido e liquido può, però, venire facilmente scalzato portando la goccia ad uno stato di *pinning*.

Un metodo più efficace di ridurre la superficie di contatto tra solido e liquido consiste nell'impregnare la microstruttura con un lubrificante (che nella maggior parte dei casi può essere un olio silconico) con una bassa tensione superficiale. L'olio rimane intrappolato nella microstruttura per effetto delle forze capillari dovute all'interazione fra il lubrificante e la texture. Questa particolari superfici sono chiamate **LIS** (*Liquid Infused Surfaces*) e vengono, ad esempio, utilizzate in ambito industriale per il food packaging (commercial ketchup refill bottles)[2], per ridurre gli attriti e prevenire la formazione di ghiaccio e incrostazioni. In presenza di una goccia il film di lubrificante può assumere 12 diverse configurazioni di equilibrio [3](alcune sono riportate in Figura 1.4). Nel caso in cui lo spreading parameter  $S = \gamma_{WV} - \gamma_{LV} - \gamma_{LW}$  dell'olio sul liquido soprastante in presenza di vapore è positivo la goccia viene completamente rivestita dall'olio. Questo fenomeno è chiamato *cloaking* e può portare alla parziale perdita di lubrificante a causa dello scorrimento della goccia. Il lubrificante che imbeve la texture della LIS è in grado di coprire i difetti chimici e fisici presenti sulla superficie riducendo l'isteresi. Per questo motivo le LIS risultano molto utili per studiare sistemi di ridotte dimensioni confinati, in quando in grado di ridurre quasi totalmente gli effetti di bordo dovuti alla forza di *pinning*.

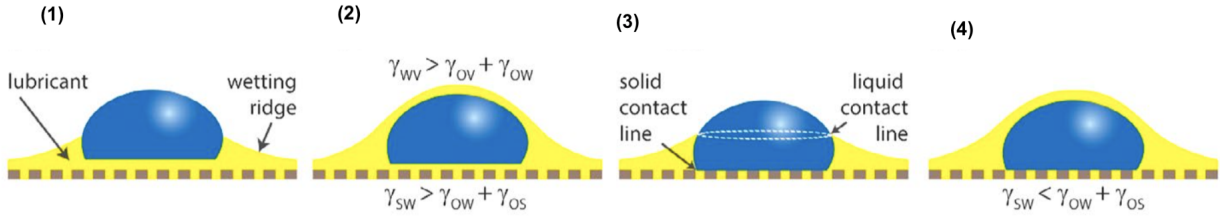


Figura 1.4: schema delle più comuni configurazioni del film lubrificante in presenza di una goccia di fluido. In (2) e (4) la goccia si trova in uno stato di cloaking, mentre possiamo osservare in (3) la goccia è solo parzialmente avvolta. (Immagine da [4])

## 1.4 Cos'è una schiuma

Una schiuma è comunemente definita come una dispersione di bolle di gas in un liquido, nella quale la fase liquida costituisce un mezzo continuo. La frazione di volume di liquido rispetto al volume totale della schiuma  $\phi_l = V_l/V_{schiuma}$  risulta essere un parametro fondamentale che determina profondamente la sua struttura e reologia. A seconda del valore che assume  $\phi_l$  si hanno tre differenti situazioni:

1. Per valori di  $\phi_l$  al di sotto di un determinato valore soglia  $\phi^*$ , detto *close-packing fraction*, le bolle di gas per minimizzare l'energia interfaccia non si toccano formando una dispersione di bolle sferiche, in questo caso si parla *bubbly liquid*.
2. Per valori  $0,05 \lesssim \phi_l < \phi^*$ , si ha che le bolle iniziano ad entrare in contatto tra loro assumendo la forma di bolle schiacciate. La schiuma così ottenuta viene chiamata *wet foam*.
3. Per valori di  $\phi_l \lesssim 0,05$  le bolle di gas, ormai entrate in contatto, assumono sempre di più una forma poliedrica e risultano essere separate le une dalle altre soltanto da un sottile strato di film costituito dalla fase liquida. In quest'ultimo caso si parla di *dry foam*.

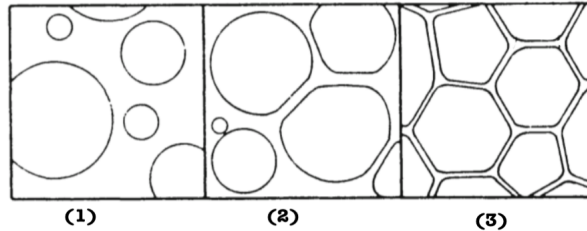


Figura 1.5: Sono schematizzate al variare  $\phi_l$  le diverse schiume. (1) quando  $\phi_l$  è minore del *close-packing fraction* si ha un *bubbly liquid*. (2) Per valori di  $\phi_l$  appena inferiori ad  $\phi^*$  si ottiene una *wet foam*. (3) Per valori di  $\phi_l \rightarrow 0$  le bolle si schiacciano le une contro le altre assumendo forma poliedrica. Si ha, dunque, una *dry foam*.

È importante notare che il passaggio da *bubbly liquid* a *wet foam* è un cambiamento di tipo qualitativo ed avviene ad un fissato valore  $\phi^*$  nel quale la pressione osmotica si annulla, mentre il passaggio da *wet foam* a *dry foam* è puramente quantitativo e la frazione di liquido per il quale avviene il passaggio è stabilito, solitamente, per frazioni di liquido inferiori al 5%.

Una seconda distinzione che si può fare riguarda la struttura della schiuma: nel caso la struttura risulti ordinata e le bolle presentino tutte all'incirca lo stesso diametro si parla di schiume *monodisperse*, mentre nel caso la struttura risulti disordinata, invece, si dicono *polidisperse*.

## 1.5 Struttura di una schiuma

La reologia e l'invecchiamento di una schiuma sono il risultato d'interazioni fra processi che avvengono su differenti scale temporali e di lunghezza (Figura 1.6). Per descrivere in modo esaustivo tale sistema

necessitiamo di distinguere quattro differenti scale:

1. La scala molecolare ( $\approx 10^{-6} - 10^{-8}m$ );
2. La scala a cui si distingue la distribuzione della fase liquida tra le bolle ( $\approx 10^{-4} - 10^{-6}m$ );
3. La scala delle singole bolle ( $\approx 10^{-2} - 10^{-4}m$ );
4. La scala dell'osservatore ( $\approx 10^2 - 1m$ ), a cui la schiuma appare omogenea;

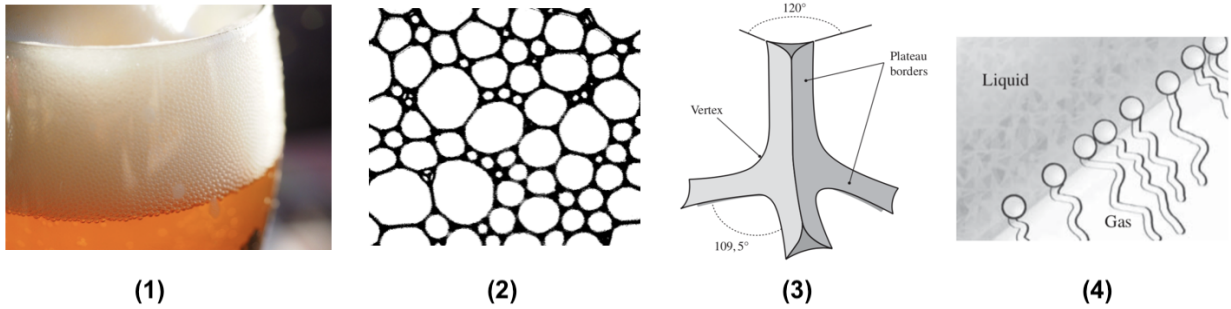


Figura 1.6: È riportata la struttura di una schiuma a differenti scale: (1) La scala dell'osservatore, (2) la scala delle singole bolle, (3) la scala in cui si distingue la fase liquida tra le bolle e (4) la scala molecolare.

A livello molecolare la presenza di un *surfattante* (o tensioattivo) è essenziale per rendere stabile la schiuma [5]. I surfattanti sono molecole, principalmente, costituite da una testa idrofila e una lunga catena di atomi di carbonio che costituisce la coda idrofoba. Il surfattante presente nella soluzione acquosa riduce la tensione superficiale  $\gamma$  fra liquido e gas favorendo la formazione di interfacce fra i due mezzi. La comprensione dell'abbassamento della tensione superficiale sta nella piccola carica trasportata dal tensioattivo: le bolle di gas ricoperte da un monostrato di molecole cariche si respingono a vicenda equilibrando l'interazioni di Van der Waals.

Su dimensioni dell'ordine  $10^{-4} - 10^{-6}m$  si può distinguere chiaramente la fase liquida che costituisce un network in cui il liquido può scorrere liberamente all'interno. Le membrane di film che costituiscono le pareti delle bolle si intersecano a gruppi di tre formando canali, detti bordi di Plateau, contenenti la maggior parte della fase liquida e quattro di questi bordi si intersecano ai vertici (o nodi) di ciascuna bolla.

Per determinare le condizioni che deve rispettare la struttura di una schiuma affinché sia garantito l'equilibrio meccanico Joseph Plateau elaborò le seguenti leggi che portano il suo nome, e che sono sempre rispettate in prima approssimazione nel caso reale per schiume secche:

1. **Equilibrio delle facce:** I film sono lisci e hanno curvatura media costante data dalla legge di Young-Laplace;
2. **Equilibrio dei bordi di Plateau:** il film si incontra sempre a gruppi di tre, formando angoli con ampiezza  $\Phi = 120^\circ$ ;
3. **Equilibrio dei vertici:** I bordi di Plateau si incontrano ai vertici a gruppi di quattro formando angoli  $\Phi \approx 190.5^\circ$

Nella scala delle singole bolle è possibile determinare il rapporto  $\phi_l$  fra la frazione di volume del liquido e quello della schiuma totale. Questa quantità ci permette anche di stimare la densità della schiuma come  $\rho = \rho_l \phi_l + \rho_g (1 - \phi_l) \approx \rho_l \phi_l$ , dove  $\rho_l$  e  $\rho_g$  sono rispettivamente le densità della fase liquida e di quella gassosa.

Notiamo che, in generale, il  $\phi_l$  risulta molto piccolo e, dunque, la schiuma risulterà essere poco densa rispetto al liquido che lo costituisce questo torna utile in molte applicazioni industriali, per esempio, nell'estrazione di petrolio si fa uso di schiume acquose: la loro bassa densità permette di ridurre la pressione idrostatica all'interno del pozzo con significativi vantaggi per diversi chilometri di profondità[6].

Alla scala dell'osservatore la schiuma appare come un mezzo continuo e opaco. L'opacità della schiuma è dovuta al suo elevato numero di interfacce che riflettono e rifrangono in modo multiplo la luce in tutte le direzioni. A questa scala la schiuma può presentare numerose configurazioni stabili, questo perché, nonostante, le bolle debbano rispettare le leggi di Plateau minimizzando l'energia d'interfaccia, esse possono trovarsi in numerose condizioni da soddisfarle e data la loro scarsa mobilità la schiuma si troverà in una delle tante possibili configurazioni di minimo locale dell'energia.

## 1.6 Processi di invecchiamento delle schiume

Le schiume non si formano in modo spontaneo, ma è necessario fornire sufficiente energia a permettere la dispersione del gas all'interno della fase liquida. Inoltre, si può osservare che la sola energia non è sufficiente a garantirne la sua formazione, ma è necessaria la presenza di tensioattivi che permettano l'abbassamento della tensione superficiale migliorando la *fomability* della soluzione. La schiuma, dunque, è il risultato dell'equilibrio di forze contrapposte che con il passare del tempo condurranno alla riduzione del numero di bolle all'interno della schiuma fino alla sua definitiva scomparsa. I processi che portano alla morte della schiuma sono tre: *drainage*, *coalescence* e *coarsening*. Tali meccanismi agiscono su scale di grandezza e temporali differenti e a seconda delle caratteristiche della schiuma e in alcuni casi uno di questi può prevalere rispetto agli altri.

Il *drainage* è un meccanismo la cui causa è d'attribuirsi alla forza gravitazionale e alle forze capillari che portano ad una redistribuzione della parte liquida all'interno della schiuma. Il liquido sottoposto all'effetto della forza peso è libero di "drenare" attraverso i bordi di Plateau per portarsi alla base della schiuma. Su scala delle singole bolle la descrizione del flusso risulta molto complessa: il flusso proveniente da diversi canali confluisce nel vertice per poi dividersi in altri due canali [7]. Su scala dell'osservatore il fenomeno appare più semplice e può essere modellizzato dall'equazione di Darcy che descrive il flusso di un liquido attraverso un mezzo poroso. Un esempio di *drainage* è riportato in Figura 1.7, si può osservare che la schiuma alla base è costituita da bolle di forma sferica e risulta piuttosto bagnata, salendo progressivamente le bolle assumono una struttura poliedrica e la schiuma risulta essere più secca.

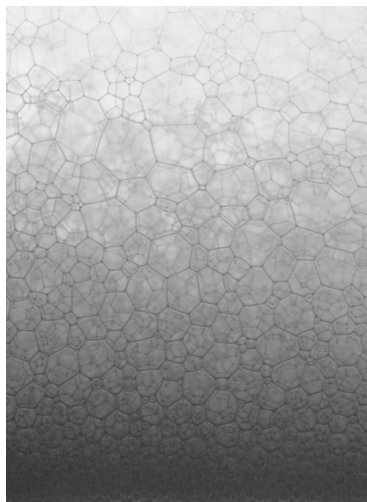


Figura 1.7: Esempio di *drainage*: la schiuma alla base risulta bagnata e le bolle assumono forma sferica, mentre salendo la schiuma risulta secca e le bolle hanno forma poliedrica.

Oltre al *drainage* un altro processo che modifica la struttura macroscopica della schiuma è il *coarsening*. Il film che separa le bolle risulta essere come una membrana semipermeabile che permette parzialmente la diffusione del gas da una parte all'altra. Avviene in questo modo che le bolle più grosse aumentino il loro volume a discapito di quelle più piccole. La legge che descrive la variazione

delle dimensioni di una bolla di una schiuma secca con un numero di  $n$  facce è stata determinata da Mullins. Essa ci dice che le bolle con un numero  $n$  di facce superiore a 13 tendono a crescere mentre le bolle con un numero inferiore si sgonfiano fino a scomparire. Il processo di coarsening avviene su scale temporale molto lunga e per questo in generale viene assunto come processo quasi-statico, ovvero come un susseguirsi di stati in equilibrio meccanico.

Quando i meccanismi che stabilizzano la struttura della schiuma sono troppo deboli o assenti il film che separa due bolle si rompe portando alla loro coalescenza. Il risultato di questo processo è la drastica riduzione del numero di bolle o della perdita parziale di gas da parte della schiuma. Il coalescence è fortemente legato al drainage che induce l'assottigliamento del network e dipende dalla natura del tensioattivo presente. A dispetto delle numerose ipotesi fatte per spiegare la sua origine[8] il coalescence rimane ancora il processo di evoluzione temporale delle schiume meno conosciuto.

## 1.7 Reologia

Le schiume esibiscono importanti proprietà meccaniche per applicazioni di natura industriale.

Per comprendere la reologia di una schiuma, ovvero come si deforma in risposta a una forza alla quale viene sottoposta, è necessario trovarsi ad una scala di lunghezza abbastanza grande da poter ignorare i dettagli della microstruttura e da poterla considerare un mezzo continuo.

Prendiamo in considerazione un volumetto di schiuma a forma di parallelepipedo, i cui lati sono paralleli agli assi cartesiani del nostro sistema di riferimento inerziale e supponiamo che la faccia superiore parallela al piano  $xz$  sia sottoposta a una forza di taglio, cioè anch'essa parallela al piano  $xz$  (Figura 1.8). Definiamo *shear strain* come la tangente dell'angolo di deformazione  $\epsilon = \frac{u}{d}$  e *shear stress*  $\sigma_{xy}$  l'intensità della forza di taglio esercitata per unità di superficie.

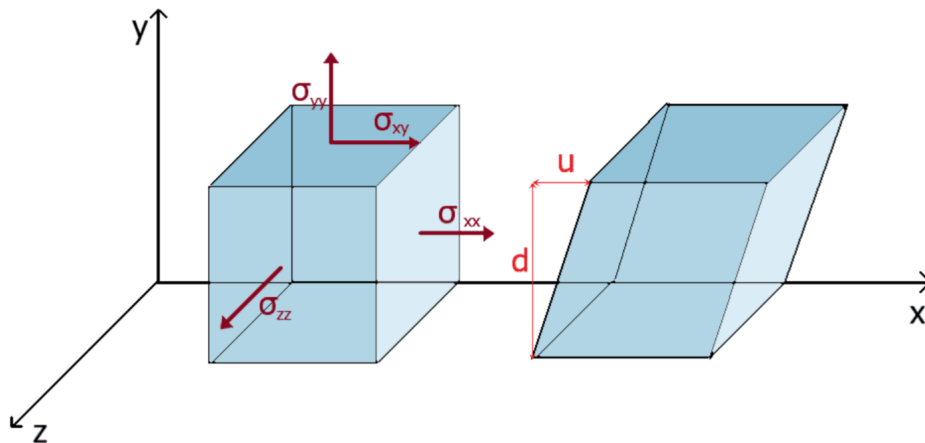


Figura 1.8: La schiuma viene mostrata come mezzo continuo e vengono riportate le grandezze necessarie per definire lo shear stress e lo shear strain.

Una schiuma acquosa solitamente mostra differenti comportamenti a seconda dell'intensità dello shear stress applicato.

Per piccoli shear stress applicati la schiuma presenta un comportamento elastico: questa si deforma in modo reversibile, mentre l'area del film cresce immagazzinando energia meccanica. Quando lo sforzo di taglio cessa la schiuma ritorna alla forma iniziale rilasciando l'energia meccanica. Il comportamento elastico può essere descritto dalla legge di Hooke:

$$\sigma_{xy} = G\epsilon \quad (1.4)$$

Dove la costante  $G$  è detta *static shear modulus*.

Oltre una certa intensità dello shear stress la deformazione diventa irreversibile portando la schiuma

ad acquisire una nuova forma; tale comportamento è detto di tipo plastico.

Un ultimo comportamento che le schiume presentano per elevati stress è quello di tipo viscoso: la schiuma scorre in modo irreversibile come un liquido dissipando la maggior parte dell'energia, la quale dipende dal tasso di deformazione.

## 1.8 Schiume quasi 2-D

Solitamente una schiuma si estende in tutte le dimensioni spaziali disponibili assumendo una configurazione tridimensionale. Le schiume 3-D risultano opache a causa della rifrazione e riflessione multipla della luce in tutte le direzioni rendendo quasi impossibile l'osservazione e lo studio della struttura direttamente. Nel caso in cui la schiuma sia abbastanza monodispersa è possibile forzare le bolle a riarrangiarsi in un singolo strato, ad esempio confinandole fra due lamine. Nel caso in cui l'interfaccia superiore e inferiore di ogni bolla del monostrato è a contatto con le due superfici della lamina si parla di *schiuma quasi 2-D*. Le schiume quasi 2-D risultano "trasparenti" rendendo piuttosto semplice lo studio diretto della struttura interna.

Le schiume quasi 2-D risultano anche essere più stabili delle schiume tridimensionali. Quando le due superfici in cui sono confinate le bolle sono disposte orizzontalmente il drainage, infatti, risulta trascurabile. Le lamine, anche, proteggono la fase liquido dall'evaporazione che riduce l'assottigliamento del film e ciò minimizza il coalescence.

Risulta di fondamentale importanza lo studio della struttura in quanto determina le principali proprietà di una schiuma quasi 2-D. Osservando attentamente la Figura 1.9, si può osservare che sono presenti due differenti bordi di Plateau quelli interni che sono formati dal congiungimento del film d'interfaccia di tre bolle e quelli esterni (o superficiali) risultanti dalla congiunzione del film con la superfici delle lamine.

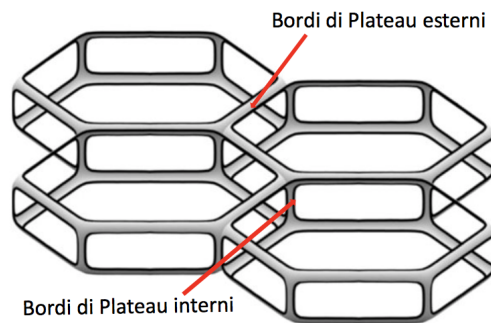


Figura 1.9: È riportata la struttura di una schiuma quasi 2-D e vengono messi in risalto i diversi tipi di bordi di Plateau. (Immagine da [9])

L'energia di una schiuma quasi 2-D all'equilibrio dipende solamente dalla struttura del network osservata lungo una sezione trasversale e può essere calcolata come:

$$E = 2\lambda \sum l_{ij} \quad (1.5)$$

Dove  $\lambda$  è la tensione di linea (la cui unità di misura è il Newton) che consiste nell'energia  $dE$  che bisogna fornire al sistema per allungare il perimetro di  $dl$ , mentre  $l_{ij}$  è la lunghezza del perimetro in comune fra la bolla  $i$ -esima e quella  $j$ -esima.

Si può anche riformulare un analogo bidimensionale delle leggi di Plateau nel modo che segue:

1. I bordi delle bolle sono archi di circonferenza;
2. I bordi si incontrano a gruppi formando un angolo di  $120^\circ$ ;
3. I bordi toccano le pareti che delimitano il sistema formando angoli di  $90^\circ$ .

Il flusso di una schiuma quasi 2-D nonostante presenti molte somiglianze con il flusso di una schiuma tridimensionale contiene alcuni aspetti che lo portano a differire. La schiuma quasi 2-D è spesso confinata fra due lastre. È, dunque, necessario considerare gli effetti di bordo causati da attriti e difetti chimico e fisici delle lamine. Risulta, dunque, di attuale interesse trovare nuove tecniche e superfici in grado di ridurre effetti dovuti alle superfici confinanti la schiuma.

## Capitolo 2

# Apparato di misura e materiale

*In questo capitolo si è voluto riportare la ricetta usata per la realizzazione della soluzione per la produzione delle schiume secche che si vuole analizzare. Viene poi mostrato il set up sperimentale ed è spiegata la procedura che è stata seguita per comporre le celle Hele-Shaw e il modo in cui sono state trattate le superfici di quest'ultime. La ricetta adoperata per preparare le LIS risulta essere un metodo mai stato precedentemente utilizzato all'interno del laboratorio LaFSI dell'Università degli studi di Padova. Segue dunque una breve descrizione della procedura utilizzata per testare tali superfici lubrificate. Infine sono presentati i programmi usati per analizzare i dati raccolti.*

### 2.1 Produzione della soluzione per le schiume

Per lo studio delle schiume in celle Hele-Shaw, si è realizzato una soluzioni di 1-tetradeciltrimetil ammonio bromuro ( $C_{17}H_{38}BrN$ ) e di 1-dodecanolo ( $C_{12}H_{26}O$ ) in acqua ultrapura, ovvero avente resistività non inferiore a  $18,2M\Omega cm$ . 1-tetradeciltrimetil ammonio bromuro, comunemente chiamato TTAB, presenta una testa idrofila positiva che lo rende un surfattante cationico e la componente tensionativa della soluzione, mentre l'aggiunta di 1-dodecanolo migliora la stabilità delle schiume prodotte. La dose di TTAB usata per la soluzione consiste di 60 g/L, mentre la quantità di 1-dodecanolo è pari a 3 g/L. Per pesare la quantità di TTAB necessaria alla realizzazione della soluzione si è utilizzata una bilancia analitica con precisione di 0.0001 g, mentre per il 1-dodecanolo, si è ricorso ad una pipetta con precisione di  $20\mu l$ .

Come si può osservare dalla Tabella 2.1, 1-dodecanolo presenta un'elevata temperatura di fusione e una bassa solubilità in acqua, perciò, per rendere omogenea la soluzione, è stato usato lo stir per circa 30 minuti.

Analisi precedentemente svolte mostrano che per soluzioni ottenute con queste dosi di TTAB e 1-dodecanolo si ottengono mediamente schiume più secche e la formazione della schiuma avviene in tempi più rapidi rispetto che con diverse quantità di tensioattivo e 1-dodecanolo.

	<b>1-dodecanolo</b>
Massa Molare	186.33 g/mol
Densità	0.83 g/cm <sup>3</sup>
Solubilità (25°C)	4 mg/L
Temperatura di fusione	24° C

Tabella 2.1: Proprietà chimiche e fisiche del 1-dodecanolo [10]



## 2.2 Apparato di misura

L'apparato di misura utilizzato per la presa dati è riportato in Figura 2.2.

Il cuore dell'apparato è rappresentato dal gorgogliatore (1) che è costituito inferiormente da un contenitore di simmetria cilindrica in cui ha sede il capillare che genera le singole bolle della schiuma da studiare. La parte superiore del gorgogliatore, che è stata realizzata appositamente con la stampante 3-D, fa una curva di  $90^\circ$  e la sua parte estrema permette di inserire la cella Hele-Shaw (2), al cui interno si osserverà il flusso della schiuma prodotta dal capillare. Il capillare è di dimensione micrometriche ( $\approx 9\mu m$ ). Si aspira, infatti, ad ottenere una schiuma secca e il più possibile monodispersa e per questo motivo le dimensioni del diametro delle bolle dev'essere micrometrico.

Per osservare il fluire della schiuma all'interno del canale della cella, si è utilizzato una fotocamera *MiKrotron High-Speed camera EOSens CL* (3) supportante un obiettivo da microscopio *Nikon CFI Plan Achor 10x/0.25*. Per ottenere immagini in cui venissero messi in risalto i bordi di Plateau esterni della schiuma abbiamo usato la tecnica del black field. Per realizzare il black field è stato posto sotto la cella Hele-Shaw, in corrispondenza della telecamera, una lampada (4) la cui parte centrale è stata appositamente oscurata in modo da evitare che il campione fosse sottoposto a raggi diretti. Per produrre la schiuma il gorgogliatore è stato collegato attraverso un tubicino ad un generatore di pressione costante(5).

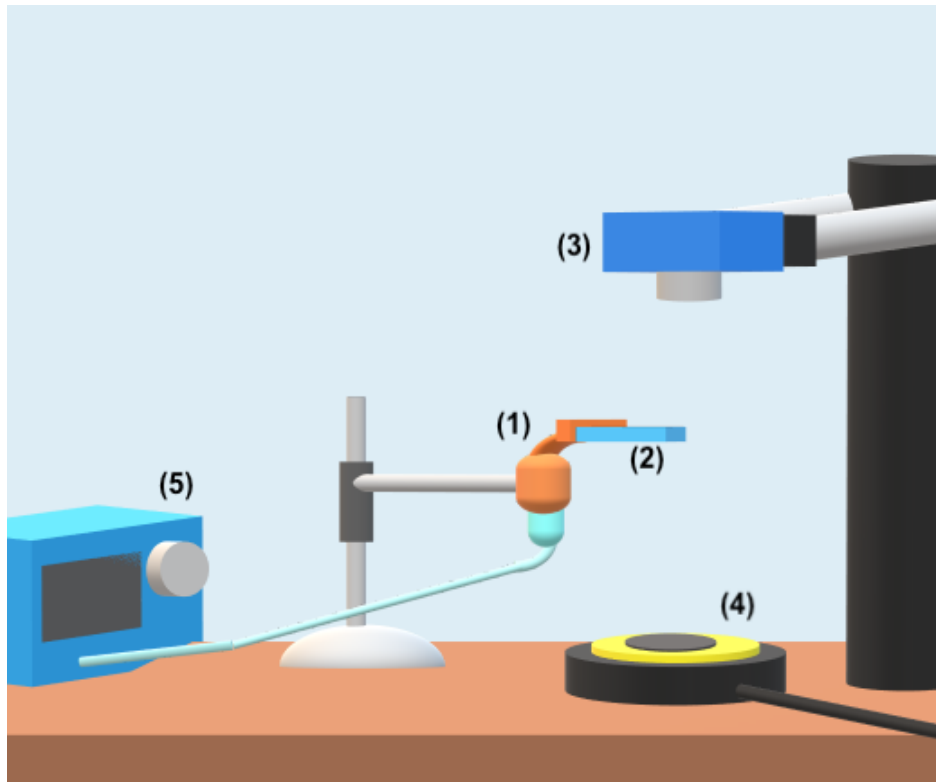


Figura 2.1: É riportata una riproduzione degli elementi costituenti l'apparato sperimentale usato per osservare le schiume.

## 2.3 Produzione delle Celle Hele-Shaw

Le celle Hele-Shaw realizzate sono di tre differenti tipi. Ciò che le differenzia è la preparazione del substrato del canale in quanto si è interessati ad osservare il comportamento di una schiuma su diverse superfici. Le superfici d'interesse per questo studio sono di tipo:

1. idrofile;
2. idrofobe;

### 3. lubrificate.

In generale, per realizzare tutte le celle Hele-Shaw si è partiti da due vetrini di dimensione  $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}$  che sono stati accuratamente puliti con acqua distillata, etanolo e acetone per rimuovere eventuali impurità presenti sulla superficie. Fra i due vetrini sono stati interposti tre strati sovrapposti di biadesivo in PVC di spessore nominale di  $40 \mu\text{m}$ , in modo d'avere un canale di altezza pari a  $120 \mu\text{m}$ . Mentre per realizzare un canale con superfici idrofile non è stato necessario svolgere nessun ulteriore trattamento sui vetrini prima di unirli con il nastro biadesivo. Per ottenere superfici idrofobe si sono immersi i due vetrini per circa metà all'interno di una soluzione di toluene con 2% V/V di OTS (Figura 2.2) per venti minuti. In seguito sono stati lasciati sotto cappa per circa 24h in modo tale che il toluene evaporasse e OTS si depositasse sulla superficie dei vetrini.

La scelta d'immergere solo parzialmente i due vetrini in soluzione (e dunque di ottenere solo metà canale della cella idrofobo) è dovuto al fatto che ciò permette di osservare con maggior facilità eventuali cambiamenti di comportamento di una schiuma che passa da una superficie all'altra.

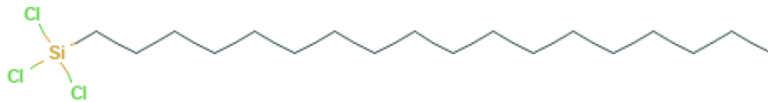


Figura 2.2: Struttura di una molecola di OTS ( $C_{18}H_{37}Cl_3Si$ ). La coda della molecola è formata da una lunga catena di atomi di carbonio e idrogeno, mentre la testa è costituita da un atomo di silicio legato a tre atomi di cloro [11].

Per realizzare la cella con superfici lubrificate si sono silianizzati parzialmente di OTS i vetrini nel modo precedentemente descritto per poi ricoprirli di un strato micrometrico d'olio silconico da 100cSt. Il ricoprimento delle superfici di OTS è avvenuta utilizzando il *dip-coater*: un strumento che permette di regolare la velocità di estrazione del campione dal bagno d'olio in modo da ottenere uno strato di lubrificante dello spessore desiderato. Nello specifico si è regolata la velocità di estrazione del dip-coater pari a  $7,9 \text{ mm/min}$ , in modo da ottenere uno strato di olio silconico di circa  $10 \mu\text{m}$ .

Per questo studio è sufficiente che lo strato di lubrificante sia superiore ai  $6 \mu\text{m}$  che risulta essere il minimo spessore per il quale il lubrificante riesce a coprire totalmente i difetti della superficie sottostante.

## 2.4 Apparato sperimentale per lo studio delle LIS

Il metodo che è stato applicato per la realizzazione delle superfici lubrificate, adoperate per le celle Hele-Shaw, risulta non essere mai stato precedentemente usato all'interno del laboratorio **LaFSI** dell'Università degli studi di Padova. Si è, dunque, inizialmente verificato che le superfici imbevute d'olio silconico preparate con questa ricetta presentassero effettivamente i comportamenti attesi da una LIS.

Per questo motivo sono stati preparati due differenti campioni preliminari costituiti da un vetrino totalmente silianizzati con OTS e imbevuti con olio silconico. Un campione è stato immerso in olio silconico con viscosità cinematica pari a 1000 cSt, mentre il secondo è stato ricoperto con lo stesso olio silconico che si era intenzionati ad usare per la preparazione delle celle Hele-Shaw e che presenta una viscosità uguale a 100 cSt. Si è poi testato lo scivolamento di alcune gocce d'acqua di volume  $10 \mu\text{l}$  sui due campioni.

L'apparato sperimentale che ha permesso di studiare lo scivolamento delle gocce è costituito da un piano inclinato che permette la sua regolazione in pendenza con precisione del decimo di grado. Le gocce sono state depositate manualmente usando una micropipetta con precisione di  $2 \mu\text{l}$  e si è ripreso lo scivolamento con una camera *emphPulnix TM1402CL* supportante un obiettivo *Navitar 7000*.

Maggiori specifiche sull'apparato usato per lo studio preliminare della LIS sono riportate nella sezione 2.2 di [11].

## 2.5 Analisi Immagini

Le immagini acquisite per lo studio delle schiume sono state analizzate utilizzando il programma *ImageJ*. In primo luogo si sono determinate le diverse lunghezze in pixel utilizzando la funzione "Measure" di *ImageJ*. Successivamente per determinare la conversione pixel-metri, che dipende dal fattore d'ingrandimento e dalla risoluzione dell'obiettivo, si è raccolta una seconda immagine di un campione di calibrazione la cui lunghezza è nota.

Questa procedura è stata utilizzata, ad esempio, per stimare il diametro estremo del capillare usato per produrre la schiuma. In primo luogo è stata acquisita l'immagine del capillare mostrato in Figura 2.3 (1) e, utilizzando *ImageJ*, si è misurato il valore in pixel del suo diametro in prossimità della punta. Successivamente si è acquisito un'immagine del campione di calibrazione riportato in Figura 2.3 (2) di cui è nota la lunghezza fra una tacca e l'altra ( $10\mu\text{m}$ ). In questo modo si è potuto svolgere la conversione pixel-metro per la misura del diametro del capillare che risulta essere  $\approx 9\mu\text{m}$ .

Per i video registrati durante lo scivolamento di gocce su campioni lubrificati con olio silconico è stato, invece, usato il programma *Labview*. Dopo aver ruotato l'immagine in modo d'avere il piano in orizzontale si è utilizzato un algoritmo all'interno del programma che permette di determinare la posizione (in pixel) di contatto anteriore e posteriore della goccia per ogni singolo frame all'interno di un regione fissata precedente dall'operatore. In seguito mediante una misura di calibrazione si è potuto determinare la posizione della goccia ad ogni istante e ricavarne la velocità a regime.

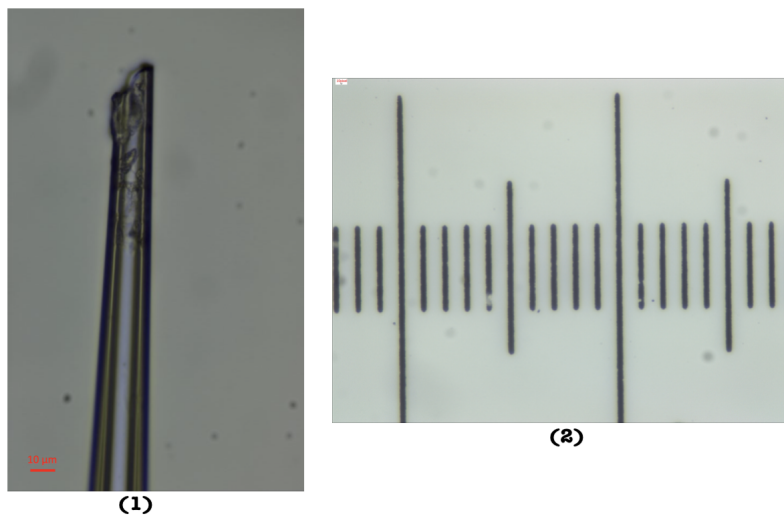


Figura 2.3: (1) Capillare utilizzato nel gorgogliatore per produrre la schiuma. Il diametro della punta risulta essere  $\approx 9\mu\text{m}$ . (2) Campione di calibrazione usato per la conversione pixel-metro. La distanza fra tacca e tacca è  $10\mu\text{m}$ .

# Capitolo 3

## Risultati

In questo capitolo vengono presentati i risultati dello studio preliminare della superficie lubrificata che è stata usata per realizzare i canali delle celle Hele-Shaw. Successivamente si espone i comportamenti di una schiuma su superficie idrofila, idrofoba e lubrificata.

### 3.1 Risultati dell'analisi preliminare sulle LIS.

Misurando la velocità di gocce d'acqua per diverse inclinazioni dei campioni, si è potuto dare una loro prima caratterizzazione delle proprietà di superfici ricoperte da un film lubrificante.

Due importanti coefficienti adimensionali che sono stati utilizzati per studiare i dati raccolti sono il *Capillary number* e il *Bond number*. Il Capillary number è definito in questo caso come  $C_a = \mu_W V / \gamma_{WA}$ , dove  $\mu_W$  è la viscosità dinamica della goccia d'acqua,  $V$  la velocità a regime e  $\gamma_{WA}$  è la sua tensione superficiale in presenza d'aria. il Bond number è, invece, definito come:

$$B_{O\alpha} = \frac{\Omega^{\frac{2}{3}} \rho_W g \sin \alpha}{\gamma_{WA}} \quad (3.1)$$

Dove  $\Omega$  è il volume della goccia,  $\rho_W$  è la sua densità,  $\alpha$  l'angolo di inclinazione del campione su cui la goccia sta scivolando e  $g$  è la costante di gravità. Plottando per i due campioni il Capillary number, moltiplicato per il rapporto  $\mu_O / \mu_W$  fra la viscosità dinamica dell'olio e quello della goccia, in funzione del Bond number si è ottenuto il seguente grafico:

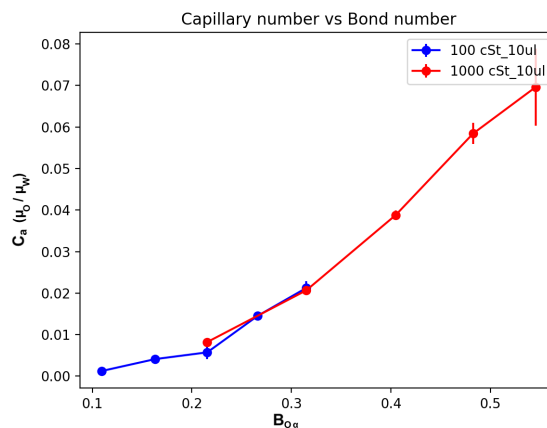


Figura 3.1: Il grafico rappresenta per i campioni silanizzati con OTS e imbevuti di olio silconico da 100 e 1000 cSt il valore della quantità  $C_a \mu_O / \mu_W$ , dove  $\mu_O$  in funzione del Bond number

Si nota che i dati ottenuti dai due campioni, per valori di Bond number nel range compreso fra 0,2 e 0,3, cadono all'interno della stessa curva. Questo suggerisce che i due campione esibiscono il medesimo

comportamento. Il grafico ottenuto, inoltre, risulta avere lo stesso andamento dei dati presentati nella **Fig. 4 (d)** dell'articolo [3] che descrive il comportamento caratteristico di una goccia d'acqua che scivola su una superficie lubrificata.

Si è confrontata inoltre la mobilità di gocce d'acqua con volume di  $10\mu l$  sulle tre superfici studiate, andando ad osservare l'angolo d'inclinazione a cui le gocce iniziano a scivolare. Sulle superfici idrofile come il vetro le gocce rimangono strettamente ancorate alla superficie anche per angoli superiori a  $90^\circ$ , mentre per le superfici trattate con OTS si osserva che le gocce iniziano a scorrere per angoli d'inclinazione di circa  $60^\circ$ . Infine, per le superfici lubrificate con olio silconico da 100 cSt e 1000 cSt, le gocce iniziano già a scivolare per angoli inferiori a  $5^\circ$ . Ciò conferma che le superfici dei nostri campioni hanno una bassa adesione per gocce di volume pari a  $10\mu l$ .

## 3.2 Risultati sul comportamento delle schiume sui tre tipi di superficie

Il comportamento delle schiume, osservate scorrere sulle tre tipologie di superfici realizzate, risulta essere fondamentalmente differente.

In primo luogo si è fatto scorrere la schiuma su una superficie completamente idrofila e si è acquisita una sequenza d'immagini a 110fps. Un'immagine ottenuta è riportata nella Figura 3.2.(1) e (2). Il suo flusso risulta procedere a velocità costante durante tutto il periodo d'osservazione.

Al fine di osservare il comportamento della schiuma su una superficie idrofoba si è usato la cella di Hele-Shaw silianizzata con OTS (come riportato nella sezione 2.4) incastrando la sua estremità non trattata all'interno del gorgogliatore e posizionando la telecamera in corrispondenza del punto di transizione fra la superficie idrofila e la superficie trattata. Si è poi acquisita una sequenza d'immagini a 110 fps. Come si osserva nella sequenza d'immagini riportate sotto (Figura 3.3.(1)-(2)-(3)-(4)) quando la schiuma arriva a contatto con la superficie ricoperta di OTS si verifica l'effetto del coalescence: parte del film che separa le bolle si spezza. Una ridottissima parte della schiuma riesce a sconfinare sulla superficie coperta con OTS assumendo una configurazione polidispersa.

Per l'acquisizione delle immagini con celle Hele-Shaw con un canale con superficie lubrificata si è proceduto in modo simile a come si è fatto con la cella silianizzata con OTS.

Dalle acquisizioni raccolte si osserva la distruzione completa della schiuma da parte della LIS, causata dalla sua ridotta isteresi. Si nota chiaramente dalla Figura 3.4 che quando la schiuma è ancorata sulla superficie idrofila risulta presentare una configurazione secca con bolle di forma poliedrica, mentre quando giunge a contatto con la LIS le bolle assumono forma sferica tipiche di una wet foam. Si ha, infine, una completa rottura del film delle bolle e la soluzione che componeva il network della schiuma fluisce lungo la superficie lubrificata della cella. A causa della bassa isteresi risulta, dunque, impossibile osservare il flusso di una dry foam su superfici idrofobe e lubrificate in quanto, entrando in contatto con la schiuma, inducono il fenomeno del coalescence portando alla parziale o totale rottura del film che separa le bolle.

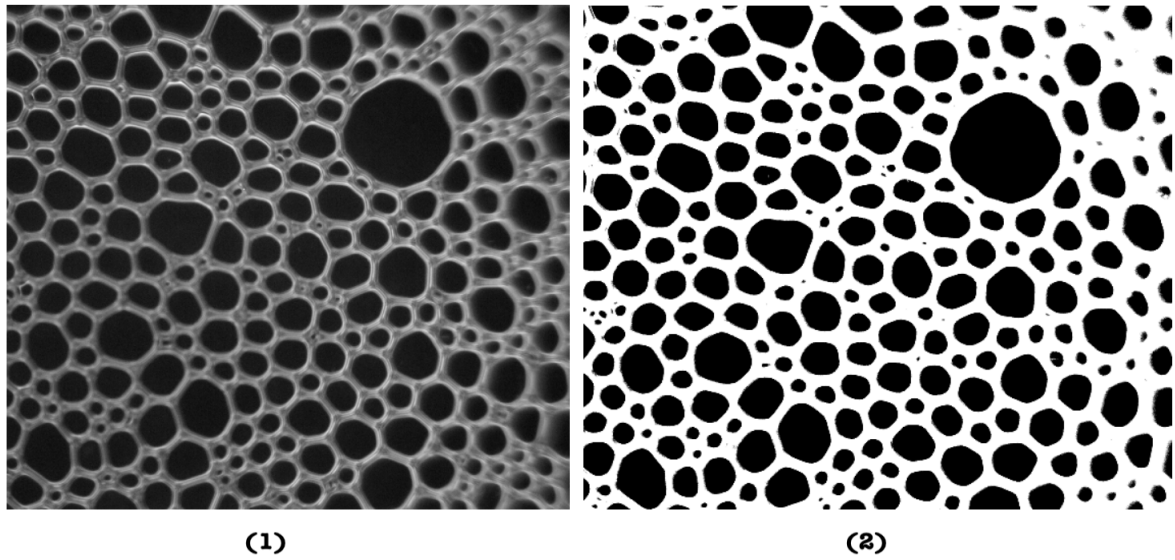


Figura 3.2: (1) Foto di una schiuma che scorre in un canale con superfici idrofile. La schiuma risulta essere secca e sufficientemente monodispersa. (2) La foto precedente convertita in binario con imageJ per mettere in risalto i bordi di Plateau esterni.

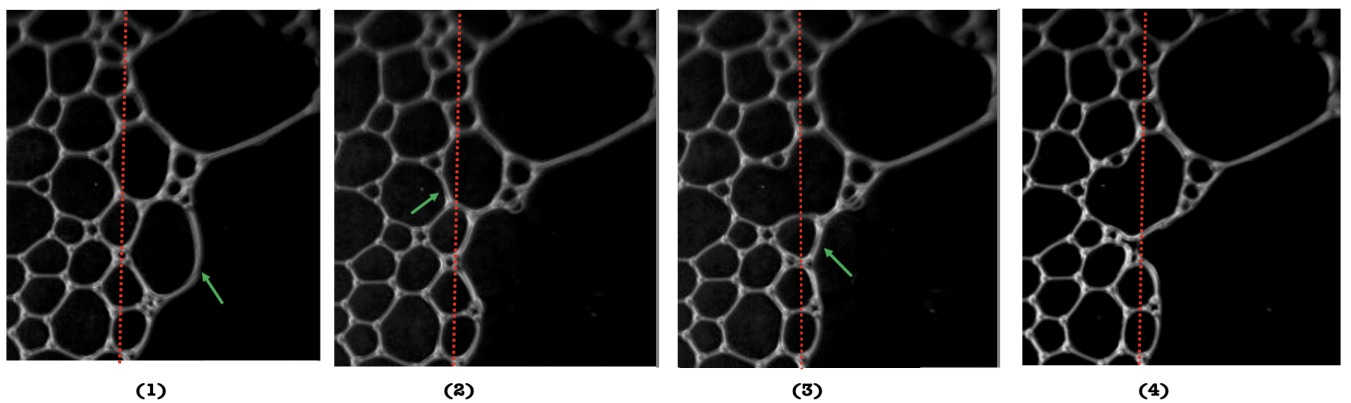


Figura 3.3: (1)-(2)-(3)-(4) Nella sequenza di foto si osserva una schiuma giungere a contatto con una superficie idrofoba (tratteggiata in rosso). Si osserva il fenomeno del coalescence indotto dalla superficie trattata. Con le frecce verdi vengono indicate le parti di film che si spezzano nel frame successivo.

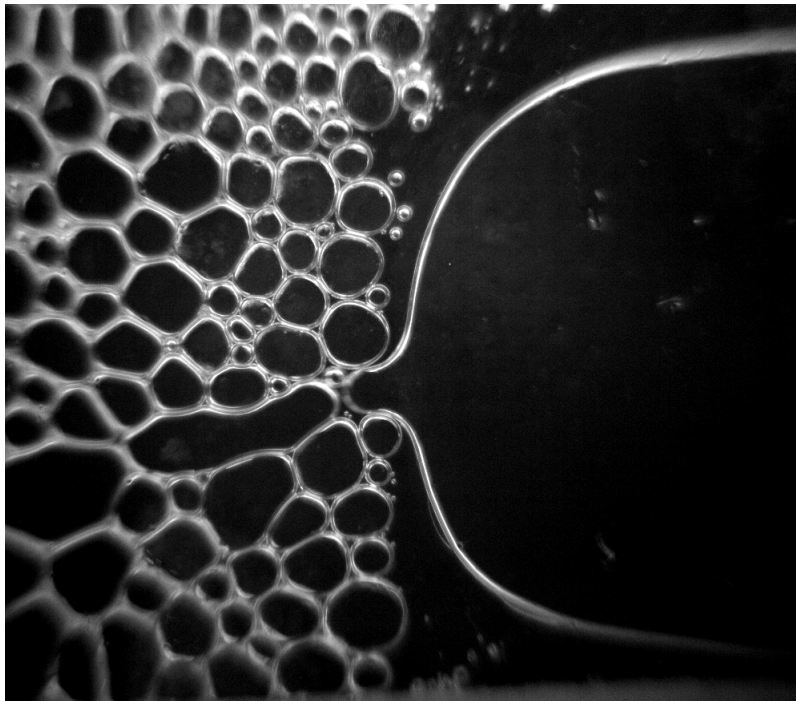


Figura 3.4: Foto di una schiuma che giunge a contatto con una superficie lubrificata . Si osserva la completa distruzione della schiuma da parte della LIS e il film che costituiva il network fluisce attraverso il canale.

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è studiato il comportamento di dry foam acquose quasi 2-D su superfici idrofile, idrofobe e lubrificate. Nonostante le superfici idrofile presentino molti difetti fisici e chimici che influiscono sulla mobilità di piccoli campioni di fluido, sopra di queste, le schiume secche fluiscono circa a velocità costante.

Inaspettati, invece, sono i comportamenti che si riscontrano nel caso in cui la schiuma con soluzione acquosa entri in contatto con una superficie idrofoba o lubrificata. La superficie idrofoba, ottenuta silianizzato con OTS la cella Hele-Shaw, induce il fenomeno del coalescence, cioè la parziale rottura del film che separa le bolle aumentando la polidispersione della schiuma e portandola rapidamente alla scomparsa. Anche le superfici lubrificate non permettono il flusso di schiume composte da soluzioni acquose. Si osserva, infatti, una rapida distruzione della schiuma a causa della bassa isteresi della LIS. Nel caso in questione, si riscontra che la schiuma passa velocemente da una configurazione secca ad una bagnata. Si ha, infine, una completa rottura del film delle bolle e la soluzione che componeva il network della schiuma fluisce lungo la superficie lubrificata della cella.

Alla luce di questi risultati, per investigare in maniera più approfondita gli aspetti cruciali di questo fenomeno, studi successivi potrebbero focalizzare la loro attenzione sulla risposta di dry foam, la cui componente acquosa è sostituita da oli minerali (o solventi organici), su superfici idrofobe e lubrificante che potrebbero permettere e agevolare il loro scorrimento attraverso la cella.



# Bibliografia

- [1] De Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F., & Quéré, D. (2013). *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science& Business Media .
- [2] Sharma, M., Roy, P. K., Barman, J., & Khare, K. (2019). Mobility of Aqueous and Binary Mixture Drops on Lubricating Fluid Coated Slippery Surfaces. *Langmuir*, 35(24), 7672-7679.
- [3] Smith, J. D., Dhiman, R., Anand, S., Reza-Garduno, E., Cohen, R. E., McKinley, G. H., & Varanasi K. K. (2013). Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces. *Soft Matter*, 9(6), 1772-1780.
- [4] Mistura, G., & Pierno, M. (2017). Drop mobility on chemically heterogeneous and lubricant-impregnated surfaces. *Advances in Physics*:X, 2(3), 591-607.
- [5] Wilson, A. J. (Ed.). (2013). *Foams: physics, chemistry and structure*. Springer Science& Business Media.
- [6] Cantat, I., Cohen-Addad, S., Elias, F., Graner, F., Höhler, R., Pitois, O. & Saint-Jalmes, A. (2013). *Foams: structure and dynamics*. OuP Oxford.
- [7] Koehler, S. A., Hilgenfeldt, S., & Stone, H. A (2000). Generalized view of foam drainage: experiment and theory. *Langmuir*, 16(15), 6327-6341.
- [8] RIO, E., & Biance, A. L. (2014). Thermodynamic and mechanical timescales involved in foam film rupture and liquid foam. *ChemPhysChem*, 15(17), 3692-3707.
- [9] Gay, C., Rognon, P., Reinelt, D., & Molino, F. (2011). Rapid Plateau border size variations expected in three simple experiments on 2-D liquid foams. *The European Physical Journal E*, 34(1), 2.
- [10] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. 1-Dodecanol, CID=8193, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Dodecanol> (accessed on Nov. 18, 2019)
- [11] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Octadecyltrichlorosilane, CID=8157, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Octadecyltrichlorosilane> (accessed on Nov. 18, 2019)
- [11] Raccanello, F. (2015). Studio della bagnabilità di superfici strutturate con nanofibre. Tesi di laurea triennale, Università degli studi di Padova.