

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"



**Coalescenza di gocce: modellazione dei tempi e delle
deformazioni interfacciali**

Relatore: Prof.ssa Giulia Luisa Bozzano

Tesi di Laurea Magistrale di:

Dorelli Andrea

Matricola: 804881

Anno Accademico 2014/2015

Sommario

| | |
|--|-----|
| Indice delle figure | 4 |
| Indice delle tabelle | 6 |
| Stato dell'arte: | 10 |
| Modelli predittivi del tempo di coalescenza | 10 |
| 1 Geometria del sistema | 14 |
| 1.1 Dinamica della goccia lontana dall'interfaccia | 14 |
| 1.2 Dinamica della goccia nelle vicinanze: calcolo della distanza di arresto h_0 | 16 |
| 1.3 Deformazione della goccia: Numero di Eotvos | 18 |
| 1.4 Deformazione dell'interfaccia. | 21 |
| 1.5 Le micro-deformazioni: il Dimple | 24 |
| 1.5.1 Applicazione dell'equazione di Navier-Stockes: Reynolds Equation | 25 |
| 1.5.2 Adimensionalizzazione dell'equazione | 32 |
| 1.5.3 Risoluzione dell'equazione di Reynolds..... | 35 |
| 1.6 Risultati | 37 |
| 2 Forze di Attrazione: la costante di Hamaker | 44 |
| 2.1 Forze di attrazione tra molecole neutre..... | 44 |
| 2.1.1 Potenziale intermolecolare | 46 |
| 2.2 Forze di attrazione tra corpi macroscopici | 48 |
| 2.2.1 Calcolo forza d'attrazione Sfera-Sfera immerse nel vuoto..... | 49 |
| 2.2.2 Calcolo forza d'attrazione Sfera-Sfera immerse in un fluido..... | 53 |
| 2.2.3 La costante di Hamaker secondo la teoria di Lifshitz | 56 |
| 2.3 Calcolo delle forze di attrazione tra gocce deformate | 57 |
| 2.3.1 Applicazione del metodo di Hamaker alle geometrie del dimple | 59 |
| 2.4 Risultati..... | 73 |
| 3 Calcolo degli sforzi viscosi..... | 77 |
| 4 Stesura del modello..... | 85 |
| 4.1 Andamento della goccia dopo la formazione del Dimple | 90 |
| 4.2 Andamento della goccia prima della formazione del dimple..... | 93 |
| 4.3 Combinazione dei moti prima e dopo del dimple | 95 |
| 4.4 Determinazione della distanza di Cut-off | 95 |
| 4.5 Calcolo del tempo di coalescenza..... | 100 |
| 4.6 La cascata di coalescenze. | 102 |
| 4.7 Analisi sensitività dei tempi di micro e macro coalescenza alle variabili | 111 |
| 4.7.1 Analisi sensitività del tempo di Macro-coalescenza..... | 112 |
| 4.7.2 Analisi sensitività del tempo di Micro-coalescenza..... | 119 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.8 | Il calcolo del tempo delle coalescenza multipla | 125 |
| 4.8.1 | Confronto dei tempi di coalescenza totali calcolati con i dati sperimentali | 129 |
| | Conclusioni | 137 |
| | Bibliografia..... | 138 |
| 5 | Appendice (Listati Matlab®) | 140 |
| 5.1 | Listati del capitolo 1..... | 140 |
| 5.2 | Listati capitolo 2..... | 142 |
| 5.2.1 | Calcolo della costante di Hamaker (codice Matlab) | 142 |
| 5.2.2 | Calcolo delle forze di Van der Waals agenti sulle gocce in maniera rigorosa..... | 142 |
| 5.2.3 | Funzioni dedicate al calcolo delle geometrie semplificate del dimple..... | 143 |
| 5.2.4 | Conferma validità del metodo di integrazione..... | 146 |
| 5.3 | Listati capitolo 3..... | 147 |
| 5.4 | Listati capitolo 4..... | 147 |
| 5.4.1 | Funzioni dedicate al calcolo delle geometrie semplificate del dimple..... | 147 |
| 5.4.2 | Funzione dedicata al calcolo del tempo di coalescenza | 150 |
| 5.4.3 | Calcolo <i>homulti</i> | 152 |
| 5.4.4 | Calcolo del tempo di coalescenza totale. | 156 |

Indice delle figure

| | |
|--|----|
| Figura 1: modello utilizzato dall'equazione Stefan-Reynolds | 12 |
| Figura 2: moto della goccia in regime viscoso legge di Stok https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/ae/Stokes_sphere.svg/403px-Stokes_sphere.svg.png | 15 |
| Figura 3: esempio della deformazione goccia nell'intorno della superficie [Giulia Bozzano, Mario Dente "Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids"] | 16 |
| Figura 4: esempio di deformazione della goccia [Giulia Bozzano, Mario Dente "Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids"] | 18 |
| Figura 5: goccia adagiata sulla fase madre [Giulia Bozzano, Mario Dente "Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids"] | 21 |
| Figura 6: goccia contro fase madre [Giulia Bozzano, Mario Dente "Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids"] | 21 |
| Figura 7: immagine dell'inflessione della superficie: bacio delle gocce [Giulia Bozzano, Mario Dente "Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids"] | 24 |
| Figura 8: Xiapeng Chen, Shreyas Mandre, James J. Feng "Partial coalescence between a drop and liquid-liquid interface" | 25 |
| Figura 9: E.Klaseboer, J. Ph. Chavellier, C. Gourdoun and O. Masbernat "Film Drainage between Colliding at Constant Approach Velocity: Experiment and Modeling" | 29 |
| Figura 10: cerchio VS parabola | 30 |
| Figura 11: disposizione surfattanti all'interfaccia [The Dynamics of Marangoni-Driven Local Film Drainage between Two Drops] | 31 |
| Figura 12: deformazione della goccia in grafico semilogaritmico | 37 |
| Figura 13: dimensioni caratteristiche del dimple | 38 |
| Figura 14: andamento del punto di minimo e di quello centrale E.Klaseboer, J. Ph. Chavellier, C. Gourdoun and O. Masbernat "Film Drainage between Colliding at Constant Approach Velocity: Experiment and Modeling". Derek Y. C. Chan, Evert Klaseboer and rog..... | 39 |
| Figura 15: rappresentazione schematica del dimple | 39 |
| Figura 16: spostamento della posizione di minimo fonte dati sperimentali E.Klaseboer, J. Ph. Chavellier, C. Gourdoun and O. Masbernat "Film Drainage between Colliding at Constant Approach Velocity: Experiment and Modeling". Derek Y. C. Chan, Evert Klaseboer and rog..... | 40 |
| Figura 17: andamento del raggio di curvatura del dimple nella posizione di minimo | 41 |
| Figura 18: andamento della Pressione nel dimple | 42 |
| Figura 19: andamento del volume all'interno del dimple. | 43 |
| Figura 20: polarizzazione www2.unime.it/ingegneria/new/.../LEGAME%20CHIMICO%20(4).pdf | 45 |
| Figura 21: interazione tra dipoli http://www.chimica-online.it/download/interazione-dipolo-dipolo.htm | 46 |
| Figura 22: interazione tra dipoli | 47 |
| Figura 23: Atomo vs sfera | 50 |

| | |
|---|-----|
| Figura 24: Sfera vs Sfera..... | 51 |
| Figura: 25 particelle T ed S nel fluido 0..... | 54 |
| Figura 26: andamento della polarizzabilità con la frequenza di assorbimento Israelachvili, J., Intermolecular and Surface Forces 1992, 2nd ed., Academic Press, Chapters 10..... | 56 |
| Figura 27: rappresentazione schematica delle geometrie del dimple (Arch. Marco Colnago)..... | 63 |
| Figura 28: rappresentazione schematica delle geometrie del dimple: vista dall'alto (Arch. Marco Colnago)..... | 64 |
| Figura 29: simmetria del dimple rispetto il piano di normale y (Arch. Marco Colnago)..... | 66 |
| Figura 30: esempio di interpolazione lineare..... | 69 |
| Figura 31 rappresentazione del schematica delle deformazioni interfacciali..... | 71 |
| Figura 32 approssimazione del dimple..... | 71 |
| Figura 33: curva dell'energia di interazione cumulata in funzione della distanza di penetrazione .. | 74 |
| Figura 34: confronto energie interazione dei modelli in funzione della distanza..... | 75 |
| Figura 35: energia di interazione scala normali..... | 75 |
| Figura 36: andamento dell'errore tra modello semplificato e valore vero..... | 76 |
| Figura 37: rappresentazione schematica del campo di moto tra le gocce..... | 78 |
| Figura 38: andamento della funzione integranda al variare di B | 83 |
| Figura 39: andamento della l'integrale in funzione di B | 84 |
| Figura 40: andamento del punto di minimo..... | 89 |
| Figura 41: esempio di calcolo di H_0 inizio formazione del dimple..... | 90 |
| Figura 42: rappresentazione schematica della funzione calcaltezza..... | 90 |
| Figura 43: rappresentazione schematica di Raggi di deformazione..... | 91 |
| Figura 44: schema di funzionamento della funzione calcrcurv..... | 92 |
| Figura 45: funzionamento schematico della funzione calcRtoro..... | 92 |
| Figura 46: geometrie goccia deformata..... | 93 |
| Figura 47: Andamento del potenziale Lennard Jones in funzione della distanza..... | 96 |
| Figura 48: impaccamento compatto esagonale..... | 97 |
| Figura 49: schema funzionamento dela funzione calctcoal..... | 101 |
| Figura 50: esempio di coalescenze consecutiva http://serve.me.nus.edu.sg/siggi/Coalesce.jpg .. | 102 |
| Figura 51: sviluppo delle onde capillari http://www.sintef.no/globalassets/upload/energi/xergi/2008-1/elektrokoalesens_3_570.gif | 103 |
| Figura 52: http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0009250911003976-gr3.jpg geometria esperimaneeto..... | 104 |
| Figura 53: http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0009250911003976-gr7.jpg | 106 |
| Figura 54: tempi di micro e macro coalescenza per il caso Kraume dati sperimentali: http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0009250911003976-gr7.jpg | 107 |
| Figura 55: tempi di micro e macro coalescenza..... | 108 |
| Figura 56: andamento dell'errore in fuzione della distanza di partenza..... | 109 |
| Figura 57: andamento dei tempi di coalescenza vs R | 110 |
| Figura 58: andamento della distanza in funzione del tempo..... | 112 |
| Figura 59: sensitività alle forze di attrazione..... | 113 |
| Figura 60: sensitività alle forze di VdW..... | 114 |

| | |
|---|-----|
| Figura 61: sensitività del tempo di Macro coalescenza alla viscosità..... | 115 |
| Figura 62: sensitività del tempo di Macro coalescenza al gradiente di densità | 116 |
| Figura 63: sensitività del tempo di macro-coalescenza alla tensione interfacciale | 117 |
| Figura 64: variazione tempo di macro coalescenza vs viscosità..... | 118 |
| Figura 65: andamento della distanza vs tempo nella microcaolescenza | 119 |
| Figura 66: analisi sensitività del tempo di micro-coalescenza alle forze di Vdw..... | 120 |
| Figura 67: andamento della derivata della posizione nel tempo | 121 |
| Figura 68: sensitività del tempo di micro-coalescenza al gradiente di densità..... | 122 |
| Figura 69: analisi sensitività del tempo di microcoalescenza alle variazioni di viscosità | 123 |
| Figura 70andamento tempo di coalescenza vs viscosità | 123 |
| Figura 71: sensitività del tempo di micro-coalescenza alla tensione interfacciale | 124 |
| Figura 72: andamento della distanza nella regione della macro-coalescenza | 130 |

Indice delle tabelle

| | |
|---|-----|
| Tabella 1.1: dati chimico fisici delle fasi [Giulia Bozzano, Mario Dente “Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids”] | 20 |
| Tabella 2.1: confronto tra le deformazioni calcolate e quelle sperimentali. [Giulia Bozzano, Mario Dente “Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids”] | 20 |
| Tabella 3: dimensioni caratteristiche del dimple..... | 37 |
| Tabella 4: caratteristiche fisiche delle fasi utilizzate | 40 |
| Tabella 5: valori del momento dipolare di alcune sostanze | 44 |
| Tabella 6: valori tipici della polarizzabilità di alcune molecole..... | 45 |
| Tabella 7 Israelachvili, J., Intermolecular and Surface Forces 1992, 2nd ed., Academic Press, Chapters 10..... | 53 |
| Tabella 8: Valori tipici della costante di Hamaker (J) e relativi dati necessari al calcolo Israelachvili, J., Intermolecular and Surface Forces 1992, 2nd ed., Academic Press, Chapters 10 | 57 |
| Tabella 9: valori della energia di adesione calcolati alla distanza di cut-off e valore sperimentale . | 99 |
| Tabella 10: caratteristiche chimico fisiche dei fluidi F.Gaitzsch, A Galber, M.Kraume “Analysis of dropletexpulsion in stagnant single-inoilin-water double emulsion globules” Chemical Engineering Scienc | 106 |
| Tabella 11: dati chimico fisici delle fasi fluidi F.Gaitzsch, A Galber, M.Kraume “Analysis of dropletexpulsion in stagnant single-inoilin-water double emulsion globules” Chemical Engineering Scienc | 111 |
| Tabella 12: esempio di pagina per l'inserimento dei dati..... | 126 |
| Tabella 13: dati chimico fisici delle fasi (Davis et al.1971)..... | 129 |
| Tabella 14: dati chimico fisici dei sistemi www.organicdivision.org/orig/organic_solvents.html http://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/dielectric_chart%5B1%5D.pdf | 129 |
| Tabella 15: risultati sperimentali (Davis et al. 1971) | 131 |

| | |
|--|-----|
| Tabella 16: confronto dei tempi di coalescenza calcolati con i dati sperimentali..... | 132 |
| Tabella 17: tempi delle singole coalescenze..... | 134 |
| Tabella 18: tempi di coalescenza totali calcolati con numero di coalescenze pari a quelle sperimentali | 135 |

Ringraziamenti.

Desidero ringraziare la prof.ssa Giulia Luisa Bozzano, relatore di questa tesi, per la grande disponibilità e cortesia dimostratemi, e per tutto l'aiuto fornito durante la stesura.

Un sentito ringraziamento ai miei genitori, che, con il loro incrollabile sostegno morale ed economico, mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo.

Un ringraziamento ai colleghi del corso di laurea in particolare l'ing. Federico Ponti per l'aiuto e la compagnia che mi hanno dato durante gli anni di studio.

Ad un grazie all' Arch. Marco Colnago per l'aiuto ricevuto durante la stesura della tesi.

Introduzione

Molte apparecchiature (separatori, camere di calma, coalescer...) coinvolgono fasi immiscibili e molte sono le tecniche orientate alla loro separazione /contattamento. Il tempo di coalescenza di queste fasi gioca un ruolo fondamentale nel loro dimensionamento e verifica.

Disporre di un modello in grado di descrivere il fenomeno consente di meglio dimensionare ed ottimizzare tali apparecchiature. Le applicazioni riguardano ad esempio l'evoluzione delle schiume (la loro stabilità e persistenza è strettamente legata a questo fenomeno) e lo scambio di materia e energia interfase.

Questa tesi è quindi dedicata allo sviluppo ulteriore e alla convalida di un modello meccanicistico di letteratura atto alla previsione dei tempi di coalescenza di gocce e della loro deformazione superficiale durante tale processo. Nel modello originale veniva messa in conto la macro-deformazione della goccia, ma mancava la descrizione della micro-deformazione dell'interfaccia durante l'avvicinamento finale all'interfaccia della fase madre (o di un'altra goccia) che porta alla formazione ed evoluzione del cosiddetto "dimple". La presenza di questa particolare deformazione dell'interfaccia, come si vedrà nel seguito, è molto importante ai fini della valutazione delle forze di attrazione intermolecolari che giocano un ruolo fondamentale nel processo di coalescenza. La sua descrizione nel modello ha portato quindi ad una migliore comprensione del fenomeno e ha consentito di migliorare il confronto del modello con i dati sperimentali riportati in letteratura.

Stato dell'arte: Modelli predittivi del tempo di coalescenza

Molti autori si sono occupati dell'argomento, nonostante questo, i modelli disponibili in letteratura sono per la quasi totalità empirici o semiempirici.

La mole di dati non è elevatissima e la riproducibilità molto scarsa [1].

Gli stessi dati frutto di un ben specificato apparato sperimentale discostano tra di loro in maniera significativa, data l'altissima difficoltà di controllo delle innumerevoli variabili sperimentali intensive ed estensive.

Tra le osservazioni e conclusioni più consolidate si possono elencare:

- Quando 2 gocce (o una goccia e la fase madre) collidono tra di loro possono coalescere in maniera completa, o molto spesso parzialmente, dando origine alla cosiddetta cascata di coalescenza. La modellazione di questo importante ed assai complesso fenomeno viene affrontata da Françoise Blanchette & Terry P. Bigioni [2] e Stephan Popinet & Sthephan Zaleski [3].
- Assai più raro è la tendenza a formare gocce satellite.
- In una cascata di coalescenza il rapporto di dimensione tra la goccia madre e figlia rimane circa costante [3] [4].
- Quando una goccia è nelle vicinanze di un'altra o della fase madre, il punto di distanza minimo tra le due non è puntiforme come dovrebbe accadere per due sfere (anche deformate dall'effetto della gravità). La superficie infatti si incurva dando origine a quello che in gergo viene chiamato "bacio", questo fenomeno giocherà un ruolo fondamentale nella trattazione del modello [5] [6].
- In merito a questa peculiarità dell'interfaccia nelle condizioni di avvicinamento è stata sviluppata una modellazione dell'evoluzione della superficie della goccia durante questo processo [6] [7].
- Essendo le caratteristiche all'interfaccia molto importanti, la presenza di fenomeni che ne alterino le condizioni chimico fisiche hanno rilevante importanza (si pensi alla presenza di surfattanti) [7].
- Il discostamento dalle condizioni di simmetria che caratterizzano le geometrie del sistema fanno di un modello predittivo una stima conservativa del fenomeno. Per la quasi totalità dei casi l'allontanarsi dalle simmetrie porta infatti ad una coalescenza anticipata [8].

Tra i lavori più noti in letteratura si citano, in ordine cronologico:

Jeffreys & hawksley [1] nel 1971 danno tramite una legge tipo “legge di potenza” il tempo di semi-vita della goccia sulla interfaccia (somma dei tempi di tutte le multiple coalescenze) .

Equazione 0-1

$$t_{1/2} = K * \left(\frac{\mu^{0.5} \Delta\rho^{1.2}}{\gamma^2} * \frac{T^{-0.7}}{25} \mu^{0.5} \frac{\phi^{0.55}}{2} \frac{\gamma^{2^{0.55}}}{\mu} L^{0.001} * \frac{\gamma^{2^{0.55}}}{\mu} \right)^{0.91}$$

Con:

K = costante adattiva

μ = viscosità

$\Delta\rho$ = gradiente di densità

γ = tensione interfacciale

$t_{1/2}$ = tempo di semi – vita della goccia

T = temperatura assoluta

ϕ = diametro della goccia madre

L = distanza di caduta

L’equazione 0-1 è il risultato di una adimensionalizzazione delle caratteristiche fisiche e i relativi termini esponenziali sono il risultato di un fitting da dati sperimentali.

In seguito Jeffreys & Lawson [1] sullo stesso modello del precedente hanno cercato di restringere le variabili stimando il tempo di coalescenza come:

Equazione 0-2

$$\frac{t \gamma}{\mu \phi} = 1.32 * 10^5 * \left(\frac{L}{\phi} \right)^{0.18} \left(\frac{\phi^2 * \Delta\rho}{\gamma} \right)^{0.32}$$

La simbologia rimane la stessa della 0.1

La metodologia di calcolo dei coefficienti moltiplicativi e quelli all’esponente è sempre frutto di una regressione.

Da notare che nei due modelli esistente una dipendenza dalle variabili estensive del metodo sperimentale utilizzato rappresentato da L (l’altezza da cui cade la goccia).

Il modello utilizzato non prende in considerazione nè quante coalescenze avvengono nè caratterizza la superficie della goccia. Al contrario l’obbiettivo di questo lavoro è quello di ottenere un modello

che ben descriva il fenomeno nella maniera più meccanicistica possibile evitando quindi parametri adattivi.

Tra i modelli meccanicistici più utilizzati in letteratura si possono citare: Stefan-Reynolds Parallel film model [2] [21], dove si cerca di prendere in considerazione i fenomeni di micro deformazione tra le gocce/gocce o goccia/fase madre.

Equazione 0-3

$$t = \frac{\tau}{6 * \varepsilon^2} * \left\{ \log \left[\left[\frac{H^3 + \varepsilon^3}{1 + \varepsilon^3} \right] \left[\frac{1 + \varepsilon}{H + \varepsilon} \right]^3 \right] + \sqrt{12} * \left[\arctan \left(\frac{2 - \varepsilon}{\varepsilon\sqrt{3}} \right) - \arctan \left(\frac{2H - \varepsilon}{\varepsilon\sqrt{3}} \right) \right] \right\}$$

$$\text{Con} \quad \varepsilon = \left(\frac{Aa^2}{6 * h_0^3 F_{ext}} \right) \quad \tau = \left(\frac{3 * \pi \mu a^4}{2 \beta h_0 F_{ext}} \right)$$

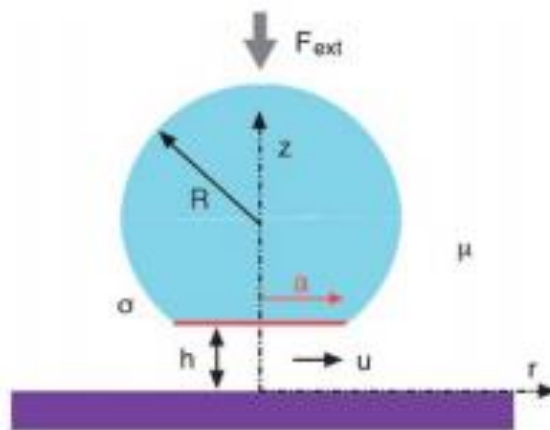


Figura 1: modello utilizzato dall'equazione Stefan-Reynolds

a = raggio della superficie di minimo

h = distanza minima

β = costante adattiva : 1 se interfaccia immobile 4 se interfaccia mobile

h_0 = spessore iniziale del dimple

$$H = \frac{h(t)}{h_0} = \text{distanza adimensionalizzata}$$

Il modello è per la quasi totalità meccanicistico: la deformazione interfacciale viene approssimata come una zona piatta e la sua dimensione considerata costante nel tempo, ipotesi non corrisponde alla realtà del fenomeno [6].

Modello Bozzano Dente:

- Caso goccia contro fase madre

Equazione 0-4

$$-\frac{6\pi^2\sqrt{2}\mu R_0 * R_c^{0.5} \cos\theta^{\frac{1}{2}}}{h^{\frac{3}{2}}} * \frac{dh}{dt} = \alpha \frac{4}{3} \pi R_s^3 \Delta\rho g + \frac{\pi^3}{12} \sqrt{2} A \frac{R_0 * R_c^{0.5}}{h^{5/2} \cos\theta^{3/2}} + A \frac{R_0^2}{6h^3 \cos\theta^2}$$

- Caso goccia contro goccia

Equazione 0-5

$$t_{coal} = 19.6 \mu \left(\frac{R_0^4 * R_c^7}{A (\Delta\rho g)^4 R_s^{12} \cos\theta^4} \right)^{1/5}$$

per la simbologia si veda avanti

In questo modello viene messa in conto la deformazione “macroscopica” dell’interfaccia dovuta alla azione della forza peso e, tramite un bilancio di forze: peso, dissipazione viscosa, forse di attrazione di Van der Waals (VdW, si vedano i capitoli che seguono), si ricava un modello completamente meccanicistico che costituisce il punto di partenza di questa tesi. Gli sviluppi consisteranno nella migliore caratterizzazione delle deformazioni dell’interfaccia durante l’avvicinamento e la formazione del cosiddetto Dimple. In questo modo sarà possibile descrivere meglio i raggi di curvatura che giocano un ruolo fondamentale nel processo di coalescenza. Si è anche approfondito meglio il problema della deduzione delle forze attrattive di VdW verificando le semplificazioni adottate nel primo modello.

1 Geometria del sistema

È importante, ai fini della modellazione del processo di coalescenza, un'accurata descrizione della geometria e forma delle fasi coinvolte e di come le gocce e l'interfase si deformano. I paragrafi seguenti saranno devoluti a questo scopo.

1.1 Dinamica della goccia lontana dall'interfaccia

Al fine di comprendere quanto la vicinanza dell'interfaccia alteri il moto della goccia si analizzerà brevemente il suo moto quando si trova lontano.

Questa trattazione getterà le basi per definire in maniera univoca la distanza di partenza a cui comincia il fenomeno della coalescenza.

Per definire la velocità terminale di caduta di una goccia sferiforme, occorre fare un bilancio di forze in condizioni stazionarie:

Equazione 1-1

$$F_a + F_p + F_g = 0$$

F_a = forze di attrito F_p = forza peso F_g = spinta di galleggiamento

La forza di attrito viscosa è dovuta alla legge di Stokes

$$F_a = -f \rho \frac{v_{\infty}^2}{2} * \frac{\pi D^2}{4} = -\frac{24}{Re} * \rho \frac{v_{\infty}^2}{2} * \frac{\pi D^2}{4} = -\frac{24\mu}{\rho v_{\infty} D} * \rho \frac{v_{\infty}^2}{2} * \frac{\pi D^2}{4}$$

Equazione 1-2

$$F_a = -3\pi\mu D v_{\infty}$$

Forza peso e spinta di galleggiamento possono essere scritte come:

Equazione 1-3

$$F_p + F_g = \frac{\pi D^3}{6} \rho_1 g - \frac{\pi D^3}{6} \rho_2 g$$

Equazione 1-4

$$F_p + F_g = \frac{\pi D^3}{6} * \Delta\rho g$$

Ritornando all'equazione 1-1

$$F_a + F_p + F_g = -3\pi\mu Dv_\infty + \frac{\pi D^3}{6} * \Delta\rho g = 0$$

Che con le semplificazioni fornisce:

$$v_\infty = \frac{g * \Delta\rho * D^2}{18\mu}$$

$v_\infty =$ velocità terminale di caduta

$g = 9.81\text{m/s}^2$

$D =$ diametro della goccia

$Re =$ numero di Reynolds

$\Delta\rho =$ differenza di densità della fase dispersa e continua

$\mu =$ viscosità fase continua

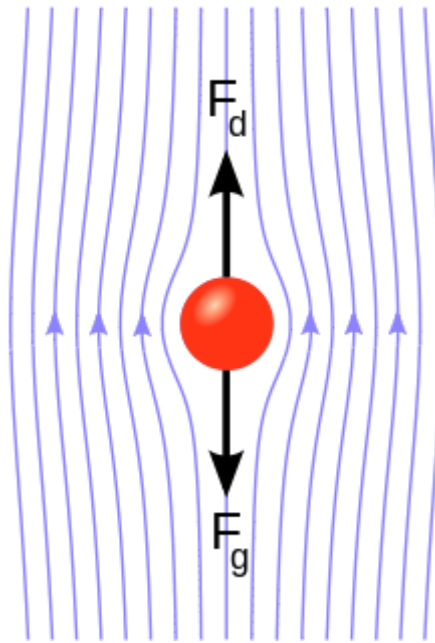


Figura 2: moto della goccia in regime viscoso legge di Stokes
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/ae/Stokes_sphere.svg/403px-Stokes_sphere.svg.png

1.2 Dinamica della goccia nelle vicinanze: calcolo della distanza di arresto h_0

Una volta arrivata nelle vicinanze dell'interfaccia, le resistenze prodotte dagli sforzi viscosi, hanno l'effetto di rallentare la goccia dalla velocità terminale di caduta a pochi micron al secondo.

Una volta definita la velocità terminale di caduta v_∞ , si trova la distanza alla quale gli sforzi viscosi uguagliano la forza peso, o identicamente, quando la potenza dissipata dagli sforzi viscosi eguaglia la variazione di energia cinetica posseduta dalla goccia.

Equazione 1-5

$$\frac{d(m_{app} * v^2)}{dt} = -P_{dis}$$

m_{app} = massa della goccia + massa del film di fase continua ad essa adesa

Si considereranno le pareti sia della goccia che della fase madre come rigide (la condizioni di non slip è da attribuirsi secondo molti autori alle impurità del sistema, vedremo più avanti nella trattazione come questa caratteristica possa essere conseguenza di particolari condizioni geometriche e fluidodinamiche all'interno del dimple). La potenza dissipata da un film fluido racchiuso tra due superfici rigide in avvicinamento tra loro assume la forma[6] [8] [12]:

Equazione 1-6

$$P_{dis} \cong \frac{3}{2} \pi \mu v^2 \frac{R_s^4 Def^2}{h^3}$$

v = velocità della goccia

h = distanza dal punto di minimo

R_s = raggio della sfera equivalente

Def = deformazione della goccia = $\frac{\text{semiasse maggiore}}{\text{raggio equivalente della sfera}}$

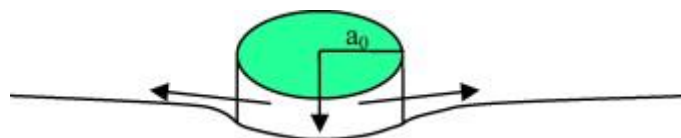


Figura 3: esempio della deformazione goccia nell'intorno della superficie [Giulia Bozzano, Mario Dente "Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids"]

In accordo con i dati sperimentali il volume di fase continua che rimane adeso alla superficie della goccia può essere stimato come la metà del volume della goccia (Batchelor 1970 p.453).

Sostituendo 1-6 in 1-5, ricordando la definizione di velocità terminale di caduta ed integrando, si determina l'andamento della velocità in funzione della distanza [6]

Equazione 1-7

$$v = v_{\infty} \left[1 - \frac{9 \mu_c R_s Def^2}{16 * h^2 (\rho_c + \rho_d) v_{\infty}} \right]$$

I pedici che indicano la fase dispersa e quella continua

Ponendo la velocità identicamente uguale a zero si ottiene h_0 , ossia la distanza alla quale gli sforzi viscosi eguagliano la forza peso della massa apparente.

Equazione 1-8

$$\phi = v_{\infty} \left[1 - \frac{9 \mu_c R_s Def^2}{16 * h^2 (\rho_c + \rho_d) v_{\infty}} \right]$$

Equazione 1-9

$$h_0 = 0.75 * \sqrt{\frac{\mu_c R_s Def^2}{(\rho_c + \rho_d) v_{\infty}}}$$

L'equazione 1-9 porta alla prima importante conclusione: la forza peso da sola non è in grado di vincere le forze viscosi, non solo, la permanenza di questa per un tempo infinito, la porterebbe ad una distanza dall'interfaccia pari ad h_0 .

Il superamento di questo asintoto sarà dovuto in parte dalla deformazione della goccia che altera le geometrie del sistema ed in parte alle forze di VdW.

Nel corso della trattazione si scoprirà come solo un'azione sinergica delle due forze porterà a condizioni favorevoli per la coalescenza.

1.3 Deformazione della goccia: Numero di Eotvos

Durante il drenaggio finale la goccia assume la tipica forma di uno sferoide oblato.

Questa deformazione è dovuta al gradiente di pressione che si sviluppa tra cima e piano equatoriale della goccia a causa della pressione idrostatica creata dalla differenza di densità tra interno ed esterno della goccia e la pressione capillare dovuta alla tensione interfacciale.

Si prenda in considerazione la legge Young-Laplace

Equazione 1-10

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right)$$

ΔP = salto di pressione a cavallo dell'interfaccia

R_x ed R_y = raggi di curvatura ortogonali della superficie

σ = tensione interfacciale

Essa descrive il salto di pressione intorno ad un'interfaccia. Per definire un raggio di curvatura di una superficie in maniera univoca si prendono due raggi di curvatura perpendicolari.

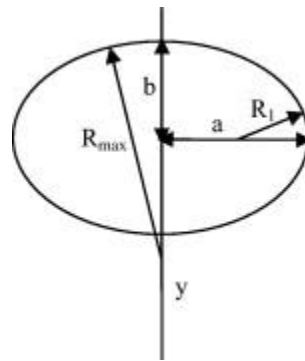


Figura 4: esempio di deformazione della goccia [Giulia Bozzano, Mario Dente "Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids"]

Applicando la 1-10, con riferimento alla figura 4, i pedici indicano interno ed esterno della goccia e la posizione a cui fanno riferimento, Eq=equatoriale e t=polare

Nella posizione polare il raggio di curvatura è costante in tutte le direzioni, e pari R_{max} , e l'equazione 1-10 diventa:

Equazione 1-11

$$\frac{2\sigma}{R_{max}} = P_{i.t} - P_{e.t}$$

Nella posizione equatoriale i raggi di curvatura ortogonali non sono più coincidenti ma pari ad R_1 ed R_2 la 1-10 diventa in questa posizione:

Equazione 1-12

$$\frac{\sigma}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} = P_{i.Eq} - P_{e.Eq}$$

$$R_1 = \frac{b^2}{a} \quad R_2 = a \quad R_{max} = \frac{a^2}{b}$$

con a e b rispettivamente raggio equatoriale e polare

Tenendo conto delle differenze di pressione e applicando la legge di Stevino tra polo superiore e piano equatoriale della goccia, si ottiene:

Equazione 1-13

$$\sigma \left[\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - \frac{2}{R_{max}} \right] = \Delta\rho g b$$

Adesso introducendo in numero di Eötvös (che rappresenta il rapporto tra le forze galleggiamento e le forze interfacciali):

$$Eo \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Delta\rho g D_s^2}{\sigma}$$

con D_s = diametro della sfera equivalente

E la variabile z :

$$z = \frac{b}{a}$$

Si ottiene:

Equazione 1-14

$$Eo = 4 \frac{(1-z)(1+z+2z^2)}{z^{\frac{7}{3}}}$$

Questa equazione ha il pregio di legare Eo con z in maniera monotona decrescente quindi alti numeri Eo danno grandi deformazioni piccoli valori di Eo faranno tendere z ad 1.

Quindi una volta definito il volume della sfera e il suo raggio equivalente, è definita la sua deformazione.

$$a = R_s * z^{-\frac{1}{3}} \quad b = R_s * z^{\frac{2}{3}}$$

La trattazione trova conferma in alcune prove di laboratorio relative al sistema riportato in tabella 1.1

Tabella 1.1: dati chimico fisici delle fasi [Giulia Bozzano, Mario Dente "Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids"]

| proprietà | Paraffina | Glicerolo/paraffina | Glicerolo/paraffina | Acqua | Olio di semi |
|--------------------------|-----------|---------------------|---------------------|-------|---------------------|
| $\rho(\text{kg/m}^3)$ | 879 | 1410 | 1240 | 1000 | 920 |
| $\sigma(\text{dyne/cm})$ | | (paraf/Gly wt%) 40 | (paraf/Gly wt%) 25 | | (acqua/olio wt%) 20 |

Nella tabella 2.1 sono confrontati i risultati ottenuti con i dati sperimentali relativi a sistemi con viscosità e densità variabili e a gocce appoggiate su un interfaccia della fase madre. Il confronto mostra che il modello adottato ben caratterizza la deformazione macroscopica della goccia.

Tabella 2.1: confronto tra le deformazioni calcolate e quelle sperimentali. [Giulia Bozzano, Mario Dente "Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids"]

| | Volume (ml) | $Eo/4$ | b calc. | b exp. | a calc. | a exp. |
|----------------|-------------|--------|-----------|----------|-----------|----------|
| GSy-Paraffin | 0.5 | 3.15 | 0.35 | 0.36 | 0.59 | 0.58 |
| | 0.25 | 1.98 | 0.30 | 0.31 | 0.44 | 0.45 |
| | 0.1 | 1.08 | 0.24 | 0.25 | 0.31 | 0.33 |
| Gly-Paraffin | 0.5 | 3.43 | 0.34 | 0.35 | 0.59 | 0.59 |
| | 0.25 | 2.16 | 0.30 | 0.31 | 0.45 | 0.44 |
| | 0.1 | 1.17 | 0.24 | 0.25 | 0.31 | 0.33 |
| Water-seed oil | 1.0 | 1.51 | 0.50 | 0.48 | 0.69 | 0.71 |
| | 0.7 | 1.19 | 0.46 | 0.43 | 0.60 | 0.61 |

1.4 Deformazione dell'interfaccia.

Una volta stimate le geometrie “macroscopiche” di goccia e fase dispersa (si vedrà più avanti il perché di questa precisazione) rimangono da valutare quelle della fase madre.

L'interfaccia della fase madre si inflette sotto l'effetto della forza peso della goccia come ben evidenziato dall'immagine.

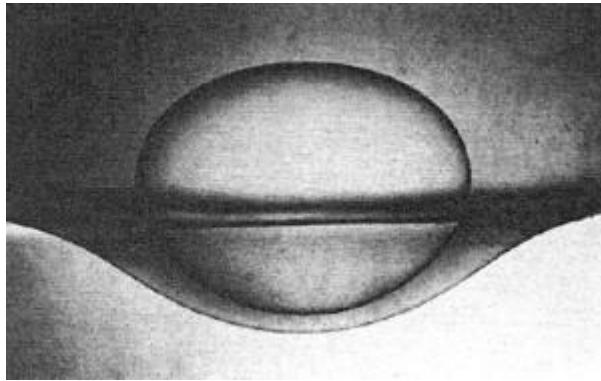


Figura 5: goccia adagiata sulla fase madre [Giulia Bozzano, Mario Dente “Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids”]

Per definire le dimensioni e i raggi di curvatura del bulk si suddivide in due regioni la goccia: la prima racchiusa dalla circonferenza di raggio R_0 e la seconda quella all'esterno.

Si inizi con quella interna: dal bilancio di forze con riferimento alla figura 5 si ha:

Equazione 1-15

$$2 \pi \sigma R_0 \sin\theta = V_{sup} * \Delta\rho g$$

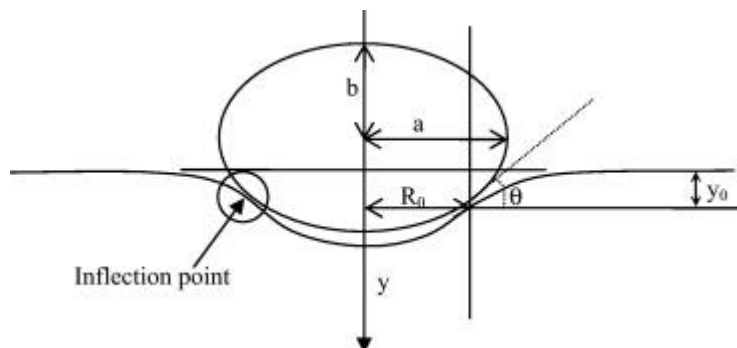


Figura 6: goccia contro fase madre [Giulia Bozzano, Mario Dente “Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids”]

Il termine a sinistra rappresenta la forza dovuta alla tensione interfacciale (la tensione interfacciale può essere vista come un forza/lunghezza o una energia/superficie nel primo caso la lunghezza è proprio il perimetro di raggio R_0), il seno rappresenta l'inclinazione.

Il termine di destra rappresenta la forza peso (proporzionale al volume della goccia) depurata dalla parte che risiede al disotto della linea d'inflessione.

Essendo

$$\sin\theta = \frac{z^{\frac{4}{3}}}{R_s} * \frac{R_0}{\sqrt[2]{1 - (1 - z^2)u^2}}$$

$$V_{sup} = \frac{\pi}{3} R_s \left[2 + (2 + u^2)\sqrt{1 - u^2} \right]$$

$$u = \frac{R_0}{a}$$

Sostituendo queste ultime 3 nella 1.15 si trova la dipendenza di u e z da E_0 . Rimane da determinare la seconda parte. Ricorrendo all'equazione di Young-Laplace, si ha:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right)$$

Abbinata alla classica definizione geometrica di raggio di curvatura in forma parametrica e con l'approssimazione di $\left(\frac{dy}{dr}\right)^2$ trascurabile rispetto l'unità (i denominatori tendono a 1).

Equazione 1-16

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{R1} = \frac{\frac{dy}{dr} * \frac{1}{r}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dr}\right)^2}} \cong \frac{dy}{dr} * \frac{1}{r} \\ \frac{1}{R2} = \frac{\frac{d^2y}{dr^2}}{\left[1 + \left(\frac{dy}{dr}\right)^2\right]^{3/2}} \cong \frac{d^2y}{dr^2} \end{array} \right.$$

Sostituendo la 1-16 nella Young-Laplace:

Equazione 1-17

$$\frac{d^2y}{dr^2} + \frac{dy}{dr} * \frac{1}{r} - \Delta\rho g y \cong 0$$

Questo tipo di equazione differenziale fa parte delle più generiche equazioni di Bessel ed in particolare di quelle di Hankel. Con le dovute condizioni al contorno si riporta il caso particolare a quello generale (del quale esistono già soluzioni tabulate e poi si ridimensionalizza) .

Le soluzioni sono del tipo

Equazione 1-18

$$y = \frac{y_0 H_0(i\varepsilon_0)}{H_0(i\varepsilon)}$$

Con

$$y_0 = a \frac{2 z^{\frac{4}{3}} u}{E_0^{0.5} (1 - u^2)^{0.5}} \left\{ \frac{y_0 H_0(i\varepsilon_0)}{i H_1(i\varepsilon_0)} \right\}$$

$$\varepsilon = \left(\frac{\Delta\rho g}{\sigma} \right)^{0.5} * r$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon * R_0 = \frac{1}{2} E_0^{0.5} z^{1/3} u$$

Dove H_0 e H_1 sono le funzioni di Hankel di ordine 0 e ordine 1, y_0 ed R_0 si ricavano imponendo l'uguaglianza della tangente di superficie e goccia nel punto di inflessione.

Altri parametri che si possono calcolare e che poi saranno utili alla stesura del modello sono il raggio di curvatura nel punto di inflessione (R_c) e l'angolo di inclinazione della tangente nello stesso punto.

Equazione 1-19

$$R_c = \frac{a^2}{b} \left[1 - \frac{R_0^2}{a^2} \left(1 - \frac{b^2}{a^2} \right) \right]^{\frac{3}{2}}$$

Equazione 1-20

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{1 - u^2}{1 - (1 - z^2)u^2}} [2.4.6]$$

1.5 Le micro-deformazioni: il Dimple

Come già detto la coalescenza di una goccia con la fase madre è il risultato di un lavoro sinergico tra forze di V.d.W. e deformazioni causate dalla fluidodinamica del sistema.

Peculiarità di questi fenomeni è la formazione del classico dimple: lo strato sottile di fase continua che separa goccia e fase madre, inizia a risentire della vicinanza delle due e un gradiente di pressione in direzione radiale alla goccia determina la flessione della superficie.

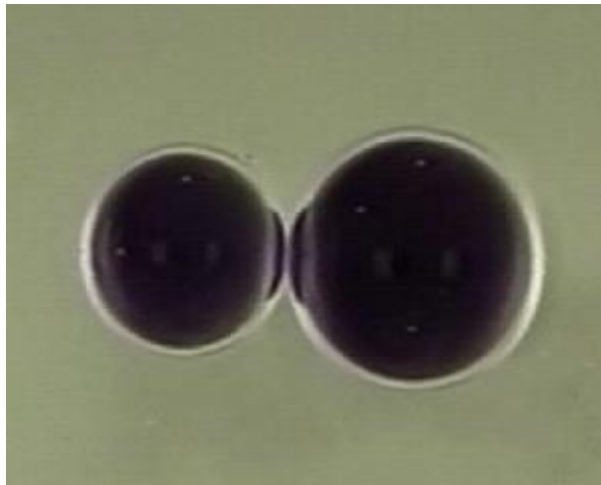


Figura 7: immagine dell'inflessione della superficie: bacio delle gocce [Giulia Bozzano, Mario Dente "Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids"]

La trattazione di questo fenomeno e i risultati che ne derivano porteranno alla spiegazione di come si verifichino le condizioni necessarie a vincere gli sforzi viscosi.

Molto brevemente si darà un'anticipazione di questa (la trattazione completa sarà affrontata in seguito).

L'energia dissipata dagli sforzi viscosi cresce con una potenza pari a 1.5 dell'inverso della distanza [5], questo implica la necessità che le forze di attrazione crescano con una potenza strettamente maggiore (al contario non si potrebbero vincere gli sforzi viscosi), da qui l'inadeguatezza dell'approssimazione goccia sferiforme (energia interazione sfera piano $\propto 1/h^{1.5}$ energia interazione sfera nel caso goccia contro goccia $\propto 1/h$).

1.5.1 Applicazione dell'equazione di Navier-Stockes: Reynolds Equation

Con lo scopo di calcolare le geometrie del dimple si è tratto spunto da un lavoro presente in letteratura [6].

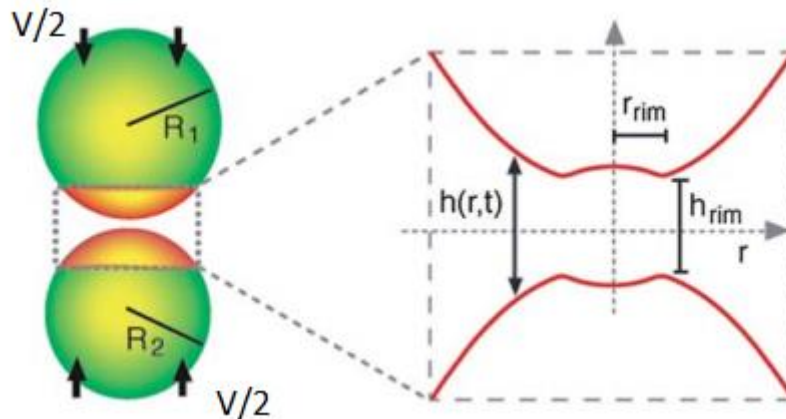


Figura 8: Xiapeng Chen, Shreyas Mandre, James J. Feng "Partial coalescence between a drop and liquid-liquid interface"

Le semplificazioni alla base del modello sono le seguenti:

1. Fluidi: Newtoniani, immiscibili liquidi puri e condizioni isoterme.
2. Gocce sferiche di raggio R con velocità di approccio costante lungo l'asse di simmetria (maggior limitazione della nostra trattazione ma vedremo più avanti come la semplificazione regga nelle condizioni tipiche delle fasi condensate).
3. Le deformazioni avvengono in una porzione di spazio molto contenuta $a \ll R$ e $h \ll a$ a questo ci permette di trattare anche geometrie diverse da quella di due identiche sfere, grazie ad una combinazione asintotica.
4. Effetto Marangoni trascurabile (non ci sono variazioni della tensione interfacciale lungo R dovute a gradienti di temperature e/o concentrazione –vedi ipotesi 1-)

Si inizi a combinare i raggi di curvatura in maniera asintotica

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Questa equazione ha il pregio di accumunare tutte le geometrie, sfera piano compresa, quando il raggio di curvatura tende ad infinito il raggio equivalente tende $2 \cdot R_1$.

Un legame del genere pone in evidenza la dipendenza più marcata, delle geometrie del dimple, dalla goccia con dimensioni minori, in accordo con la legge di Young-Laplace.

Si parta dal caso più generale per ricavare poi l'equazione semplificata. Con semplificazione di fluido incomprimibile e newtoniano si ha:

Equazione 1-21

$$\rho \frac{D\vec{V}}{Dt} = -\nabla P + \rho \vec{g} + \mu \nabla^2 \vec{V}$$

Unitamente con l'equazione di continuità:

Equazione 1-22

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz}$$

Vista le simmetrie del sistema considerato, si scriverà l'equazione del moto in coordinate cilindriche proiettate lungo le tre direzioni z,r,θ:

Equazione 1-23

equazione di continuità

$$\frac{1}{r} \frac{d(ru_r)}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d(ru_\theta)}{d\theta} + \frac{d(u_z)}{dz} = 0$$

componente radiale

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{du_r}{dt} + u_r \frac{du_r}{dr} + \frac{u_\theta}{r} \frac{du_r}{d\theta} - \frac{u_\theta^2}{r} + u_r \frac{du_r}{dz} \right) \\ = -\frac{dp}{dr} + \rho g_r + \mu \left[\frac{1}{r} * \frac{d}{dr} \left(r \frac{du_r}{dr} \right) - \frac{u_r}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{d^2 u_r}{d\theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{du_\theta}{d\theta} + \frac{d^2 u_r}{dz^2} \right] \end{aligned}$$

componente angolare

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{du_\theta}{dt} + u_r \frac{du_\theta}{dr} + \frac{u_\theta}{r} \frac{du_\theta}{d\theta} - \frac{u_r u_\theta}{r} + u_z \frac{du_\theta}{dz} \right) \\ = -\frac{1}{r} \frac{dp}{d\theta} + \rho g_\theta + \mu \left[\frac{1}{r} * \frac{d}{dr} \left(r \frac{du_\theta}{dr} \right) - \frac{u_\theta}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{d^2 u_\theta}{d\theta^2} + \frac{2}{r^2} \frac{du_r}{d\theta} + \frac{d^2 u_\theta}{dz^2} \right] \end{aligned}$$

Le velocità in direzione z e θ sono assenti (nessun moto ascendente e assenza di swirl). Rimane la proiezione in direzione radiale e l'equazione di continuità.

Equazione 1-24

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{du_r}{dt} + u_r \frac{du_r}{dr} + \frac{u_\theta}{r} \frac{du_r}{d\theta} - \frac{u_\theta^2}{r} + u_r \frac{du_r}{dz} \right) \\ = -\frac{dp}{dr} + \rho g_r + \mu \left[\frac{1}{r} * \frac{d}{dr} \left(r \frac{du_r}{dr} \right) - \frac{u_r}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{d^2 u_r}{d\theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{du_\theta}{d\theta} + \frac{d^2 u_r}{dz^2} \right] \end{aligned}$$

Si trascuri ora il termine inerziale (le basse velocità determinano una prevalenza degli sforzi viscosi) e si assuma velocità costante.

Equazione 1-25

$$0 = -\frac{dp}{dr} + \rho g_r + \mu \left[\frac{1}{r} * \frac{d}{dr} \left(r \frac{du_r}{dr} \right) - \frac{u_r}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{d^2 u_r}{d\theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{du_\theta}{d\theta} + \frac{d^2 u_r}{dz^2} \right]$$

Sotto le ipotesi di:

- Moto laminare (variazioni concentrate solo lungo la coordinata z)
- Assenza di moti vorticosi velocità angolare nulla.
- Forzante peso diretta verso Z

Equazione 1-26

$$0 = -\frac{dp}{dr} + \cancel{\rho g_r} + \mu \left[\frac{1}{r} * \frac{d}{dr} \left(r \frac{du_r}{dr} \right) - \frac{u_r}{r^2} + \cancel{\frac{1}{r^2} \frac{d^2 u_r}{d\theta^2}} - \cancel{\frac{2}{r^2} \frac{du_\theta}{d\theta}} + \frac{d^2 u_r}{dz^2} \right]$$

E l'equazione di continuità:

Equazione 1-27

$$\frac{1}{r} \frac{d(ru_r)}{dr} + \cancel{\frac{1}{r} \frac{d(ru_\theta)}{d\theta}} + \cancel{\frac{d(u_z)}{dz}} = 0$$

Sviluppando la derivata:

Equazione 1-28

$$\frac{1}{r} \frac{d(ru_r)}{dr} = \frac{u_r}{r} + \frac{du_r}{dr} = 0$$

E ritornando all'equazione 1-26 riscritta come:

Equazione 1-29

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{dp}{dr} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{du_r}{dr} \right) - \frac{1}{r} \frac{u_r}{r} + \frac{d^2 u_r}{dz^2} \right] = 0 \\ \frac{u_r}{r} + \frac{du_r}{dr} = 0 \end{array} \right.$$

Sostituendo la 1-28:

Equazione 1-29

$$-\frac{dp}{dr} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{du_r}{dr} \right) + \frac{1}{r} \frac{du_r}{dr} + \frac{d^2u_r}{dz^2} \right] = 0$$

Un'ulteriore semplificazione dell'equazione 1-30 viene da valutazioni di tipo geometrico. Da un'analisi ad ordini di grandezza si deduce:

$$\frac{du}{dr} = \frac{\Delta u}{\Delta r} \text{ e } \frac{d^2u}{dr^2} = \frac{\Delta u}{\Delta r^2}$$

$$\frac{d^2u}{dz^2} = \frac{\Delta u}{\Delta z^2}$$

L'ordine di grandezza delle coordinate spaziali all'interno del dimple (estensione radiale e altezza del dimple) variano di circa 10^{-3} (il primo nell'ordine di dieci micron e il secondo delle decine di nanometri), comportamento che si accentua per derivate di ordine superiore;

L'unico problema si riscontra nell'origine dove il termine $1/r$ potrebbe portare a confutare l'ipotesi ma per condizioni di simmetria abbiamo che:

$$\frac{du_r}{dr}(r = 0) = 0$$

Se

Equazione 1-1

$$\frac{du}{dr} \text{ e } \frac{d^2u}{dr^2} \lll \frac{d^2u}{dz^2}$$

Allora la 1-30 diventa:

Equazione 1-30 Reynolds equation

$$\frac{dp}{dr} = \mu \frac{d^2u_r}{dz^2} \text{ con } \frac{dp}{dz} = 0$$

Integrata due volte rispetto z con la C.C. la 1-32 fornisce :

Equazione 1-33

$$u_r = U + \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dr} \left(z^2 - \left(\frac{h}{2} \right)^2 \right)$$

Dove si riconosce la combinazione di due moti la U (contributo tipo Plug-flow o Couette) il secondo, profilo parabolico (classico moto Poiseuille) .

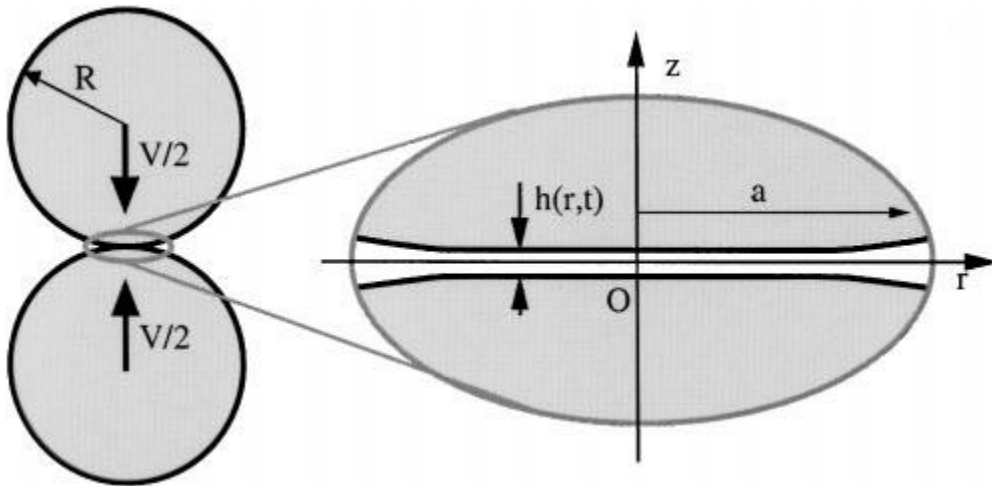


Figura 9: E.Klaseboer, J. Ph. Chavellier, C. Gourdoun and O. Masbernat "Film Drainage between Colliding at Constant Approach Velocity: Experiment and Modeling".

L'avvicinamento delle interfacce dà luogo al drenaggio della fase che vi è interposta, sfruttando la continuità della portata che spremuta verticalmente viene drenata lateralmente si ha:

Equazione 1-34

$$-2 \pi r \frac{dh}{dt} = \frac{d}{dr} \left(2 \pi r \int_{-h/2}^{h/2} u_r dz \right)$$

Sostituendo la 1-33 nella 1-34 e integrando, si ottiene l'equazione :

Equazione 1-35

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rUh) + \frac{1}{12\mu r} \frac{d}{dr} \left(rh^3 \frac{dp}{dr} \right)$$

Essendo poi la pressione legata alla deformazione dell'interfaccia e in particolare uguale alla sovrappressione interna della goccia meno la pressione che compete alla deformazione nel punto, si ha:

$$p = \frac{2\sigma}{R} - \frac{\sigma}{2r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dh}{dr} \right)$$

La 1-36 è un'equazione differenziale alle derivate parziali non lineare de quarto ordine rispetto la variabile spaziale.

Le condizioni al contorno, sono del tipo Dirichlet: in un sistema alle derivate parziali, se il dominio è un cilindro, dove l'altezza rappresenta la variabile temporale e il raggio quella spaziale, le condizioni di Dirichlet corrispondono al valore della funzione sui bordi e alla base del cilindro. Sui bordi il valore della funzione è assegnata imponendo uguale a zero la sovrappressione (interfaccia indeformata da quella di sfera), la sua posizione grazie alla sua velocità costante e uguale al valore iniziale.

$$p(R_{end}) = 0 \quad \frac{dh}{dt}(R_{end}) = \text{velocità approccio costante} = V$$

con $p(R_{end}) = \text{pressione delle film lontano dal dimple}$

$R_{end}) = \text{coordinata più lontana del raggio nei limiti di integrazione}$

Al tempo zero la funzione $h(r,t)$ è completamente definita approssimando la porzione di sfera con una parabola (approssimazione legittima se r rimane negl'intorni di 0).

$$h(r, 0) = h_{00} + \frac{r^2}{R}$$

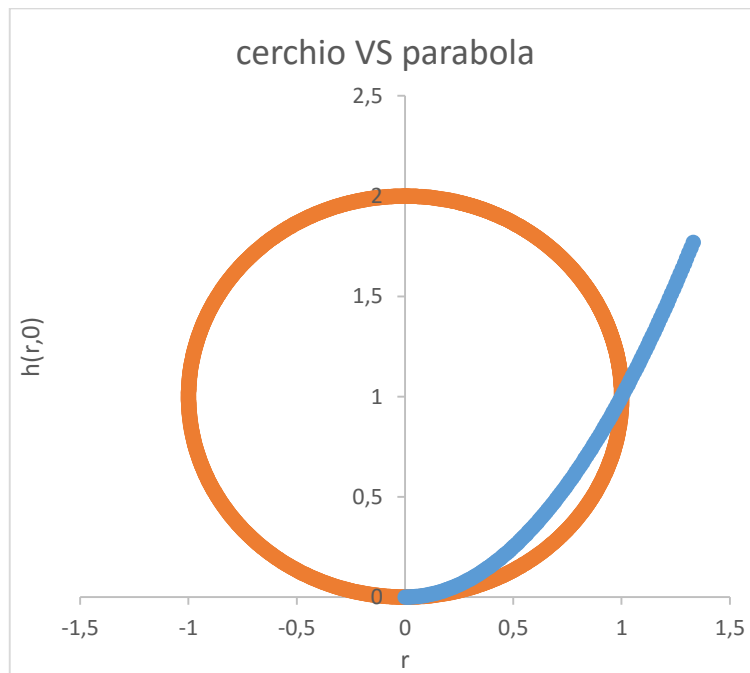


Figura 10: cerchio VS parabola

Si torni ora all'equazione 1-35:

Equazione 1-317

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rUh) + \frac{1}{12\mu r} \frac{d}{dr} \left(rh^3 \frac{dp}{dr} \right)$$

Come già detto moltissimi autori e la quasi totalità della letteratura e dei dati sperimentali concordano su una descrizione del tipo ad interfaccia immobile.

Il termine in cui compare U che nella scrittura del campo di velocità è quello che compete ad un moto tipo P.F. e rappresenta fisicamente la velocità dell'interfaccia (se l'interfaccia è mobile la sua velocità deve essere determinata da un'equazione di continuità degli sforzi tangenziali, dove inequivocabilmente deve comparire la viscosità della fase dispersa cosa non succede sotto l'ipotesi di interfaccia immobile)

La presenza di questo moto composto porterebbe a tempi di coalescenza molto contratti che non trovano riscontro nei dati sperimentali. L'ipotesi più accreditata a conferma di questo comportamento è la presenza di impurezze che poste proprio all'interfaccia (tipo surfattanti) ne ostacolerebbero il moto.

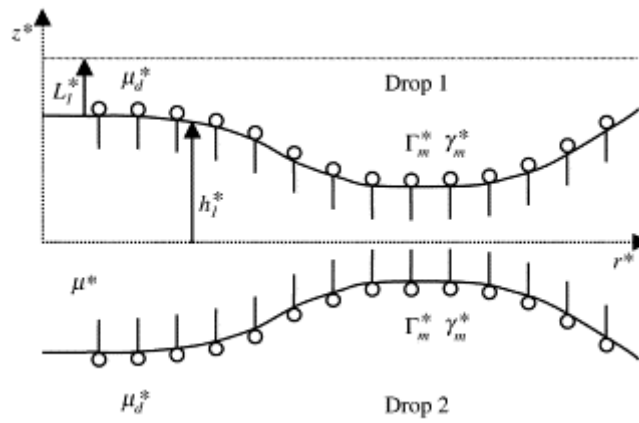


Figura 11: disposizione surfattanti all'interfaccia [The Dynamics of Marangoni-Driven Local Film Drainage between Two Drops]

Questa considerazione porta ad un legame del tipo no slip all'interfaccia che permette di semplificare ulteriormente l'equazione 1-36 in:

Equazione 1-37

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{12\mu r} \frac{d}{dr} \left(rh^3 \frac{dp}{dr} \right)$$

Al fine di risolvere l'equazione si è proceduto come segue:

- Si adimensionalizza l'equazione.
- Si risolve l'equazione adimensionalizzata.
- Si salvano i risultati.
- Si ridimensionalizza i risultati per le diverse geometrie e caratteristiche fisiche.

Questa procedura, ha come punto di forza che la risoluzione numerica avviene una sola volta; salvati i risultati, si può riadattare a qualunque sistema e geometria tramite semplici calcoli.

Questo tipo di approccio è molto efficace quando i tempi di calcolo sono alti (tipici di grandi sistemi differenziali e stiff), soprattutto se iterati molte volte per diverse geometrie e sistemi.

1.5.2 Adimensionalizzazione dell'equazione

Sa definisca ora il numero di capillarità Ca

$$Ca_c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\mu_c V}{\sigma}$$

con $V =$ velocità d'approccio

$\mu_c =$ viscosità della fase continua

$\sigma =$ tensione interfacciale

Le nuove variabili adimensionali vengono scritte come:

Equazione 1-38

$$p' = \frac{R}{\sigma} p \quad t' = Ca_c^{\frac{1}{2}} \frac{\sigma}{R \mu_c} * t \quad r' = Ca_c^{-\frac{1}{4}} * \frac{r}{R}$$

$$h' = Ca_c^{-\frac{1}{2}} * \frac{rh}{R}$$

Con ' che sta a significare la grandezza adimensionale.

Si noti che h' ed r' hanno una diversa dipendenza da Ca la prima con una potenza pari a $-1/4$ e la seconda con $-1/2$, questo creerà qualche problema nella trattazione delle forze di Van der Waals (vedi successivi capitoli).

Le equazioni 1-35 1-37 diventano quindi in termini adimensionali:

Equazione 1-39

$$\frac{dh'}{dt'} = \frac{1}{12r'} \frac{d}{dr'} \left(r' h'^3 \frac{dp'}{dr'} \right)$$

Equazione 1-40

$$p' = 2 - \frac{1}{2r'} \frac{d}{dr'} \left(r' \frac{dh'}{dr'} \right)$$

Le equazioni 1-39 e 1-40, abbinate alle condizioni al contorno:

Equazione 1-41

$$p'(R' end) = 0 \quad \frac{dh'}{dt'}(R' end) = -1$$

Danno il seguente sistema di equazioni:

4° Ordine

Non lineare

Equazione 1-32

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dh'}{dt'} = \frac{1}{12r'} \frac{d}{dr'} \left(r' h'^3 \frac{dp'}{dr'} \right) \\ p' = 2 - \frac{1}{2r'} \frac{d}{dr'} \left(r' \frac{dh'}{dr'} \right) \\ p'(R' end) = 0 \quad \frac{dh'}{dt'}(R' end) = -1 \end{array} \right.$$

DAE

Con lo scopo di chiarire la struttura delle condizioni al contorno della 1-42 si dimostri:

$$\frac{dh'}{dt'}(R' end) = -1$$

Sostituendo le variabili adimensionali:

$$\frac{dh'}{dt'}(R' end) = \frac{dh}{dt} * \frac{Ca^{-\frac{1}{2}} * \frac{1}{R}}{Ca^{\frac{1}{2}} * \frac{\sigma}{R\mu_c}}$$

Ricordando che

$$\frac{dh}{dt} = -V$$

Si ha che:

$$\frac{dh'}{dt'}(R'end) = -V * \frac{Ca^{-\frac{1}{2}} * \frac{1}{R}}{Ca^{\frac{1}{2}} * \frac{\sigma}{R\mu_c}}$$

Semplificando si ottiene:

$$\frac{dh'}{dt'}(R'end) = -V * \frac{Ca^{-1}}{\frac{\sigma}{\mu_c}}$$

Unito alla definizione di Ca:

$$Ca = \frac{\mu_c}{\sigma * V}$$

$$\frac{dh'}{dt'}(R'end) = -V * \frac{1}{V} = -1$$

Che dimostra la condizione 1-42.

La grande differenza delle h e delle sue derivate temporali tra interno ed esterno del dimple lo rendono un problema stiff.

Le condizioni al contorno trasformano il problema di per se ODE, in un sistema DAE.

Gli autori [6] per la risoluzione numerica, propongono una linearizzazione del problema, tramite espansione in serie dei termini non lineari e successiva risoluzione del problema tramite eliminazione di Gauss.

Una più attenta osservazione delle condizioni al contorno permette di aggirare il problema e di trasformare il sistema DAE in un ODE.

1.5.3 Risoluzione dell'equazione di Reynolds

Differenziando 2 volte l'equazione della parabola adimensionale si ha:

Equazione 1-44

$$h'(r, 0) = h_{00}' + r'^2$$

Equazione 1-45

$$\frac{d}{dr'} h'(r', 0) = 2r'$$

Equazione 1-46

$$\frac{d^2}{dr'^2} h'(r', 0) = 2$$

Considerando l'equazione 1-40:

$$p' = 2 - \frac{1}{2r'} \frac{d}{dr'} \left(r' \frac{dh'}{dr'} \right)$$

Considerando 1-40 si ha, sviluppando la derivata:

Equazione 1-47

$$p'(t, r) = 2 - \frac{1}{2r'} \frac{dh'}{dr'} - \frac{1}{2r'} r' \frac{d^2 h'}{dr'^2} = 0$$

Inserendo le equazioni 1-45 e 1-46 nell'equazione 1-47 si arriva all'identità essendo $p'=0$ in $r'=R'$:

$$p'(t, R) = 2 - \frac{1}{2R'} 2R' - \frac{1}{2R'} 2R' = 0$$

La posizione in-deformata che compete alle gocce lontane tra loro, risolve la condizione al contorno.

Questo permette di riscrivere il sistema ODE in modo tale che siano rispettati i vincoli delle condizioni al contorno. Più in particolare se si impone ad un certo numero di punti che la loro velocità $dh/dt=-1$ come da C.C, si impone anche che la loro posizione relativa rimanga invariata e con essa il valore della pressione, appunto uguale a zero.

Si sviluppi ora l'equazione 1-42 tralasciando gli apici, ma sempre in termini adimensionali:

$$\begin{aligned} \frac{dh}{dt} &= \frac{1}{12r} \frac{d}{dr} \left(rh^3 \frac{dp}{dr} \right) \\ \frac{dh}{dt} &= \frac{1}{12r} \frac{d}{dr} \left(rh^3 \frac{d}{dr} \left(2 - \frac{1}{2r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dh}{dr} \right) \right) \right) \\ \frac{dh}{dt} &= \frac{1}{12r} \frac{d}{dr} \left(rh^3 \frac{d}{dr} \left(2 - \frac{1}{2r} \frac{dh}{dr} - \frac{1}{2} \frac{rd^2h}{dr^2} \right) \right) \\ \frac{dh}{dt} &= \frac{1}{12r} \frac{d}{dr} \left(rh^3 \left(-\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{r^2} \frac{dh}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d^2h}{dr^2} + \frac{d^3h}{dr^3} \right) \right) \right) \end{aligned}$$

Equazione 1-49

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{24r} \left\{ 3h^2 \frac{dh}{dt} \left[\frac{1}{r} \frac{dh}{dr} - \frac{d^2h}{dr^2} - r \frac{d^3h}{dr^3} \right] + h^3 \left[-\frac{1}{r^2} \frac{dh}{dr} + \frac{1}{r} \frac{d^2h}{dr^2} - 2 \frac{d^3h}{dr^3} + r \frac{d^4h}{dr^4} \right] \right\}$$

La risoluzione numerica dell'equazione 1-49 passa attraverso l'approssimazione delle derivate in modo numerico (si è qui utilizzato un approccio in avanti):

$$\begin{aligned} \frac{dy(i)}{dx} &= \frac{y(i+1) - y(i)}{\Delta x} \\ \frac{d^2y(i)}{dx^2} &= \frac{\frac{y(i+1) - y(i)}{\Delta x} - \frac{y(i) - y(i-1)}{\Delta x}}{\Delta x} = \frac{y(i+1) - 2y(i) + y(i-1)}{\Delta x^2} \\ \frac{d^3y(i)}{dx^3} &= \frac{\frac{d^2y(i+1)}{dx^2} - \frac{d^2y(i)}{dx^2}}{\Delta x} = \frac{y(i+2) - 3y(i+1) + 3y(i) - y(i-1)}{\Delta x^3} \\ \frac{d^4y(i)}{dx^4} &= \frac{\frac{d^3y(i+1)}{dx^3} - \frac{d^3y(i)}{dx^3}}{\Delta x} = \frac{y(i+3) - 4y(i+2) + 6y(i+1) - 4y(i) + y(i-1)}{\Delta x^4} \end{aligned}$$

In appendice è riportato il programma di risoluzione.

1.6 Risultati

La figura 12 mostra l'andamento dell'interfaccia in funzione del tempo. A causa delle modeste dimensioni del dimple, le variazioni della sua forma non sono apprezzabili. Per poterle evidenziare è necessario ricorrere ad una scala semilogaritmica. Nella figura si osserva come al variare del tempo si formi il cosiddetto dimple.

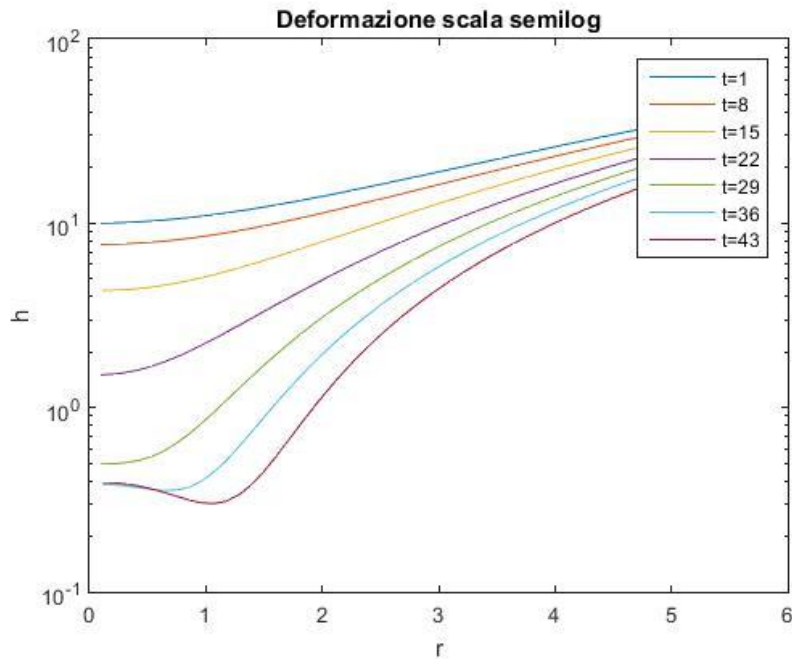


Figura 12: deformazione della goccia in grafico semilogaritmico

Allo scopo di dare un'idea delle dimensioni del dimple, si riportano alcuni valori rappresentanti le dimensioni del dimple per diverse gocce a raggio crescente (tabella 3)

Tabella 3: dimensioni caratteristiche del dimple

| DIAMETRO GOCCIA Eq 1 (mm) | RAGGIO DIMPLE (mm) | ALTEZZA 0(mm) | RAGGIO CURV (mm) |
|---------------------------|--------------------|---------------|------------------|
| 2.45 | 0.000240363 | 8.40693E-05 | 1.990066 |
| 2.55 | 0.000250359 | 8.75654E-05 | 2.072826 |
| 2.65 | 0.000260377 | 9.10694E-05 | 2.15577 |
| 2.75 | 0.000270418 | 9.45814E-05 | 2.238905 |
| 2.85 | 0.000280484 | 9.81018E-05 | 2.322239 |
| 2.95 | 0.000290574 | 1.01631E-04 | 2.405778 |
| 3.05 | 0.000300689 | 1.05169E-04 | 2.489531 |
| 3.15 | 0.000310832 | 1.08716E-04 | 2.573504 |

L'ALTEZZA 0 indica la distanza alla quale inizia a formarsi il dimple ordine dei $10^{-8}m$

RAGGIO DEL DIMPLE indica l'estensione radiale del dimple (ordine di grandezza $10^{-7}m$)

RAGGIO CURV è il raggio di curvatura nel punto di minimo del dimple questo paragonabile al raggio della goccia.

Mettendo in ordine le dimensioni caratteristiche di questi parametri si ha:



Figura 13: dimensioni caratteristiche del dimple

Si osserva quindi come le grandezze in gioco abbiamo ordini di grandezza molto diversi.

La figura 15 mostra l'andamento della distanza di minimo (h_{min}) e del centro della goccia (h_0) e li confronta con i dati sperimentali. Quando il movimento arriva in prossimità della superficie i due non coincidono più: la superficie si inflette. La scala dei tempi assume volutamente dei valori negativi a causa della scelta di far coincidere con lo zero il momento in cui si forma il dimple.

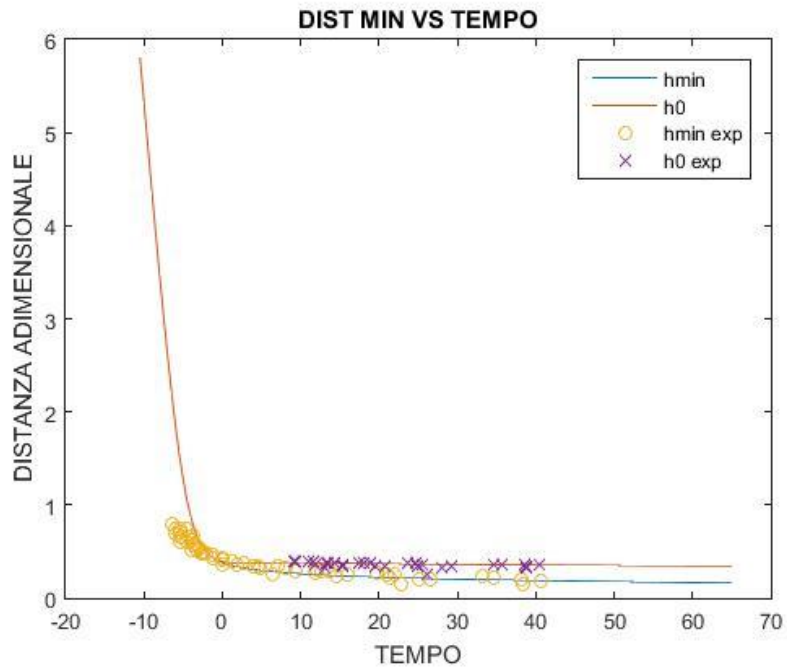


Figura 14: andamento del punto di minimo e di quello centrale E.Klaseboer, J. Ph. Chavellier, C. Gourdon and O. Masbernat "Film Drainage between Colliding at Constant Approach Velocity: Experiment and Modeling". Derek Y. C. Chan, Evert Klaseboer and rog

Lo schema sotto riportato chiarisce la geometria del sistema e le nomenclatura utilizzata.

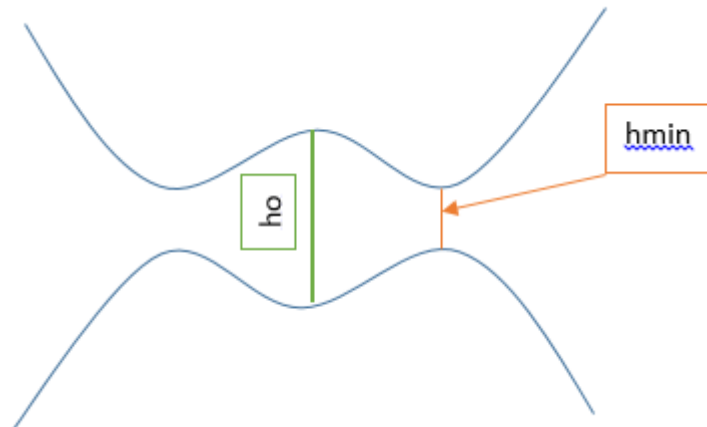


Figura 15: rappresentazione schematica del dimple

In tabella 4 sono riportate le

Tabella 4: caratteristiche fisiche delle fasi utilizzate

| | TEMPERATURA (K) | g (m/s ²) | FATTORE GEOMETRICO | σ (N/m) |
|--|-----------------|-----------------------|--------------------|----------------|
| | 298 | 9.81 | 1 | 0.0131 |
| DATI PER IL CALCOLO DELLE GEOMETRIE DEL SISTEMA | | | | |
| # | GOCCIA 1 | FASE DISPERSA | GOCCIA 2 | |
| VISCOSITA' (Pa*s) | 0.001 | 0.000821 | 0.001 | |
| DENSITA' (Kg/m ³) | 999.5 | 975.6 | 999.5 | |
| | | | | |

La figura 16 mostra l'andamento dell'ampiezza del dimple in funzione del tempo confrontandolo con dati sperimentali.

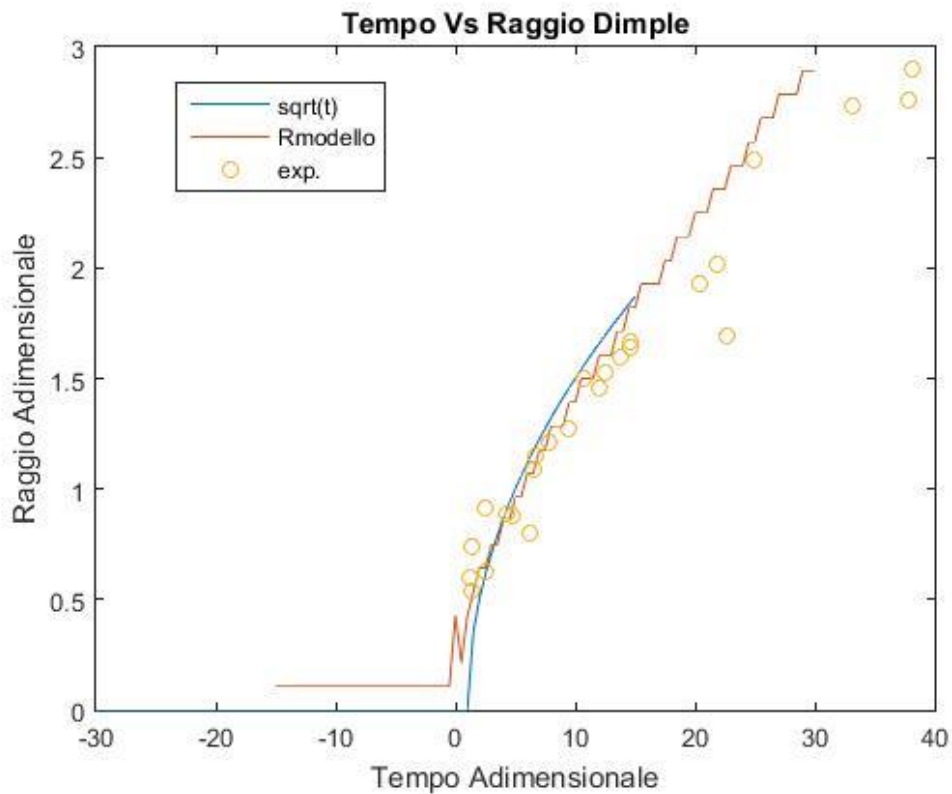


Figura 16: spostamento della posizione di minimo fonte dati sperimentali E.Klaseboer, J. Ph. Chavellier, C. Gourdoun and O. Masbernat "Film Drainage between Colliding at Constant Approach Velocity: Experiment and Modeling". Derek Y. C. Chan, Evert Klaseboer and rog

E' stato inserito anche l'andamento osservato da molti autori (ampiezza del dimple proporzionale alla radice del tempo di contatto[3][4]), i due andamenti sono confrontabili, primo indizio sul potenziale utilizzo di questo modello anche in condizioni diverse da quelle utilizzate (velocità approccio costante).

Il confronto con i dati sperimentali è soddisfacente anche se si nota una sovrastima per tempi più elevati, questa anomalia potrebbe imputarsi all'ipotesi con la quale si approssima la porzione della goccia con una parabola, questa approssimazione è valida solo nell'intorno dello zero, ma mano che ci si allontana da questo punto l'ipotesi potrebbe condizionare i risultati.

La figura 17 mostra l'andamento del raggio di curvatura nel punto di minimo. L'andamento segmentato è da attribuirsi ad errori modesti di integrazione nel modello vengono eliminati sfruttando operatori statistici.

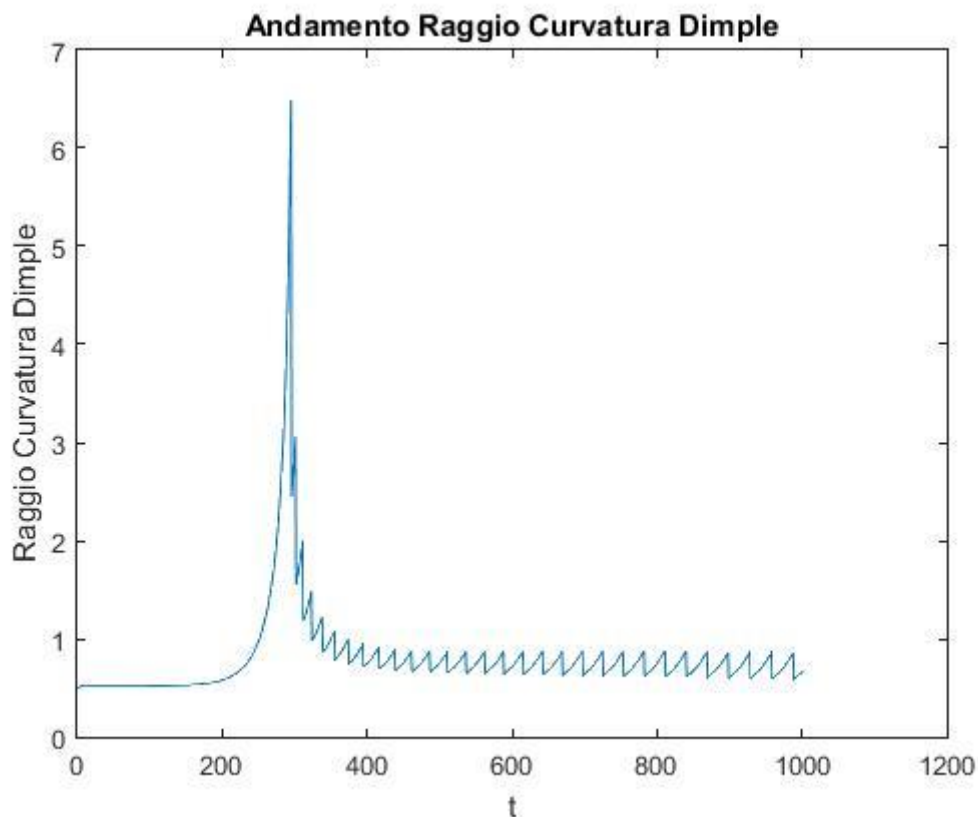


Figura 17: andamento del raggio di curvatura del dimple nella posizione di minimo

Da evidenziare invece l'andamento del raggio di curvatura nelle fasi iniziali di formazione del dimple (t circa 300): il primo effetto è quello di uno spanciamento della curva ed un conseguente aumento del raggio di curvatura locale. Prima della formazione del dimple l'andamento del raggio di curvatura è costante e pari alla curvatura della goccia indeformata.

In figura 18 è mostrato l'andamento della pressione nella zona del dimple in funzione di r a vari tempi crescenti (distanze decrescenti). Il grosso del salto di pressione è a cavallo del punto di minimo (le oscillazioni che la sovrappressione mostra a ridosso dello 0 sono da attribuirsi ad errori d'integrazione, il suo comportamento in questo campo è piatto e pari 2 [6])

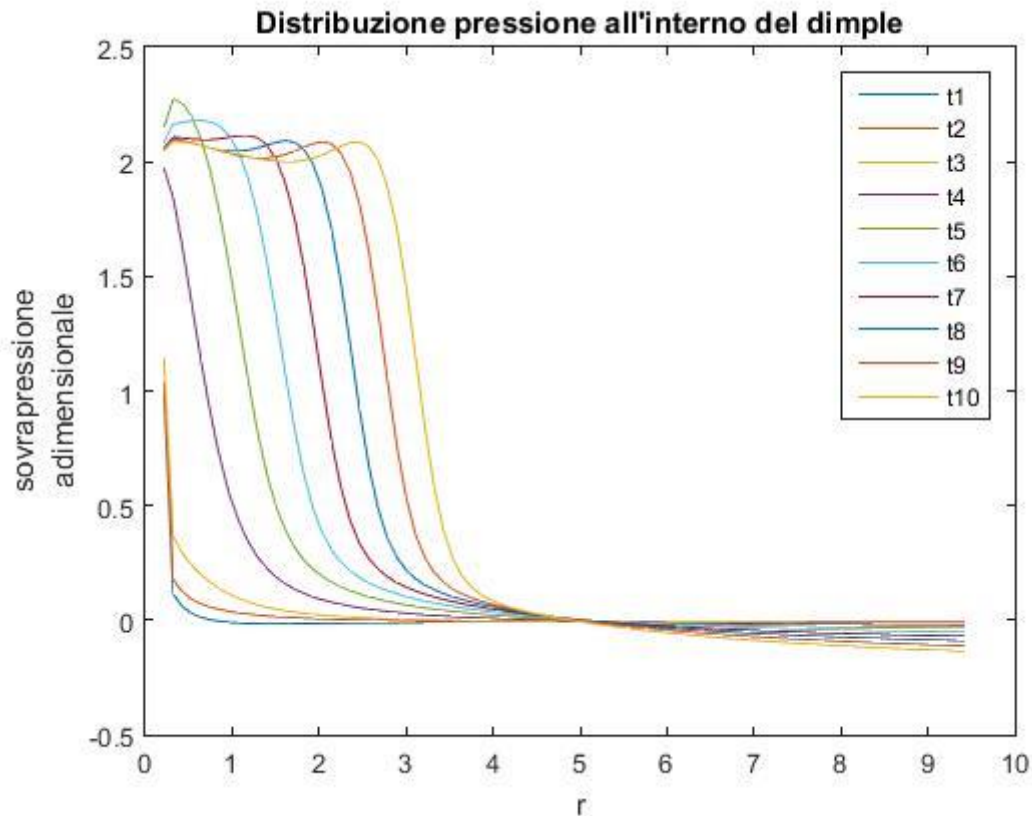


Figura 18: andamento della Pressione nel dimple

Il profilo di pressione calcolato all'interno del dimple, unito con la definizione di velocità ricavata dall'equazione di Reynolds, portano a concludere che la **velocità è nulla all'interno del dimple**.

Questo fatto ha un notevole impatto sul processo e porta a rivedere il fenomeno di drenaggio: per esempio nel modello Stefan-Reynolds la velocità di espulsione del liquido interposto tra le gocce, o meglio il suo gradiente lungo z , è dato come responsabile delle resistenze alla coalescenza.

Il modello che verrà invece sviluppato in seguito prenderà in considerazione gli sforzi viscosi lì dove si concentrano: a cavallo della posizione di minimo.

Altra conferma di questa ipotesi è il calcolo del volume del liquido interposto tra le gocce, sotto la consueta ipotesi di squeezing questo dovrebbe diminuire e invece aumenta a causa dell'allargamento del dimple.

La figura 19 mostra l'andamento monotono crescente del volume di fase continua all'interno del dimple in funzione del tempo di formazione del dimple.

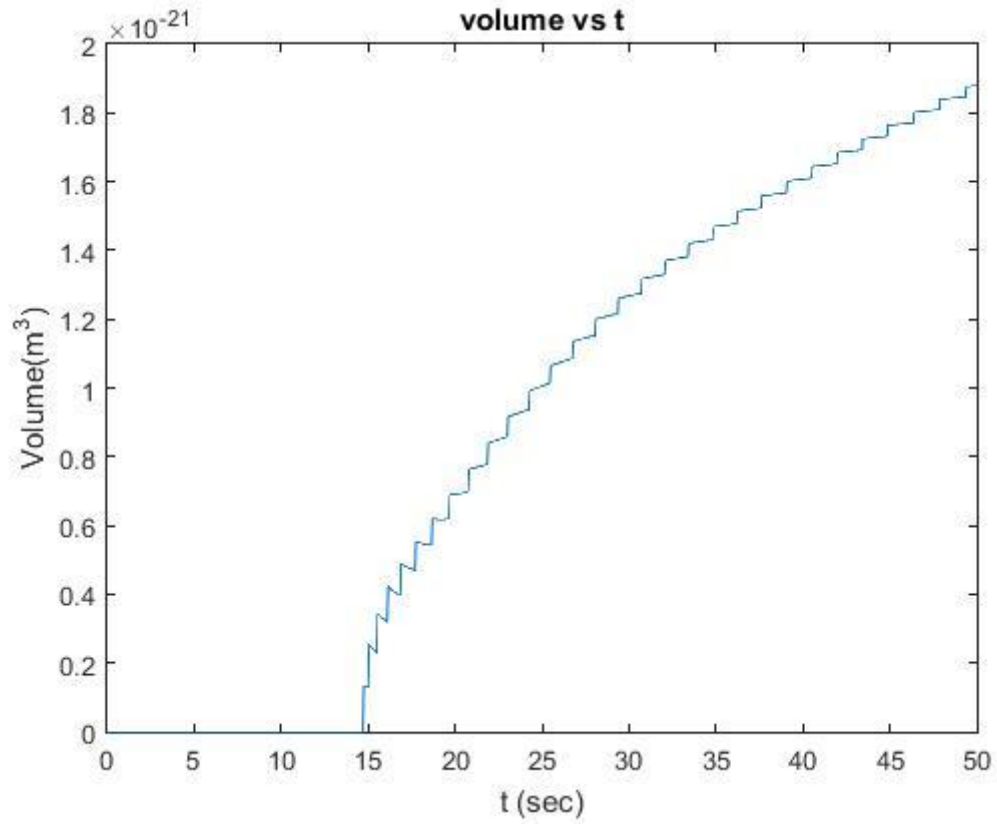


Figura 19: andamento del volume all'interno del dimple.

2 Forze di Attrazione: la costante di Hamaker

Occorre a questo punto prendere in considerazione le forze di VdW, senza le quali la coalescenza non avrebbe luogo. A tale scopo si darà nel seguito un'illustrazione di come esse sono costituite e di come vadano utilizzate

2.1 Forze di attrazione tra molecole neutre

Le interazioni fra molecole a guscio completo, neutre (cioè non ioniche), sono di solito denominate forze di van der Waals, in quanto sono responsabili delle deviazioni dal comportamento ideale dei gas, descritte dall'equazione di Van der Waals dei gas reali.

A seconda della loro caratteristiche si suddividono in:

- forza dipolo permanente-dipolo permanente (o forza di Keesom);
- forza dipolo permanente-dipolo indotto (o forza di Debye);
- forza dipolo indotto istantaneo-dipolo indotto istantaneo (o forza di dispersione di London)

Dipolo permanente

Il dipolo deriva dalla non uniformità della distribuzione elettronica, in fisica il momento di dipolo è definito dal vettore $\vec{\mu}$ che punta dalla carica negativa verso quella positiva, con intensità data dal prodotto della carica q per la distanza d fra le cariche (in analogia con il momento angolare).

L'unità di misura è il Debye, D ($1 \text{ D} = 10^{-30} \text{ Coulomb m}$).

In tabella 5 sono riportati, a titolo d'esempio i valori del momento dipolare di alcune sostanze.

Tabella 5: valori del momento dipolare di alcune sostanze

| Sostanza | HF | HCl | HBr | HI | CO | CHCl ₃ | CH ₃ OH | H ₂ O |
|-----------|------|------|------|------|-------|-------------------|--------------------|------------------|
| μ (D) | 1.91 | 1.08 | 0.80 | 0.42 | 0.117 | 1.01 | 1.71 | 1.85 |

Dipolo indotto

Se si avvicina una specie carica elettricamente, come uno ione o un dipolo, ad una molecola apolare questa si polarizza (si veda figura 20).



Figura 20: polarizzazione [ww2.unime.it/ingegneria/new/.../LEGAME%20CHIMICO%20\(4\).pdf](http://ww2.unime.it/ingegneria/new/.../LEGAME%20CHIMICO%20(4).pdf)

Si genera così un momento di dipolo indotto, proporzionale all'intensità del campo elettrico E prodotto dalla specie carica:

Equazione 2-1

$$\mu_{\text{indotto}} = \alpha E$$

La costante di proporzionalità α è la *polarizzabilità* della molecola neutra, con unità di misura $\text{C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$. Di solito, invece di questa costante si usa per semplicità il parametro α' definito come

Equazione 2-2

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad \text{con } 4\pi\epsilon_0 = 1.1125 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2\text{m}^{-1}\text{J}^{-1}$$

dove ϵ_0 è la permittività del vuoto.

Dato che α' ha le dimensioni di un volume (m^3) si chiama *volume di polarizzabilità*. Qui di seguito si riportano alcuni valori sperimentali: (tabella 6)

Tabella 6: valori tipici della polarizzabilità di alcune molecole

| sostanza | He | H ₂ | N ₂ | CH ₄ | CO ₂ | C ₆ H ₆ | CCl ₄ |
|---|-----|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|
| α' ($\text{\AA}^3=10^{-30}\text{m}^3$) | 0.2 | 0.8 | 1.77 | 2.60 | 2.63 | 10.4 | 10.5 |

Si nota che la polarizzabilità della molecola cresce con il volume, ossia con il numero di elettroni. Più elettroni ci sono, più il campo elettrico esterno deforma (polarizza) la molecola.

2.1.1 Potenziale intermolecolare

Viene definito potenziale intermolecolare il lavoro necessario per portare due molecole da una distanza R all'infinito.

Equazione 2-3

$$F = -\frac{dU}{dr}$$

Con F forza, U potenziale intermolecolare, r vettore distanza.

Nel caso di due dipoli il potenziale intermolecolare sarà funzione della loro distanza r (congiungente i centri dei dipoli) e dalle posizioni relative tra loro, funzione degli angoli θ_1 , θ_2 e ϕ (si veda la figura) e l'equazione 2-4;

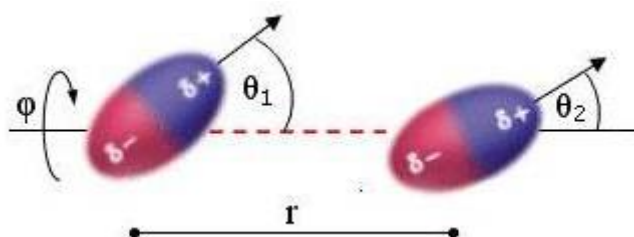


Figura 21: interazione tra dipoli <http://www.chimica-online.it/download/interazione-dipolo-dipolo.htm>

Equazione 2-4

$$U_{ij} = -\frac{\mu_1\mu_2}{r^3} (2 * \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2))$$

2.1.1.1 Potenziale intermolecolare dipolo dipolo

Le forze intermolecolari tendono ad allineare i dipoli in modo da minimizzare l'energia di interazione.

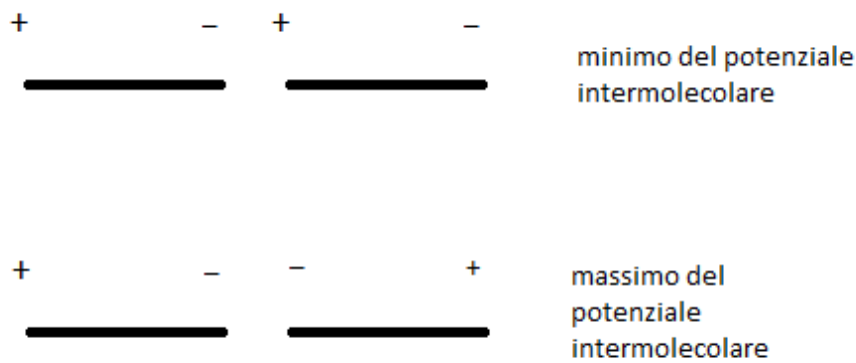


Figura 22: interazione tra dipoli

Di contro i moti caotici traslazionali e rotazionali che competono all'energia cinetica tendono a disordinare le molecole, questo comportamento è tanto più accentuato tanto più è elevata la temperatura del sistema.

Di conseguenza a basse temperature i dipoli tendono ad allinearsi, mentre ad alte temperature l'andamento delle molecole è casuale e l'influenza delle energie intermolecolari si attenua.

È possibile anche calcolare il potenziale medio che compete ad un sistema ad una data temperatura, interpretando la disposizione dei dipoli in maniera statistica, ovvero, ogni posizione avrà una data probabilità di verificarsi (probabilità tipo Boltzmann $p(i) = \alpha \exp(-U/KbT)$) cui competerà una determinata energia.

Allora U medio, per basse temperature sarà dato da:

Equazione 2-5

$$U_{medio} = \frac{\int U_{ij} e^{-\frac{U_{ij}}{KbT}} d\omega}{\int e^{-\frac{U_{ij}}{KbT}} d\omega} = -\frac{2}{3} * \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} + \dots \dots \left(\text{termini repulsivi} \propto \frac{1}{r^{12}} \right)$$

$$\text{con } \omega = \text{angolo solido} = \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d(\varphi_1 - \varphi_2)$$

2.1.1.2 Potenziale intermolecolare Dipolo-dipolo indotto

Un generico campo (E) induce nella molecola j a polare una deformazione di carica proporzionale alla sua polarizzabilità (α). Essa diventa un dipolo con momento dipolare μ_j par a:

Equazione 2-6

$$\mu_j = \alpha * E$$

A sua volta la molecola j crea un campo che polarizza il “dipolo che lo ha indotto inducendolo” (anche se di minore entità), la 2-5 diventa:

Equazione 2-7

$$U = \frac{\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Ben più complessa è la stima del potenziale intermolecolare tra dipolo indotto-dipolo indotto, dove bisogna accettare la presenza di un dipolo istantaneo causato da condizioni di momentaneo squilibrio del momento del dipolo.

2.1.1.3 Potenziale intermolecolare dipolo istantaneo-dipolo indotto istantaneo

Nel 1936 F.London [14], tramite la rappresentazione di una molecola come un oscillatore armonico tridimensionale in condizioni di isotropia nell'intorno di un'altra con le stesse caratteristiche, arriva a definire U come:

Equazione 2-8

$$U = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i * \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} * \left(\frac{h\nu_{0i} * h\nu_{0j}}{h\nu_{0i} + h\nu_{0j}} \right) + \dots \text{(espansione in serie } \propto \frac{1}{r^8} \text{)}$$

h = costante di plank

ν_{0i} = frequenza elettronica caratteristica di ogni molecola allo stato non eccitato

se $I = h\nu_{0j}$ con I = potenziale di prima ionizzazione allora:

Equazione 2-9

$$U = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i * \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} * \left(\frac{I_i * I_j}{I_i + I_j} \right)$$

2.2 Forze di attrazione tra corpi macroscopici

In generale, l'energia di interazione totale fra molecole neutre, polari o apolari, denominata di Van der Waals, dipende dal contributo delle interazioni descritte precedentemente, dipolare, di

induzione e di dispersione. Dato che nella fase fluida tutte tre dipendono dall'inverso della sesta potenza della distanza si può esprimere unitariamente l'energia di attrazione come:

Equazione 2-10

$$U = -\frac{\lambda}{r^6}$$

dove la costante di proporzionalità λ dipende dall'identità delle molecole interagenti.

Il primo ad affrontare il fenomeno dell'attrazione tra corpi macroscopici fu H.C. Hamaker 1937.

Partendo dalla definizione di potenziale intermolecolare, l'energia di interazione tra due corpi di volume V_1 e V_2 contenenti rispettivamente q_1 e q_2 atomi per unità di volume è:

Equazione 2-11

$$E = - \int_0^{V_1} \int_0^{V_2} q_1 * q_2 \frac{\lambda}{r^6} dV_2 dV_1$$

L'equazione 2-11, con l'approssimazione di λ non dipendente dalle geometrie, dà uno strumento per calcolare le forze di attrazione tra due corpi macroscopici immersi nel vuoto.

La precisazione è doverosa perché un approccio di questo tipo sottintende una completa additività delle forze di Van der Waals e un'inattività della fase interposta tra i corpi, condizione che si verifica solo nel vuoto. Tale semplificazione è però restrittiva, per le fasi condensate oggetto di questo lavoro di tesi.

Si inizierà perciò con il trattare due corpi immersi nel vuoto per rimuovere l'ipotesi ed arrivare poi alla stesura di un algoritmo in grado di risolvere l'equazione 2-11 e dare un legame funzionale tra distanza e forza di attrazione nel caso di gocce deformate dagli sforzi viscosi.

2.2.1 Calcolo forza d'attrazione Sfera-Sfera immerse nel vuoto

Si calcoli ora l'energia di interazione tra 2 sfere. La scelta di questo tipo di geometria non è casuale, infatti la sua trattazione spiega come estendere la soluzione di questa geometria a tutte quelle in cui le mutue distanze variano in maniera proporzionale.

La risoluzione di questo particolare caso pone le basi per risolvere l'equazione 63 una sola volta, ed estendere i risultati a tutte le geometrie.

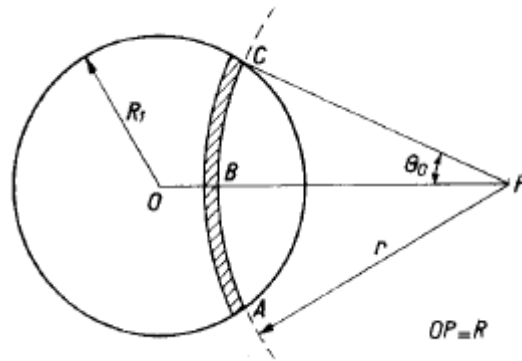


Figura 23: Atomo vs sfera

H.C. HAMAKER "THE LONDON-VAN DER WAALS ATTRACTION BETWEEN SPHERICAL PARTICLES"

Con riferimento alla figura 22 si calcola la superficie dell'area ABC:

Equazione 2-12

$$\text{superficie}(ABC) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_0} r^2 \sin \theta \, d\theta d\varphi$$

Si legghi ora θ_0 con alla distanza r :

Equazione 2-13

$$R_1^2 = R^2 + r^2 - 2rR \cos \theta_0$$

Integrando l'equazione 2-12:

Equazione 2-14

$$\text{superficie}(ABC) = \pi \frac{r}{R} [R_1^2 - (R^2 - r^2)]$$

Il volume di spessore infinitesimo si ottiene moltiplicando la 2.14 per dr , e applicando il primo integrale dell'equazione 63 si ottiene l'energia di interazione tra atomo e raggio di sfera R_1 :

Equazione 2-15

$$E_p = - \int_{R-R_1}^{R+R_1} q_1 \frac{\lambda}{r^6} \pi \frac{r}{R} [R_1^2 - (R^2 - r^2)] dr$$

Viste le geometrie, medesimo ragionamento è da farsi per la sfera 2.

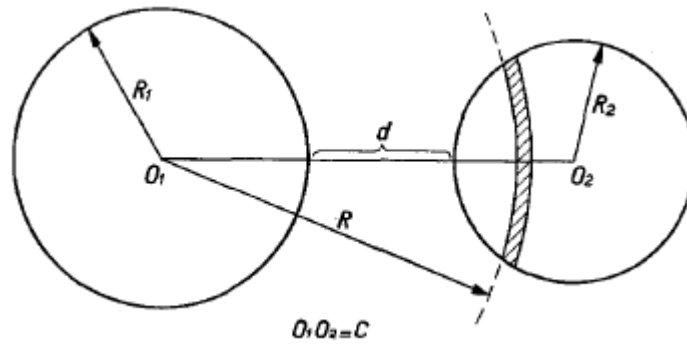


Figura 24: Sfera vs Sfera

H.C. HAMAKER "THE LONDON-VAN DER WAALS ATTRACTION BETWEEN SPHERICAL PARTICLES"

Per calcolare l'energia di interazione totale moltiplichiamo E_p per una funzione analoga alla 2-14.

Equazione 2-16

$$E = \int_{C-R_1}^{C+R_1} E_p * q_2 \pi \frac{R}{C} [R_2^2 - (C - R^2)] dR$$

Ed esplicitando E_p nell'equazione 2-16:

Equazione 2-17

$$E = -\frac{\pi^2 q_2 q_1 \lambda}{C} \int_{C-R_1}^{C+R_1} [R_2^2 - (C - R^2)] dR * \int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{1}{r^5} [R_1^2 - (R^2 - r^2)] dr$$

Risolvendo l'integrale di destra:

Equazione 2-18

$$\int_{R-R_1}^{R+R_1} \frac{1}{r^5} [R_1^2 - (R^2 - r^2)] dr = \frac{1}{12} * \left[\frac{2 R_1}{(R + R_1)^3} + \frac{2 R_1}{(R - R_1)^3} + \frac{1}{(R + R_1)^2} - \frac{1}{(R - R_1)^2} \right]$$

L'integrazione finale della 2-18 porta al seguente risultato:

Equazione 2-19

$$E = -\frac{A}{C} * \frac{1}{6} \left\{ \frac{2 R_1 R_2}{C^2 - (R_2 + R_1)^2} + \frac{2 R_1 R_2}{C^2 - (R_1 - R_2)^2} + \ln \frac{C^2 - (R_1 + R_2)^2}{C^2 - (R_1 - R_2)^2} \right\}$$

Con la definizione della costante di Hamaker $A \stackrel{\text{def}}{=} \pi^2 q_2 q_1 \lambda$

L'equazione 2-19 è funzione di R_1 , R_2 e C (distanza tra i due centri) e delle caratteristiche chimico fisiche delle sfere 1 e 2, racchiuse nella costante di Hamaker.

Molto spesso invece dell'equazione 2-19 si utilizza la classica formula:

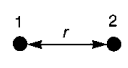
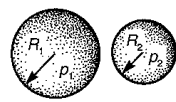
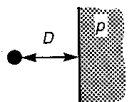
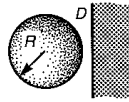
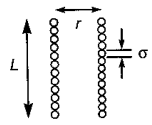
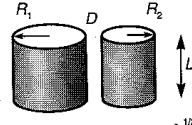
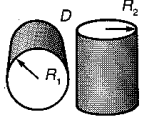
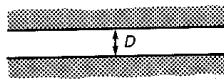
Equazione 2-20

$$E = -\frac{A}{6D} * \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)$$

Che è una semplificazione valida se la distanza tra le sfere è molto più piccola del minore dei raggi, e con D indica la distanza di minimo tra le sfere.

In tabella 6 sono riportati i valori delle energie di interazione di geometrie semplici. I valori di queste energie sono frutto di un'integrazione analitica della 2-11.

Tabella 7 Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces* 1992, 2nd ed., Academic Press, Chapters 10

| | |
|--|--|
| <p>Two atoms</p>  <p>$w = -C/r^6$</p> | <p>Two spheres</p>  <p>$W = -\frac{A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$</p> |
| <p>Atom-surface</p>  <p>$w = -\pi C_p / 6D^3$</p> | <p>Sphere-surface</p>  <p>$W = -AR / 6D^3$</p> |
| <p>Two parallel chain molecules</p>  <p>$W = -3\pi CL / 8\sigma^2 r^5$</p> | <p>Two cylinders</p>  <p>$W = \frac{AL}{12\sqrt{2} D^{3/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$</p> |
| <p>Two crossed cylinders</p>  <p>$W = -A\sqrt{R_1 R_2} / 6D$</p> | <p>Two surfaces</p>  <p>$W = -A / 12\pi D^2$ per unit area</p> |

2.2.2 Calcolo forza d'attrazione Sfera-Sfera immerse in un fluido

L'approccio più usato per rimuovere l'ipotesi di particelle immerse nel vuoto è quello di pensare l'equazione 2-20 formata da due parti, la prima quella che compete alle caratteristiche fisiche del sistema, e la seconda, quella che compete ai fenomeni estensivi come le geometrie.

Quindi l'equazione 2-20 e tutte le altre illustrate in tabella 6 rimarranno identiche a patto di ricalcolare la costante di Hamaker e renderla adeguata alle fasi condensate.

Il primo approccio a questo problema è proprio di Hamaker sempre sotto l'ipotesi di additività delle forze di V.d.W., (Lifshitz in seguito rimuove anche questa ipotesi, ed è a questa teoria che il modello qui presentato farà riferimento).

Si considerino due particelle S e T di due materiali diversi 1 e 2 entrambe immerse in un fluido 0, per valutare la variazione di energia che il sistema subisce a seguito di un loro avvicinamento/allontanamento, bisogna prendere in considerazione due particelle di forma e volume identico ad S e T ma di materiale 0 indicate con S_0 ed T_0 .

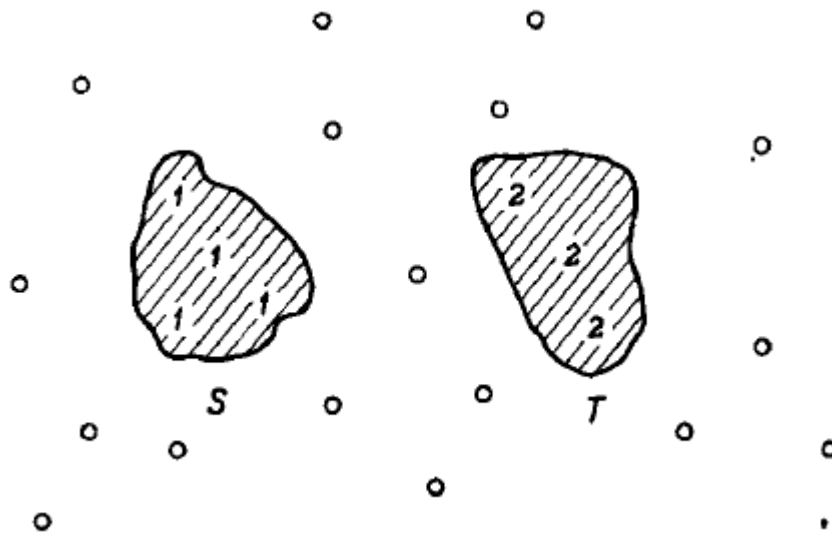


Figura: 25 particelle T ed S nel fluido 0

H.C. HAMAKER "THE LONDON-VAN DER WAALS ATTRACTION BETWEEN SPHERICAL PARTICLES"

Si definiscono:

- E_{12} =energia di interazione tra S1 e T2
- E_{10} =energia di interazione tra S1 e T0
- E_{20} =energia di interazione tra S0 e T2
- E_{00} =energia di interazione tra S0 e S0

Se E_1 rappresenta l'energia della particella S1 nel fluido 0 ad una distanza infinita da T2, quando arriverà negli intorni di T2 avrà un'energia:

Equazione 2-21

$$E_1 + E_{12} - E_{10}$$

portando S1 vicino a T2 contemporaneamente si dovrà spostare S0 da quella posizione all'infinito. In questo caso l'energia cambierà come segue

Equazione 2-22

$$E_0 + E_{20} - E_{00}$$

Essendo E_1 ed E_0 delle costanti non dipendenti dalla distanza, la variazione di energia funzione dell'avvicinamento sarà:

Equazione 2-23

$$E = E_{12} - E_{10} - (E_{20} - E_{00})$$

L'energia di attrazione sfera-sfera in una direzione di avvicinamento generica (r) sarà:

Equazione 2-24

$$E = -A * E(r, geometrie)$$

Dove la costante di Hamaker per due corpi separati dal vuoto è definita come:

Equazione 2-25

$$A \stackrel{\text{def}}{=} \pi^2 q_2 q_1 \lambda_{12}$$

Applicando l'equazione 2-23 al termine λ che rappresenta l'energia di interazione tra due atomi 1 e 2 si ottiene:

Equazione 2-26

$$A = \pi^2 \{q_2 q_1 \lambda_{12} + q_0^2 \lambda_{00} - q_0 q_1 \lambda_{10} - q_2 q_0 \lambda_{02}\}$$

Ricordando la definizione del potenziale intermolecolare (capitolo 3.1)

Equazione 2-27

$$\lambda_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i + \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} * \left(\frac{I_i * I_j}{I_i + I_j} \right)$$

E sostituendo nell'equazione 2-26:

Equazione 2-28

$$A = \frac{3}{2} \pi^2 \left\{ \frac{\mu_1 * \mu_2}{I_1 + I_2} + \frac{\mu_0^2}{2 I_0} - \frac{\mu_0 * \mu_1}{I_0 + I_1} - \frac{\mu_0 * \mu_2}{I_0 + I_2} \right\}$$

Con $\mu_i = \alpha_i I_i q_i$

L'equazione 2.28, per due particelle della stessa sostanza diventa:

Equazione 2-29

$$A = \frac{3}{2} \pi^2 \left\{ \frac{\mu_1^2}{2 I_1} + \frac{\mu_0^2}{2 I_0} - \frac{\mu_0 * \mu_1}{I_0 + I_1} \right\}$$

L'equazione 2.28 può dar luogo a valori negativi della costante di Hamaker ponendo i potenziali di prima ionizzazione uguali tra loro e μ_0 uguale alla media di quelli delle particelle.

Fisicamente questo fenomeno si presenta quando per esempio il potenziale interatomico tra fase dispersa e particella è maggiore di quello tra particella e particella.

2.2.3 La costante di Hamaker secondo la teoria di Lifshitz

L'assunzione di completa additività delle forze di V.d.W porta ad ignorare l'influenza della vicinanza di altri atomi, più in particolare la polarizzabilità dei diversi atomi cambia se in presenza di altri.

Richiamando il modello di due atomi di Bohr 1 e 2, il dipolo istantaneo del atomo 1 creerà un campo che polarizzerà l'atomo 2 che sua volta creerà un campo che polarizzerà 1, se è presente un terzo atomo 3 anche questo si polarizzerà sotto l'effetto del campo 1 modificando il dipolo in 2 e in 3 etc.etc.

L'esistenza di questa multipla riflessione dei campi ad opera degli atomi contigui a quelli 1 e 2 delle particelle, genera un termine extra nelle forze di interazione.

Se nel caso di particelle contornati da fluidi rarefatti, come i gas, l'ipotesi di completa additività delle forze di interazione regge, nel caso delle fasi condensate non trova riscontro con i dati sperimentali.

La semplificazione introdotta da Hamaker viene rimossa da Lifshitz. La comprensione di questa complicata teoria presuppone una profonda conoscenza della Teoria quantistica dei campi, che è al di fuori dell'oggetto di questa tesi. Ci si limiterà qui ad enunciarne la soluzione e commentarne brevemente la struttura.

Equazione 2-30

$$A \approx \frac{3}{4} kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{(n_1^2 + n_3^2)}\sqrt{(n_2^2 + n_3^2)}\left\{ \sqrt{(n_1^2 + n_3^2)} + \sqrt{(n_2^2 + n_3^2)} \right\}}$$

L'equazione 2.30 e l'approssimazione di un'infinita serie di termini, che deriva da una valutazione delle costanti dielettriche e della polarizzabilità estesa a tutte le frequenze UV visibile IR etc. etc

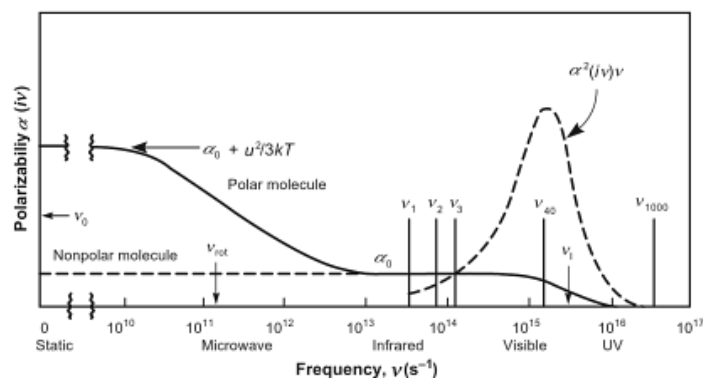


Figura 26: andamento della polarizzabilità con la frequenza di assorbimento Israelachvili, J., Intermolecular and Surface Forces 1992, 2nd ed., Academic Press, Chapters 10

Il fatto che nella 2.30 sia presente la frequenza ($\nu \cong 3 * 10^{15}$) che compete al campo del ultra violetto è indice di quanto in questo campo alle normali temperature si riscontri il massimo valore della polarizzabilità.

Il valore tipico della costante di Hamaker si aggira intorno 10^{-19} - 10^{-21} (j), raramente si riscontrano casi in cui sia negativa (porterebbe a forze repulsive).

Questa piccola variabilità porta ad una sensibilità maggiore alle dimensioni degli oggetti macroscopici che alla loro natura.

Tabella 8: Valori tipici della costante di Hamaker (J) e relativi dati necessari al calcolo Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces* 1992, 2nd ed., Academic Press, Chapters 10

| Medium | Dielectric constant | Refractive Index | Absorption frequency ^a | Hamaker Constant |
|--|---------------------|------------------|---------------------------------------|--|
| | ϵ | n | ν (10^{15} s^{-1}) | $A_{\text{medium/air/medium}}$ (10^{-20}) |
| Acetone | 21 | 1.359 | 2.9 | 4.1 |
| Benzene | 2.28 | 1.501 | 2.1 | 5.0 |
| Calcium Flouride | 7.4 | 1.427 | 3.8 | 7.0 |
| Carbon tetrachloride | 2.24 | 1.480 | 2.7 | 5.5 |
| Cyclohexane | 2.03 | 1.426 | 2.9 | 5.2 |
| Ethanol | 26 | 1.361 | 3.0 | 4.2 |
| Fused quartz | 3.8 | 1.448 | 3.2 | 6.3 |
| Hydrocarbon (crystal) | 2.25 | 1.50 | 3.0 | 7.1 |
| Iron oxide (Fe ₃ O ₄) | | 1.97 | 3.0 est | 21 |
| Liquid He | 1.057 | 1.028 | 5.9 | 0.057 |
| Metals (Au, Ag, Cu) | | | 3-5 | 25-40 |
| Mica | 7.0 | 1.60 | 3.0 | 10 |
| n-Pentane | 1.84 | 1.349 | 3.0 | 3.8 |
| n-Octane | 1.95 | 1.387 | 3.0 | 4.5 |
| n-Dodecane | 2.01 | 1.411 | 3.0 | 5.0 |
| n-Tetradecane | 2.03 | 1.418 | 2.9 | 5.0 |
| n-Hexadecane | 2.05 | 1.423 | 2.9 | 5.1 |
| Polystyrene | 2.55 | 1.557 | 2.3 | 6.5 |
| Polyvinyl chloride | 3.2 | 1.527 | 2.9 | 7.5 |
| PTFE | 2.1 | 1.359 | 2.9 | 3.8 |
| Water | 80 | 1.333 | 3.0 | 3.7 |

^aUV absorption frequencies obtained from Cauchy plots mainly from Hough and White (1980) and H. Christenson (1983, thesis).

2.3 Calcolo delle forze di attrazione tra gocce deformate

Il calcolo delle forze di attrazione determina la necessità di conoscere le geometrie dei corpi sui quali agiscono, problema già affrontato nel capitolo 2.

Avendo a disposizione la forma dell'interfaccia rimane la necessità di sviluppare una metodologia di calcolo efficiente atta a risolvere gli integrali dell'equazione 2-11.

L'approccio numerico per la risoluzione degli integrali definiti, risiede nella definizione stessa di integrale, più nello specifico si approssima l'integrale con una sommatoria estesa ad N discretizzazioni-

Con il metodo Cavalieri-Simpson (che utilizza una funzione interpolante di secondo grado per il calcolo dell'integrale) l'integrale si approssima:

Equazione 2-31

$$\int_A^B f(x) \cong \frac{h}{3} [f(x_A) + 4f(x_1) \dots + 2f(x_n) + 4f(x_{n+1}) + f(x_B)]$$

(Con numero di discretizzazione pari.)

Il calcolo numerico di un integrale si riconduce al calcolo della funzione N volte quante sono le sue discretizzazioni.

E visto che la bontà della approssimazione cresce con il crescere di N, e quindi dei tempi di calcolo, la risoluzione dell'equazione 2-11 diventa molto onerosa.

Si può anche conoscere l'errore massimo commettibile nell'integrazione, a seconda del metodo utilizzato, per esempio per Cavalieri-Simpson:

Equazione 2-32

$$Error = -\frac{h^4(B-A)}{180} MAX \left(\frac{d^4 f}{dx^4} (x_i) \right)$$

Valida se la funzione è differenziabile nell'intervallo AB almeno 4 volte.

h la distanza discretizzazione

L'errore decresce con una potenza pari a 4 rispetto nel numero di intervalli.

Alcune osservazioni:

1. Essendo l'integrale 2-8 di sesto ordine, il numero di iterazioni necessario per mantenere l'errore accettabile cresce con una potenza tipo 6. ES. se si vuole calcolare un integrale doppio, con un numero di nodi pari a 10, per ciascuna coordinata, si dovrà valutare la funzione in 10 punti per una coordinata e ciascuna di queste altre 10 volte per la seconda, per un totale di 100 discretizzazioni. Estendendo questo ragionamento al caso in esame le iterazioni diventano già 10^6 per un numero di discretizzazioni pari a 10.
2. L'errore commesso da un tecnica di integrazione è legata alla sua differenziabilità, in genere funzioni regolari senza comportamenti isterici sono più semplici da integrare.
3. La funzione da integrare varia con l'inverso della sesta potenza rispetto alle coordinate, questo corrisponde a dire che le forze di interazioni agiscono su corto raggio.
4. La geometria del dimple gode di parecchie simmetrie.

Sulla base di queste osservazioni si potrà affermare che:

1. L'utilizzo di metodi integrazioni efficaci tipo Newton-Cotes, dove anche i punti di supporto diventano gradi di libertà. Sono da preferirsi visto l'alto grado di integrazione e la struttura della $f(x)$ (tende a zero molto rapidamente).
2. Sfruttare le simmetrie del sistema ci permette di abbassare il grado di integrazione (vedi più avanti).
3. Rappresentare la funzione $f(x)$ mediante interpolanti in modo da mitigare le irregolarità: si prediligono tecniche interpolanti avanzate come le spline di cubiche, dove la continuità delle derivate "ammorbidisce" la funzione (vedi più avanti).

2.3.1 Applicazione del metodo di Hamaker alle geometrie del dimple

Dalla formulazione proposta da Hamaker, si evince quanto la forma macroscopica degli oggetti sia importante nel calcolo delle forze di attrazione.

In particolare la forza di attrazione piano-piano, a parità di volume, è quella più forte, in questa geometria il punto di minima distanza è rappresentato da una superficie, mentre nel caso cilindro-cilindro consiste in una linea, peggio di tutti è il caso sfera-sfera dove il contatto è puntiforme.

I lunghi tempi di calcolo necessari alla risoluzione dell'integrale, portano alla necessità di trovare stratagemmi atti a minimizzare i tempi di calcolo.

Le tecniche utilizzate atte a rendere il più snello possibile il problema:

- Adimensionalizzare il problema allo scopo di estendere i risultati alla più grande fenomenologia possibile
- Abbassare se possibile il grado di integrazione
- Utilizzare metodi numerici efficienti
- Arrivare grazie a semplificazioni a sfruttare le soluzioni di casi particolari, tramite composizione di forme geometriche semplici

2.3.1.1 Adimensionalizzazione del problema.

Non a caso è stato utilizzato il caso di sfera-sfera come esempio nel capitolo precedente. La peculiarità di questa geometria e di altre affini, permette una notevole semplificazione

L'energia di interazione tra due elementini dV_1 dV_2 sarà:

Equazione 2-33

$$dE = q_1 * q_2 \frac{\lambda}{r^6} dV_1 dV_2$$

Se nella 2-33 si moltiplicano per un valore C tutte le dimensioni del sistema:

$$dE = q_1 * q_2 \frac{\lambda}{r^6 * C^6} VC^3 dV_2$$

tutte le geometrie del sistema aumentano in maniera proporzionale tra loro e l'energia di interazione non cambia, cioè due sfere di raggio R_1 ed R_2 ad una distanza D hanno la stessa energia di interazione di due sfere di raggio $2*R_1$ e $2*R_2$ poste a distanza $2*D$.

Imponendo nel caso di due sfere identiche l'adimensionalizzazione:

Equazione 2-34

$$S = s/R$$

Dove s=distanza dimensionale, S=distanza adimensionale, R=raggio

Dalla definizione stessa di energia:

$$\Delta E \stackrel{\text{def}}{=} F * \Delta s$$

Che in termini infinitesimi diventa:

$$dE \stackrel{\text{def}}{=} F * ds$$

Allora:

Equazione 2-35

$$F = \frac{dE}{ds}$$

dall'equazione 2-30 si ottiene:

Equazione 2-36

$$\frac{1}{dS} = \frac{1}{R} * \frac{1}{ds}$$

Sostituendo l'eq. 2-32 nella 2-31:

Equazione 2-37

$$F = -\frac{A}{R} * \frac{dE}{dS}$$

Diversamente si comporta quindi la forza che è sensitiva alle variazioni delle distanze mutue.

Con lo scopo di poter utilizzare questa generalizzazione a tutte le casistiche si analizzeranno le adimensionalizzazioni fatte nello studio delle configurazioni superficiali nel capitolo 2.

Equazione 2-38

$$r = Ca^{-\frac{1}{4}} * \frac{r}{R}$$

Equazione 2-39

$$h = Ca^{-\frac{1}{2}} * \frac{r}{R}$$

$$\text{con } Ca_c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\mu_c V}{\sigma}$$

Subito verrebbe da dire che le equazioni 2.34 e 2.35 non rispettano la condizione di variare in maniera proporzionale, non si può quindi generalizzare il calcolo dell'energia di interazione a tutti i sistemi come fatto per il calcolo delle geometrie.

La 2-34 e 2-35 permettono però di estendere i risultati calcolati per un sistema con un dato valore di Ca.

Riassumendo: il calcolo delle energie di interazione, che a prima vista si doveva effettuare per tutte le caratteristiche chimico fisiche e tutte le geometrie, adesso si riduce alla risoluzione dell'integrale di Hamaker una sola volta per un determinato valore di Ca (esempio olio in acqua), il risultato si estenderà poi a tutte le infinite forme e geometrie e dimensioni delle gocce di questo sistema.

2.3.1.2 Sviluppo del modello

L'integrale che fornisce l'energia di interazione può essere diviso in una parte a cui competono le caratteristiche fisiche più strettamente legate all'energie di interazione tra dipoli (vedi 3.2.3) e l'altra legata alle geometrie del sistema.

Equazione 2-40

$$E = -A \int_0^{v_1} dv_1 \int_0^{v_2} dv_2 \frac{1}{r^6}$$

Definita la A rimane bisogna risolvere l'integrale, e in particolare definire come varia r nelle 3*3 coordinate spaziali.

Con riferimento alla figura 27 si definisce la distanza ij. Vettorialmente si traduce in:

$$\overrightarrow{dist(ij)} = \overrightarrow{distx} + \overrightarrow{distz} + \overrightarrow{disty}$$

Il modulo invece sarà

Equazione 2-41

$$|dist(ij)| = \sqrt{distx^2 + distz^2 + disty^2}$$

Trattando l'integrale 2-40:

Equazione 2-42

$$int = \int_0^{v_1} dv_1 \int_0^{v_2} dv_2 \frac{1}{|dist(ij)|^6}$$

E sostituendo la 2.41 nella 2.42 e semplificando:

$$int = \int_0^{v_1} dv_1 \int_0^{v_2} dv_2 \frac{1}{(distx^2 + distz^2 + disty^2)^3}$$

Si definiscano le componenti del vettore $dist(ij)$

$$disty = \frac{h(r(i))}{2} + \frac{h(r(j))}{2} + y$$

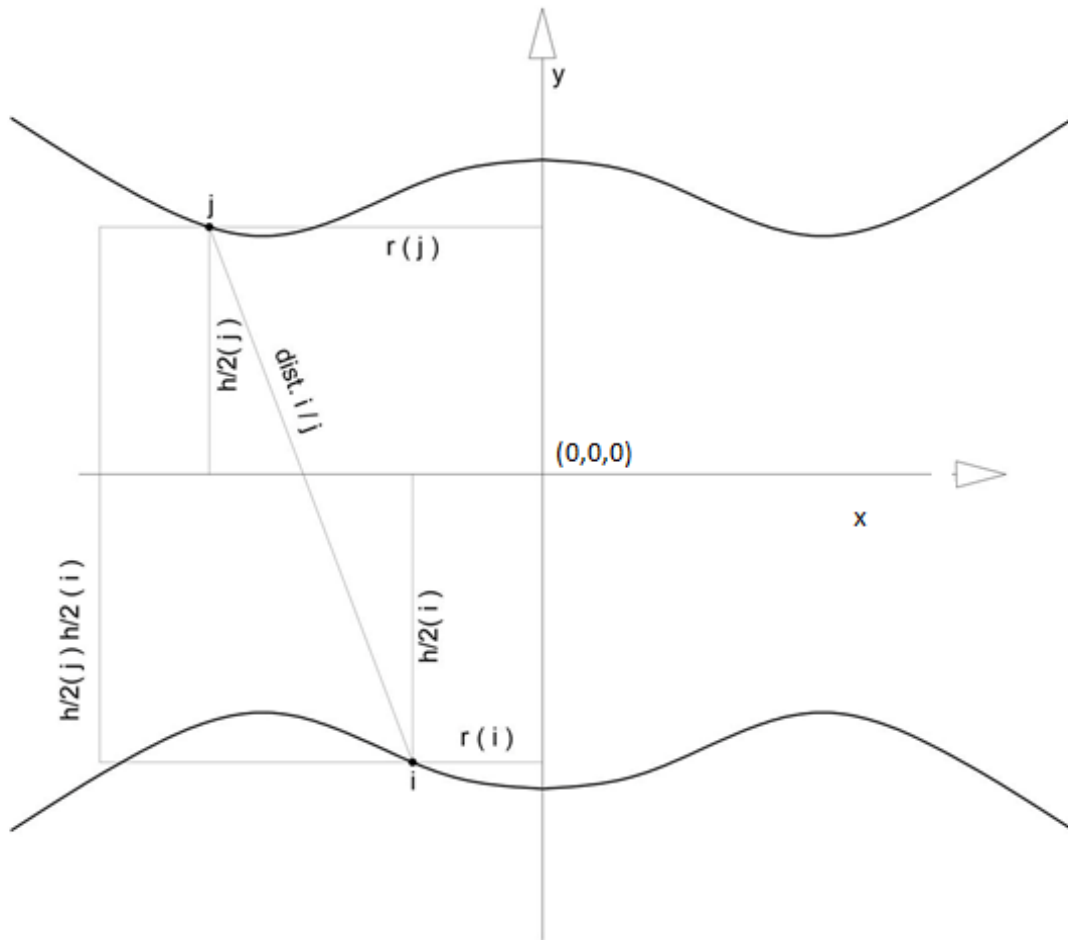


Figura 27: rappresentazione schematica delle geometrie del dimple (Arch. Marco Colnago)

La y indica quanto si entra nel volume. La figura 28 mostra la visione dall'alto del dimple (superficie con normale y):

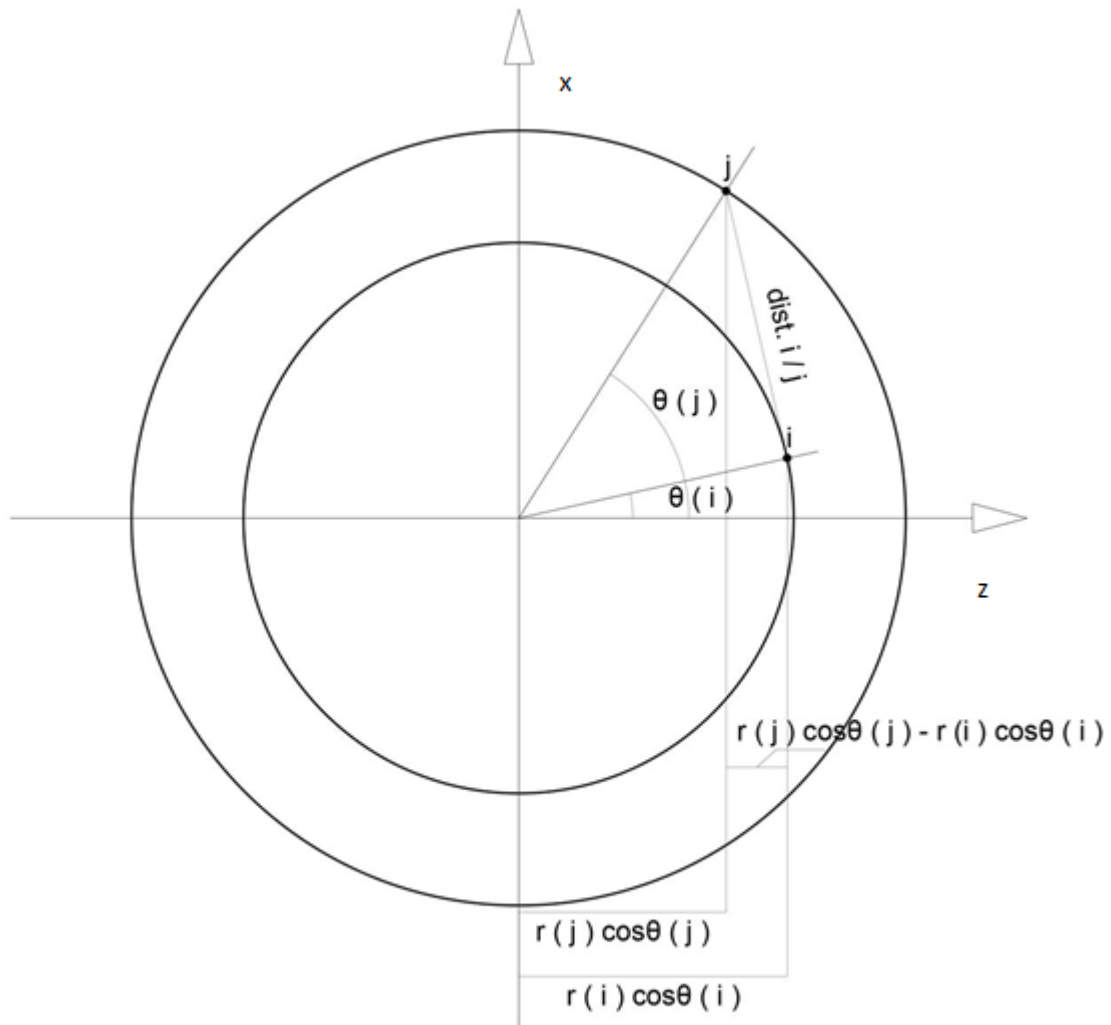


Figura 28: rappresentazione schematica delle geometrie del dimple: vista dall'alto (Arch. Marco Colnago)

$$distx = r(j)\cos\theta(j) - r(i)\cos\theta(i)$$

$$distz = r(j)\sin\theta(j) - r(i)\sin\theta(i)$$

Si affronti ora l'integrale guardandolo come l'integrale della energia di interazione atomo1-corpo2 esteso a tutto il volume 1

Equazione 2-43

$$int_{tot} = \iiint_0^{V1} E_{etomo1-corpo2} dV1$$

Equazione 2-44

$$int_{etomo1-corpo2} = \iiint_0^{V_2} \frac{1}{r^6} dV_2$$

Si affronti l'equazione 2-44 tenendo $r(i)$ come riferimento, gli angoli $\theta(i)$ e $\theta(j)$ possono essere rappresentati dall'angolo differenza θ

$$\theta = \theta(j) - \theta(i)$$

Le coordinate spaziali diventano allora:

$$disty = \frac{h(r(i))}{2} + \frac{h(r(j))}{2} + y$$

$$distx = r(i) - r(j)\cos(\theta)$$

$$distz = r(j)\sin\theta$$

E l'integrale diventa:

Equazione 2-45

$$int_{etomo1-corpo2} = \int_0^{2*R} dy \int_0^R r dr \int_0^{\pi} \frac{1}{(distx^2 + distz^2 + disty^2)^3} d\theta$$

Equazione 2-46

$$= \int_0^{2*R} dy \int_0^R dr \int_0^{\pi} \frac{r}{\left(\left(\frac{h(r(i))}{2} + \frac{h(r(j))}{2} + y \right)^2 + (r(j)\sin\theta)^2 + (r(i) - r(j)\cos(\theta))^2 \right)^3} d\theta$$

L'equazione 2-46 rappresenta l'energia di interazione tra atomo generico di coordinate $(r(i), y(i), \theta(i))$ con centro della terna di riferimento situato nel centro di simmetria del dimple (si veda figura 27).

L'integrale 2.46 verrà anche sfruttato come test di valutazione della bontà del metodo di integrazione, utilizzando geometrie note per le quali esistono soluzioni analitiche.

Si applichi l'integrale 2.43:

$$int_{tot} = \iiint_0^{V_1} E_{etomo1-corpo2} dV_1$$

Il generico atomo di coordinate $(r(i), y(i), \theta(i))$ e quello di coordinate $(r(i), y(i), \theta(u))$ per ragioni di simmetria hanno la stessa energia di interazione.

Quindi l'areola bidimensionale infinitesima di coordinate $(r(i), y(i))$ e superficie di $(2\pi r(i)dr)$ ha energia di interazione pari a:

Equazione 2-47

$$E = \int_0^{2\pi} r * E_{etomo1-corpo2} d\vartheta = 2\pi r * E_{etomo1-corpo2}$$

Rimangono ancora 2 integrazioni rispetto y e rispetto r.

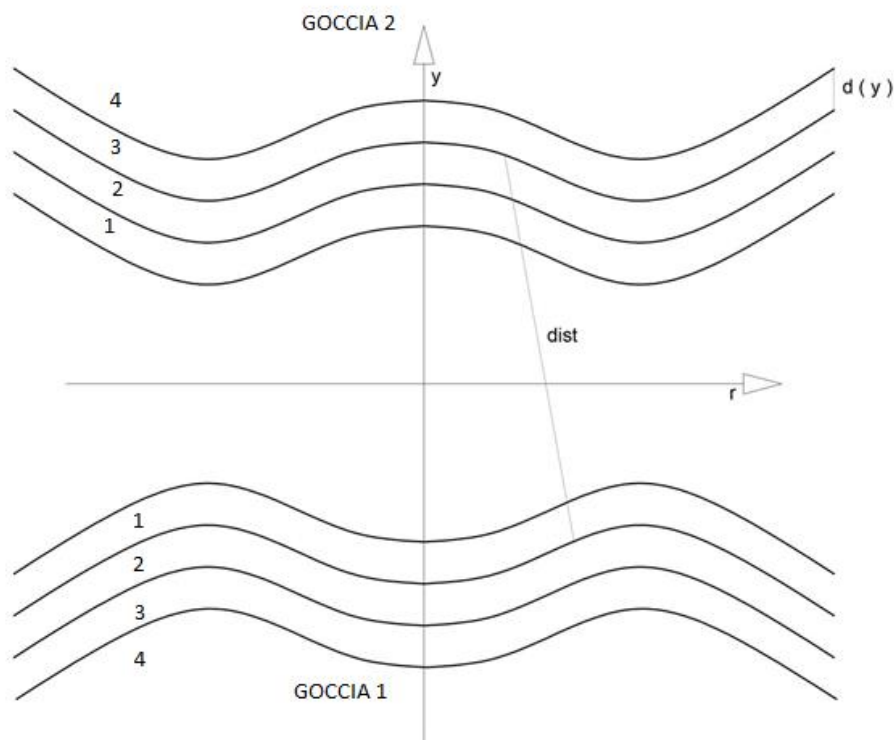


Figura 29: simmetria del dimple rispetto il piano di normale y (Arch. Marco Colnago)

Si integri la 2-43 rispetto a y:

Equazione 2-48

$$\int_0^y E_{areola} dy = \int_0^{2R} 2\pi r * E_{etomo1-corpo2} dy$$

Con riferimento alla figura 29.

Se si indica con $E_{\alpha-\lambda}$ l'energia di interazione tra il generico strato α della goccia 1 e il generico strato λ della goccia 2, si può scrivere che l'energia di interazione di un singolo strato α è data da:

Equazione 2-49

$$E_{\alpha} = E_{\alpha-1} + E_{\alpha-2} + E_{\alpha-3} + E_{\alpha-4} + E_{\alpha-4} + E_{\alpha-5} + E_{\alpha-6} + E_{\alpha-7} + E_{\alpha-8} + E_{\alpha-9} + E_{\alpha-10} + \dots$$

Per simmetria deve valere:

Equazione 2-50

$$E_{\alpha-\lambda} = E_{\lambda-\alpha}$$

La completa additività delle forze permette di scrivere che:

Equazione 2-51

$$E_{(\alpha+k)-(\lambda+k)} = E_{\alpha-\lambda}$$

Si chiarisca la 2.51 con un esempio:

L'energia di attrazione tra lo strato 1 della goccia 1 e lo strato 5 della goccia 2 sarà E_{1-5} allo stesso modo l'energia di interazione, tra lo strato 3 della goccia 1 e lo strato 7 della goccia 2 sarà E_{3-7} .

Gli strati a cui competono le energie E_{1-5} e E_{3-7} sono però tra loro identici ed equidistanti, quindi deve valere la 2-51

Estendendo questo ragionamento a tutti gli strati e ordinando in matrice

Equazione 2-52

$$\begin{array}{llll} E_{1-1} & \emptyset & \emptyset & 1 * E_{1-1} \\ E_{1-2} & E_{1-2} & \emptyset & 2 * E_{1-2} \\ E_{1-3} & E_{1-3} & E_{1-3} & 3 * E_{1-3} \\ E_{1-4} & E_{1-4} & E_{1-4} & 4 * E_{1-4} \\ E_{1-5} & E_{1-5} & E_{1-5} & 5 * E_{1-5} \\ \vdots & \vdots & \vdots & n * E_{1-n} \end{array} + \dots =$$

Nella 2-52 la parte a sinistra dell'uguale corrisponde ad una sommatoria estesa a tutti gli N strati di volume dy , l'energia totale sarà:

Equazione 2-53

$$E_{tot} = \sum \left\{ \begin{array}{l} 1 * E_{1-1} * dz \\ 2 * E_{1-2} * dz \\ 3 * E_{1-3} * dz \\ 4 * E_{1-4} * dz \\ 5 * E_{1-5} * dz \\ n * E_{1-n} * dz \end{array} \right\} = \sum \left\{ \begin{array}{l} E_{1-1} \\ E_{1-2} \\ E_{1-3} \\ E_{1-4} \\ E_{1-5} \\ E_{1-n} \end{array} \right\} * \{y\}$$

In definitiva se y_1 e y_2 sono le coordinate delle due gocce si può scrivere:

Equazione 2-54

$$\int_0^{y_1} \int_0^{y_2} E_{strato} dy_1 dy_2 = \int_0^{y_2} y_2 * E_{strato} dy_2$$

Ritornando all'integrale generale si ottiene:

Equazione 2-55

$$\int_0^{V_1} dV_1 \int_0^{V_2} dV_2 \frac{1}{r^6} =$$

$$= \int_0^{V_1} \left\{ \int_0^{2R} dy \int_0^R dr_1 \int_0^{\pi} d\theta \frac{r_2}{\left(\left(\frac{h(r(i))}{2} + \frac{h(r(j))}{2} + y \right)^2 + (r(j)_2 \sin \theta)^2 + (r(i)_1 - r(j)_2 \cos(\theta))^2 \right)^3} \right\} dV_1$$

Ponendo uguale ad E_{at-v_2} la parte dentro le graffe ed esplicitando l'integrale triplo esteso a V_1 :

Equazione 2-56

$$\int_0^{V_1} E_{at-v_2} dV_1 = \int_0^{2R} \int_0^r \int_0^{\pi} E_{at-v_2} dr dy d\theta$$

Con la 2-48 e la 2-54:

Equazione 2-57

$$\int_0^{V_1} E_{at-v_2} dV_1 = \int_0^r 2 * r_1 * \pi * y * E_{at-v_2} dr_2$$

Scambiando l'ordine d'integrazione:

Equazione 2-58

$$\int_0^{r_1} \left\{ \int_0^{2R} dy \int_0^R dr_2 \int_0^{\pi} d\theta \frac{2 * r_1 * \pi * y * r_2}{\left(\left(\frac{h(r(i))}{2} + \frac{h(r(j))}{2} + y \right)^2 + (r(j)_2 \sin \theta)^2 + (r(i)_1 - r(j)_2 \cos(\theta))^2 \right)^3} \right\} dr_1$$

2.3.1.3 Risoluzione numerica

Si analizzi l'equazione 2-54:

$$\int_0^{r_1} \left\{ \int_0^{2\pi} dy \int_0^R dr_2 \int_0^{\pi} d\theta \frac{2 * r_1 * \pi * y * r_2}{\left(\left(\frac{h(r_1)}{2} + \frac{h(r_2)}{2} + y \right)^2 + (r(j)_2 \sin \theta)^2 + (r(i)_1 - r(j)_2 \cos(\theta))^2 \right)^{3/2}} \right\} dr_1$$



La freccia indica il termine tra parentesi con le h che rappresentano la distanza tra le interfacce a data distanza dal centro (in funzione di r).

Lasciando al metodo di calcolo dell'integrale triplo, la libertà di scegliere la posizione e la quantità di punti di supporto necessari alla sua risoluzione, ci si occuperà di come esplicitare $h(r)$.

Avendo a disposizione un'approssimazione della vera soluzione di h , la sua stima numerica, si dovrà fornire al metodo di calcolo una stima della funzione anche in punti diversi da quelli che già conosciamo.

Le tecniche interpolanti soddisfano le richieste, dati n punti per esempio equi spaziat dz , per conoscere il valore della funzione tra uno di questi si può optare per esempio in una interpolazione lineare.

La figura 30 mostra un esempio di interpolazione lineare:

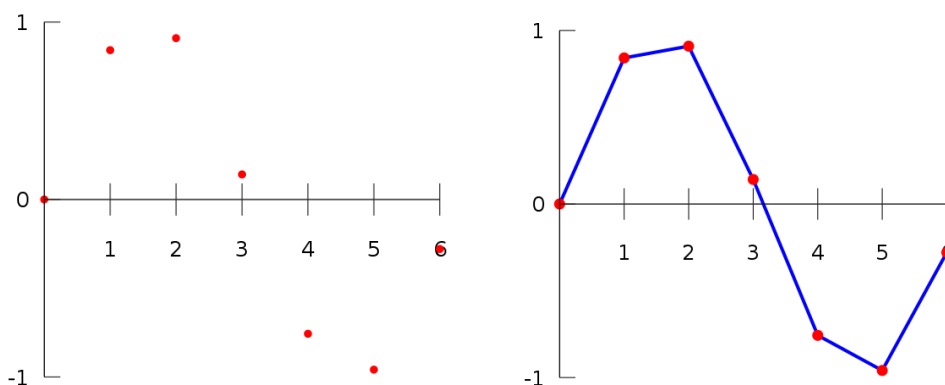


Figura 30: esempio di interpolazione lineare

(Wikipedia)

La questione si sposta quindi su quale tecnica di interpolazione utilizzare nell'ottica di favorire l'integrazione.

Visto che le tecniche di integrazioni utilizzate sono molto legate all'andamento delle funzioni, bisognerebbe evitare tecniche che portino a rappresentazioni della funzione in maniera discontinua (es interpolazione lineare in figura 30), e che non abbiano comportamenti irregolari e molto ondulatori (tipici delle interpolazioni polinomiali di alto grado).

La scelta delle SPLINE DI CUBICHE è un buon compromesso, le condizioni di continuità nelle derivate prime e seconde in tutto il campo di interpolazione, unite a condizioni che ne limitano l'irregolarità, danno alla funzione la tipica forma liscia.

Le normali funzione per l'integrazione numerica di Matlab® risolvono gli integrali di 3 grado in maniera efficace, l'ultima integrazione (l'integrale di interesse è di quarto) viene risolta con il classico metodo del valore centrale.

L'operazione viene iterata N volte per valutarla a N tempi diversi e quindi ad N forme dell'interfaccia.

Il programma sviluppa un semplice ciclo in parallelo, sfruttando il comando parfor che in particolari condizioni, può essere utilizzato per sfruttare a pieno le tecnologie multicore degli attuali pc. Di contro il parfor, non può essere usato se per esempio una variabile calcolata in un ciclo, è punto di partenza per quello successivo. L'inserimento dei dati deve essere chiaro e il programma deve poter essere in grado di distinguere che tipo di variabile sta utilizzando.

2.3.1.4 Approssimazione delle geometrie del dimple

Rimane da verificare se grazie a qualche semplificazione sulle geometrie del sistema si possa evitare il calcolo dell'integrale 2-54 che è molto dispendioso dal punto di vista del tempo di calcolo.

Nella pubblicazione [5] la forma della goccia deformata dal suo stesso peso viene approssimata come una combinazione di toro e un piano.

Se la stessa soluzione fosse applicabile anche alle geometrie del dimple, si potrebbe evitare il calcolo dell'integrale.

La caratteristica delle forze di V.d.W è di agire su brevissime distanze, sarà solo il volume prossimo all'interfaccia a contribuire.

Pur coscienti di non poter calcolare l'energia di interazione di un corpo macroscopico come la somma di più corpi, si spera che l'ipotesi regga e che un approccio conservativo compensi l'errore.

Con lo scopo di verificarne la fattibilità si confronterà l'energia di interazione di questa geometria approssimata con quella ricavata in maniera rigorosa nel capitolo precedente.

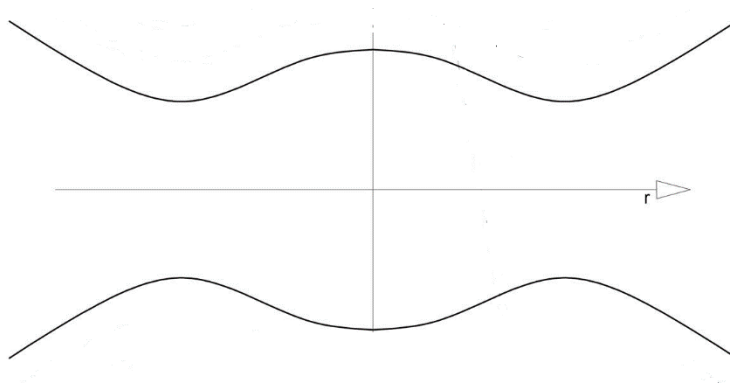


Figura 31 rappresentazione del schematica delle deformazioni interfacciali

Si utilizzerà come approssimazione per la parte contenuta tra i 2 punti di minimo, la forza di attrazione che compete a due piani, e per l'esterno la metà della forza di attrazione che compete a 2 cilindri affacciati, di raggio uguale a quello di deformazione nel punto di minimo

L'approccio è di tipo conservativo perché la figura che si ottiene ha un leggero aumento del volume, come evidenziato in figura 32 (in maniera volutamente accentuata).

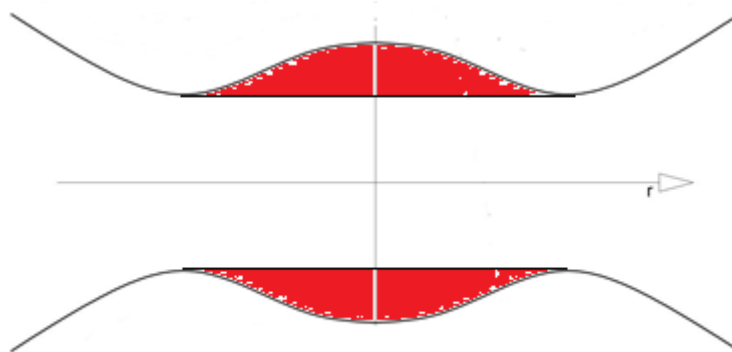


Figura 32 approssimazione del dimple

Il fatto di aver voluto approssimare per eccesso la geometria della goccia ha lo scopo di compensare le interazioni tra piano e cilindro che in una trattazione di questo tipo non vengono considerate.

In base alle considerazioni fatte si ha la metà dell'energia di interazione cilindro-cilindro di egual raggio R_{curv} per unità lunghezza:

Equazione 2-59

$$E_{c-c} = -\frac{1}{2} * \frac{A \sqrt{R_{curv}}}{24D^{3/2}}$$

Con D = distanza di minimo

Che va moltiplicata per il perimetro del dimple:

Equazione 2-60

$$E_{c-c} * 2\pi R_{dimple} = -\frac{A \sqrt{R_{curv}}}{24D^{3/2}} * \pi R_{dimple}$$

L'energia di interazione piano-piano (per unità di superficie)

Equazione 2-61

$$E_{p-p} = -\frac{A}{12\pi D^2}$$

Che va moltiplicata per la superficie del dimple:

Equazione 2-62

$$E_{p-p} * \pi * R_{dimple}^2 = -\frac{A * R_{dimple}^2}{12D^2}$$

Sommando la 2-56 con la 2-58:

Equazione 2-63

$$E_{tot} = E_{c-c} * 2\pi R_{dimple} + E_{p-p} * \pi * R_{dimple}^2 = -\frac{A \sqrt{R_{curv}}}{24D^{3/2}} * \pi R_{dimple} - \frac{A * R_{dimple}^2}{12D^2}$$

L'equazione 2-63 dovrà inoltre tenere conto della dinamicità del raggio di curvatura e dell'estensione del dimple, il loro andamento, in funzione della distanza di minimo, è stato già affrontato nel capitolo 1, e da questi risultati si calcolerà il valore di R_{dimple} e R_{curv} .

Si può però anticipare una conclusione da considerazioni sulla struttura della 2-63. È stato dimostrato nel capitolo 1, che l'andamento del R_{dimple} può essere stimato come:

Equazione 2-64

$$R_{dimple} = \alpha \frac{1}{D^{0.5}}$$

Questo significa che l'ordine con cui l'energia d'interazione cresce al diminuire della distanza viene maggiorato. Per esempio la forza di attrazione cilindro-cilindro diventa sostituendo la 2-64 nella 2-60:

$$E_{c-c} * 2\pi R_{dimple} = \alpha \frac{1}{D^{\frac{3}{2}}} * R_{dimple} = \alpha \frac{1}{D^{\frac{3}{2}}} * \frac{1}{D^{\frac{1}{2}}} = \alpha \frac{1}{D^2}$$

La potenza con cui cresce l'energia di interazione aumenta di un valore 0.5.

Una più completa spiegazione sarà affrontata nei prossimi capitoli con la stesura del vero e proprio modello

2.4 Risultati.

Il codice di programma riportato in appendice 5.2.4 segue serve a confrontare l'attinenza alla realtà del metodo di integrazione tramite il confronto con geometrie note.

L'algoritmo calcola la forza di attrazione atomo-piano e lo confronta con il risultato analitico. L'errore relativo si aggira intorno a 0.002.

Il grafico sottostante rappresenta a meno della costante moltiplicativa $-\rho\lambda$ l'energia di interazione E^* tra atomo e sfera in funzione della penetrazione della coordinata y . L'energia di attrazione atomo sfera è dato da:

$$E_{at-sfera} = -\rho\lambda \iiint_0^{V_{sfera}} \frac{1}{r^6} dV$$

L'andamento asintotico è l'indice di quanto siano a corto raggio le forze di V.d.W, il valore dell'integrale raggiunge l'asintoto molto velocemente.

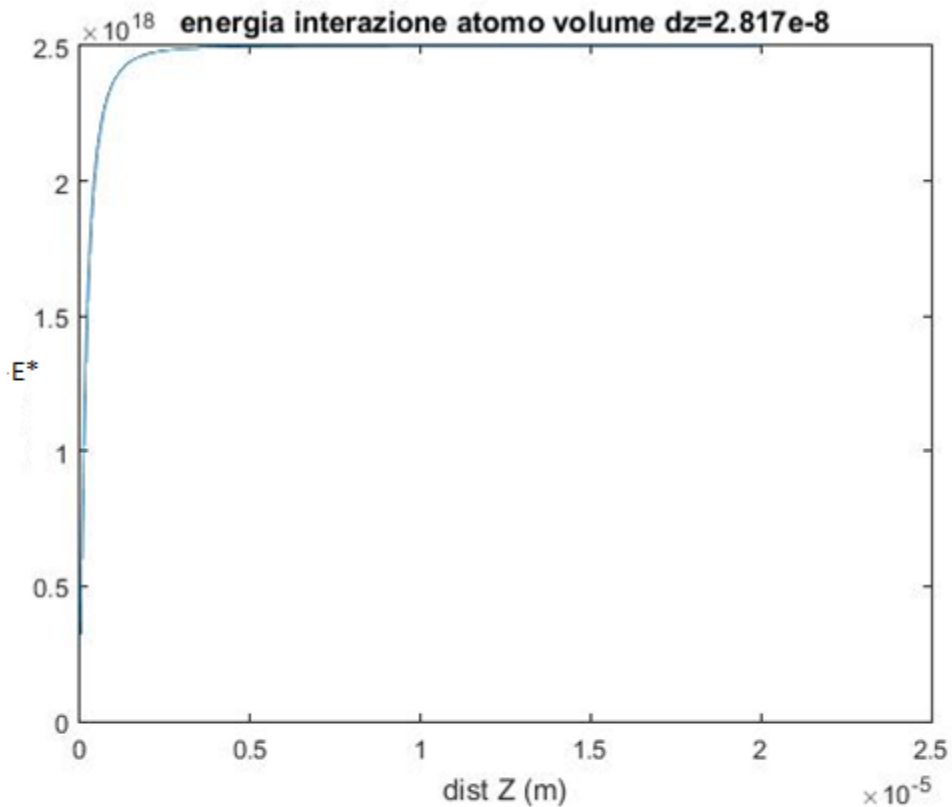


Figura 33: curva dell'energia di interazione cumulata in funzione della distanza di penetrazione

La figure 34 e 35 confrontano le energie di interazione calcolate numericamente con il modello rigoroso linea blu, quella sfera-sfera linea rossa e quelle del modello semplificato (capitolo 2.3.14) linea gialla.

Il segmento verticale viola rappresenta la distanza alla quale si forma il dimple, ed è per questo che l'andamento del modello semplificato ha una discontinuità in quel punto: se il dimple non si è ancora formato il suo raggio è zero così come l'energia di interazione. Questo problema verrà affrontato nella stesura del modello finale.

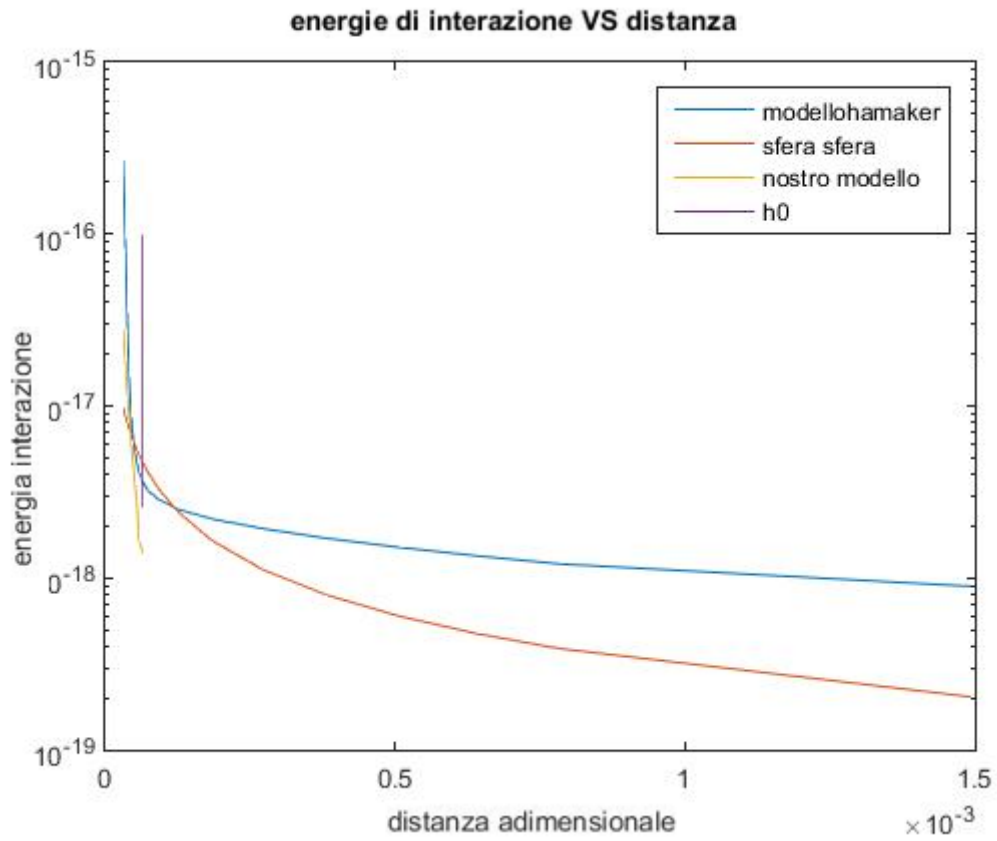


Figura 34: confronto energie interazione dei modelli in funzione della distanza

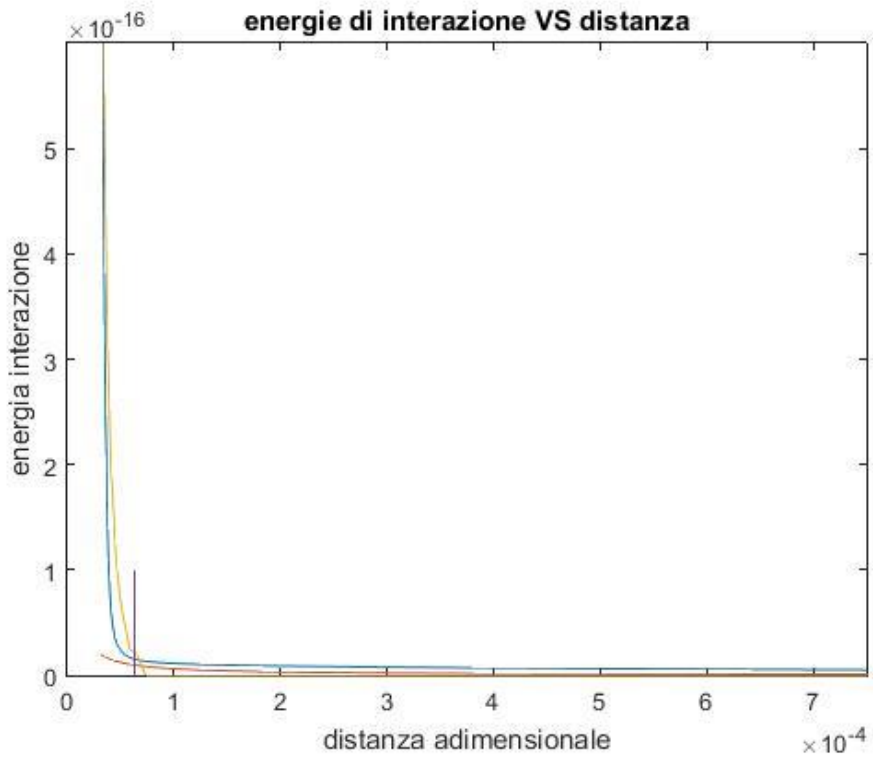


Figura 35: energia di interazione scala normali

La figura 36 mostra l'andamento dell'errore relativo tra modello e soluzione numerica "rigorosa" in funzione della distanza. L'errore è confinato all'inizio della deformazione della goccia indicato dalla linea rossa verticale, il suo andamento è di tipo oscillante, il modello semplificato prima sottostima e poi sovrastima di un valore circa 2 il valore vero per poi tendere a zero rapidamente. Il comportamento è da attribuirsi al metodo di calcolo del raggio di curvatura.

La funzione delegata a questa operazione, restituisce un valore mediato su tutta la distanza, si trascura quindi la variazione del raggio di curvatura nelle fasi iniziali di formazione del dimple (si veda figura 16). Viste le distanze considerevoli, l'effetto di questa discordanza sul modello viene mitigato dalla bassa entità delle forze di Van der Waals a confronto con quella viscosa e di gravità.

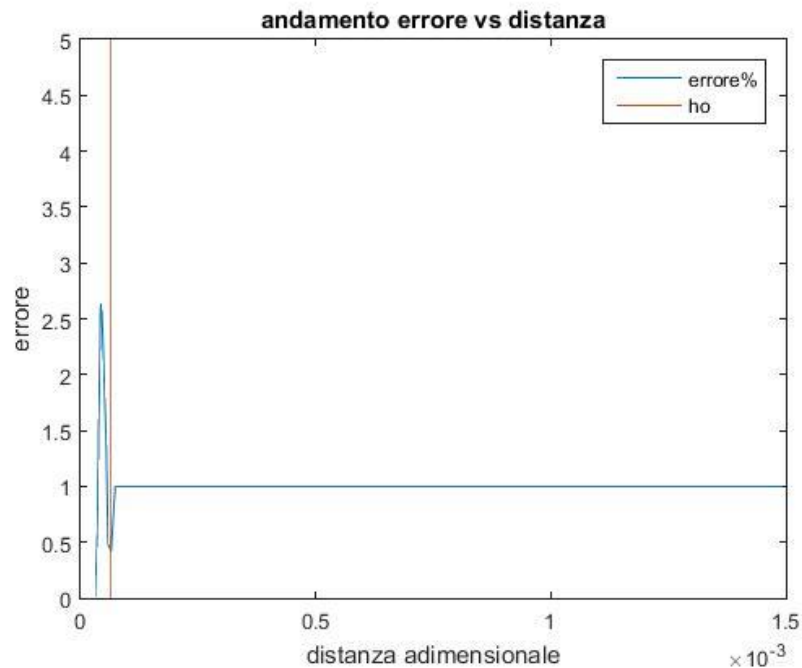


Figura 36: andamento dell'errore tra modello semplificato e valore vero

Conclusioni:

- La rappresentazione del fenomeno come goccia indeformata è totalmente inadeguata (figura 34 andamento rosso).
- L'approssimazione del modello semplificato alla soluzione rigorosa numerica dell'integrale è accettabile (le differenze tra i due sono amplificate dalla scala logaritmica) (figura 34).
- I tempi di calcolo necessari alla valutazione dell'energia di interazione, grazie a questa semplificazione si sono ridotti drasticamente (tempo necessario all'integrazione: 10 h circa, tempo necessario al calcolo dell'energia di interazione nel modello semplificato: <1sec).

3 Calcolo degli sforzi viscosi

Per calcolare le forze che si oppongono alla forza peso e alle forze di attrazione, bisogna focalizzare l'attenzione sul campo di moto che si sviluppa nel sistema. In particolare sotto l'ipotesi di interfacce immobili, la porzione di spazio che genera le forze resistenti al moto discendente della goccia, è la parte di fluido che è interposto tra le gocce.

La potenza di dissipata per attrito in termini infinitesimi è definita in coordinate ortogonali:

Equazione 3-1

$$\mu\varphi = 2\mu * \left[\left(\frac{dv_x}{dx} \right)^2 + \left(\frac{dv_y}{dy} \right)^2 + \left(\frac{dv_z}{dz} \right)^2 \right] + \left(\frac{dv_y}{dx} + \frac{dv_x}{dy} \right)^2 + \left(\frac{dv_z}{dy} + \frac{dv_y}{dz} \right)^2 + \left(\frac{dv_x}{dz} + \frac{dv_z}{dx} \right)^2 - \frac{2}{3} \left(\frac{dv_x}{dx} \frac{dv_y}{dy} \frac{dv_z}{dz} \right)^2$$

con $\mu =$ viscosità dinamica $v =$ velocità $\varphi =$ funzione di dissipazione

Applicando l'equazione 3-1 alle al campo delle velocità del nostro sistema (vedi capitolo 1), si ottiene che la funzione di dissipazione diventa:

Equazione 3-2

$$\varphi = \left(\frac{dv_x}{dz} \right)^2$$

Il termine derivativo compare al quadrato, questa è una peculiarità che accumuna tutte le potenze legate all'attrito: qualunque sia il segno della derivata l'energia è sempre uscente dal sistema, le forze viscosse dissipano sempre energia.

Come già detto nel capitolo 1 gli sforzi viscosi si concentrano a cavallo del punto di minimo. Con questa precisazione e viste la velocità nulle all'interno dei punti di minimo, gli sforzi viscosi saranno calcolati dal punto di minimo verso l'esterno della goccia.

Si calcherà ora la forza esercitata dalle forze viscosse su di una goccia che si avvicina ad una superficie piana, questa geometria è quella che meglio approssima la forma della goccia prossima all'interfaccia prima che si formi il dimple.

Le frecce nella figura 37 indicano la direzione di v_x ed evidenziano il suo gradiente in z. Viste le basse velocità di avvicinamento, il campo di moto che si instaura a causa della avvicinamento tra le gocce è laminare, questo presuppone una sola direzione della velocità, quella radiale indicata con v_x . Il profilo di velocità della v_x lungo la direzione z è di tipo parabolico.

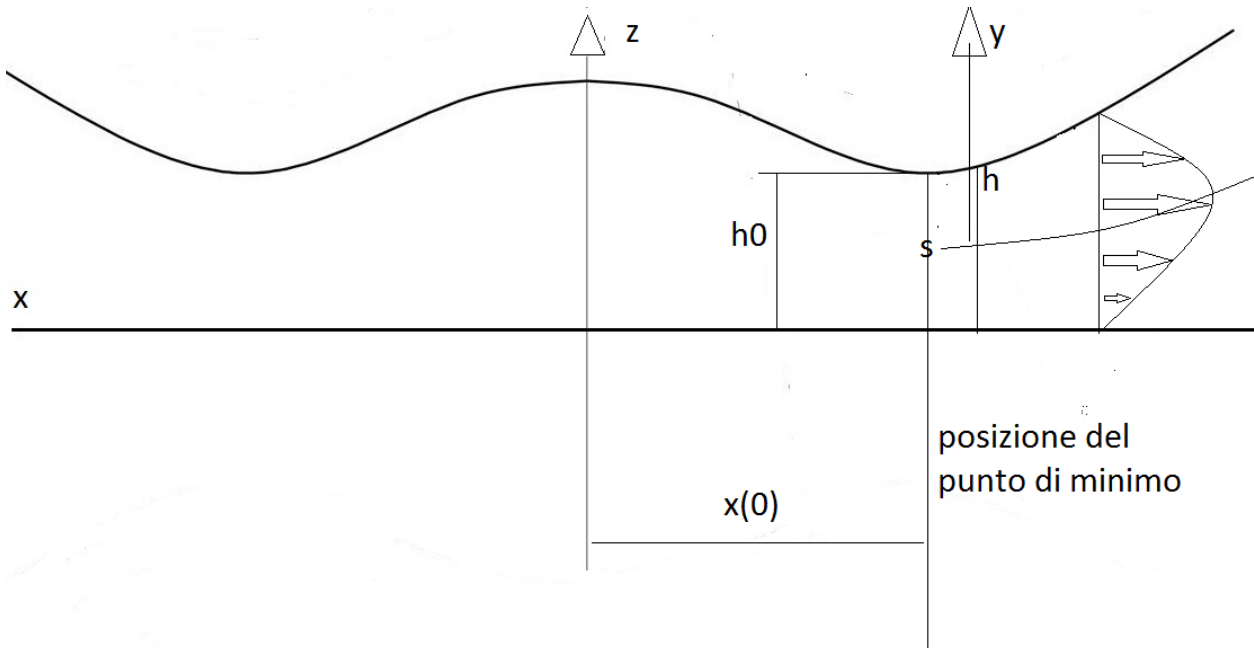


Figura 37: rappresentazione schematica del campo di moto tra le gocce

Con riferimento alla figura 37 si può scrivere il profilo di velocità lungo z:

Equazione 3-3

$$v_x(y) = v_{max} \left(1 - \frac{y^2}{S^2} \right)$$

con

$$S = \frac{h}{2} \text{ (si veda la figura 37)}$$

v_{max} = velocità massima situata al centro di h

y = generica distanza da $\frac{h(r)}{2}$

La velocità media sarà data dall'integrale esteso a tutto s:

Equazione 3-4

$$\langle v \rangle = \int_0^S v_{max} \left(1 - \frac{y^2}{S^2} \right)$$

Equazione 3-5

$$\langle v \rangle = \frac{2}{3} * v_{max}$$

$\langle v \rangle = \text{velocità media}$

Si legghi ora la velocità media in direzione radiale alla velocità di avvicinamento delle gocce come nel capitolo 1

Equazione 3-6

$$(x^2 - x_0^2) \pi \frac{dh}{dt} = 2\pi x * 2 S \langle v \rangle$$

Equazione 3-7

$$\langle v \rangle = \frac{(x^2 - x_0^2) dh}{4 S x dt}$$

Sostituendo la 3-5 nella 3-3:

Equazione 3-8

$$v_x(y) = \frac{3}{2} \langle v \rangle \left(1 - \frac{y^2}{S^2}\right)$$

Inserendo la definizione della velocità media 3-7 nella 3-8:

Equazione 3-9

$$v_x(y) = \frac{3}{8} \left(1 - \frac{y^2}{S^2}\right) * \frac{(x^2 - x_0^2) dh}{S x dt}$$

Derivando la 3-9 rispetto y si ottiene:

Equazione 3-10

$$\frac{dv_x}{dy} = -\frac{3}{4} \frac{dh}{dt} \frac{y}{S^3 x} * (x^2 - x_0^2)$$

Facendo il quadrato della 3-10:

Equazione 3-11

$$\left(\frac{dv_x}{dy}\right)^2 = \frac{9}{16} \left(\frac{dh}{dt}\right)^2 \frac{y^2}{S^6 x^2} * (x^2 - x_0^2)^2$$

La funzione di dissipazione moltiplicata per la viscosità corrisponde all'energia dissipata dal volume infinitesimo:

Equazione 3-12

$$dw = \mu\varphi = \mu \left(\frac{dv_x}{dy}\right)^2 = \mu \frac{9}{16} \left(\frac{dh}{dt}\right)^2 \frac{y^2}{S^6 x^2} * (x^2 - x_0^2)^2$$

con

$dw =$ potenza dissipata per unita di volume

$\varphi =$ funzione di dissipazione

L'energia dissipata nell'intero volume sarà:

Equazione 3-13

$$W = \iiint_0^V dw dV = \iiint_0^V \mu\varphi dV$$

Sostituendo la 3-12 nella 3-13:

Equazione 3-14

$$W = \iiint_0^V \mu \frac{9}{16} \left(\frac{dh}{dt}\right)^2 \frac{y^2}{S^6 x^2} * (x^2 - x_0^2)^2$$

L'integrale triplo della 3-14 può essere visto come:

Equazione 3-15

$$W = \int_0^\infty 2\pi x \left(2 \int_0^S \mu\varphi dy \right) dx$$

Dove l'integrale all'interno delle parentesi tonde rappresenta la potenza dissipata dalla corona di altezza S raggio x e spessore dx;

Si parta con l'integrale più interno della 3.15:

Equazione 3-16

$$2 \int_0^S \mu\varphi dy = 2\mu \int_0^S \frac{9}{16} \left(\frac{dh}{dt}\right)^2 \frac{y^2}{S^6 x^2} * (x^2 - x_0^2)^2 dy$$

Equazione 3-17

$$= \frac{3}{4} * \mu \left(\frac{dh}{dt}\right)^2 \frac{(x^2 - x_0^2)^2}{x^2} * \frac{1}{S^3}$$

Si sostituisca la 3-17 nella 3-15:

Equazione 3-18

$$W = \int_0^{\infty} \pi \frac{3}{4} * \mu \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 \frac{(x^2 - x_0^2)^2}{x} * \frac{1}{S^3} dx$$

Nella 3.18 compare il termine S che è funzione di x, approssimando la forma della goccia con una parabola:

Equazione 3-19

$$S = \frac{h_0}{2} + \frac{(x - x_0)^2}{2 R_{curv}}$$

R_{curv} = raggio di curvatura della goccia nel punto di minimo

Sostituendo l'equazione 3-19 nella 3-18:

Equazione 3-20

$$S^3 = \left(\frac{h}{2} + \frac{(x - x_0)^2}{4 R_{curv}} \right)^3 = \frac{h_0^3}{8} * \left(1 + \frac{(x - x_0)^2}{2 * R_{curv} * h_0} \right)^3$$

Equazione 3-21

$$W = 2\pi \frac{3}{4} * \mu \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 \int_0^{\infty} \frac{(x^2 - x_0^2)^2}{x} * \frac{1}{\frac{h^3}{8} * \left(1 + \frac{(x - x_0)^2}{2 * R_{curv} h_0} \right)^3} dx$$

Ponendo:

Equazione 3-22

$$U = \frac{(x - x_0)}{\sqrt{2 * R_{curv} h_0}}$$

$$U^2 = \frac{(x - x_0)^2}{2 * R_{curv} h_0}$$

$$dU = \frac{1}{\sqrt{2 * R_{curv} h_0}} dx$$

$$x = x_0 + U * \sqrt{2 * R_{curv} h_0}$$

$$x^2 = x_0^2 + U^2 * 2 * R_{curv} h_0 + 2 * x_0 U * \sqrt{2 * R_{curv} h_0}$$

E sostituendo nell'integrale della 3-21:

Equazione 3-23

$$W = \pi * \frac{6}{h_0^3} * \mu \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 * \int_0^\infty \frac{(U^2 * 2 * R_{curv} h_0 + 2 * x_0 U * \sqrt{2 * R_{curv} h_0})^2}{x_0 + U * \sqrt{2 * R_{curv} h_0}} * \frac{\sqrt{2 * R_{curv} h_0}}{\left(1 + \frac{(x - x_0)^2}{2 * R_{curv} h_0}\right)^3} dU$$

Definendo B come:

Equazione 3-24

$$B = \frac{x_0}{\sqrt{2 * R_{curv} h_0}}$$

$$B^2 = \frac{x_0^2}{2 * R_{curv} h_0}$$

Applicando la sostituzione 3-24 all'integrale 3-23, il primo numeratore dell'integrale diventa:

Equazione 3-25

$$(U^2 * 2 * R_{curv} h_0 + 2 * x_0 U * \sqrt{2 * R_{curv} h_0})^2 = ((U^2 + 2UB) * 2 * R_{curv} h_0)^2$$

Sostituendo la 3-25 nella 3-23

Equazione 3-26

$$W = \pi * \frac{6}{h_0^3} * \mu \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 * \int_0^\infty \frac{((U^2 + 2UB)^2 * (2 * R_{curv} h_0)^2)}{x_0 + U * \sqrt{2 * R_{curv} h_0}} * \frac{\sqrt{2 * R_{curv} h_0}}{\left(1 + \frac{(x - x_0)^2}{2 * R_{curv} h_0}\right)^3} dU$$

L'ultimo denominatore dell'integrale con U^2 :

Equazione 3-27

$$W = \pi * \frac{6}{h_0^3} * \mu \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 * \int_0^\infty \frac{((U^2 + 2UB)^2 * (2 * R_{curv} h_0)^2)}{x_0 + U * \sqrt{2 * R_{curv} h_0}} * \frac{\sqrt{2 * R_{curv} h_0}}{(1 + U^2)^3} dU$$

Semplificando $\sqrt{2 * R_{curv} h_0}$ si ottiene:

Equazione 3-28

$$W = \pi * \frac{6}{h_0^3} * \mu \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 * (2 * R_{curv} h_0)^2 \int_0^\infty \frac{U^2 + 2UB}{B + U} * \frac{1}{(1 + U^2)^3} dU$$

Ed effettuando le ultime semplificazioni:

Equazione 3-29

$$W = \pi * \frac{24}{h_0^3} * \mu \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 * R_{curv}^2 \int_0^\infty \frac{U^2 + 2UB}{(B + U)(1 + U^2)^3} dU$$

L'integrale dell'equazione 3-29 non è risolvibile analiticamente, Bozzano-Dente [5] danno una stima del suo valore trattandolo asintoticamente il risultato proposto è:

Equazione 3-30

$$\int_0^\infty \frac{U^2 + 2UB}{(B + U)(1 + U^2)^3} dU = \frac{\pi}{4} * B$$

Risolvendo numericamente l'integrale e confrontandolo con la 3-30 si ottiene un'ottima concordanza tra valore vero e la sua stima.

La figura 38 mostra l'andamento della funzione integranda al variare di B, l'aumento di quest'ultimo comporta un innalzamento del picco con conseguente aumento dell'area sottesa.

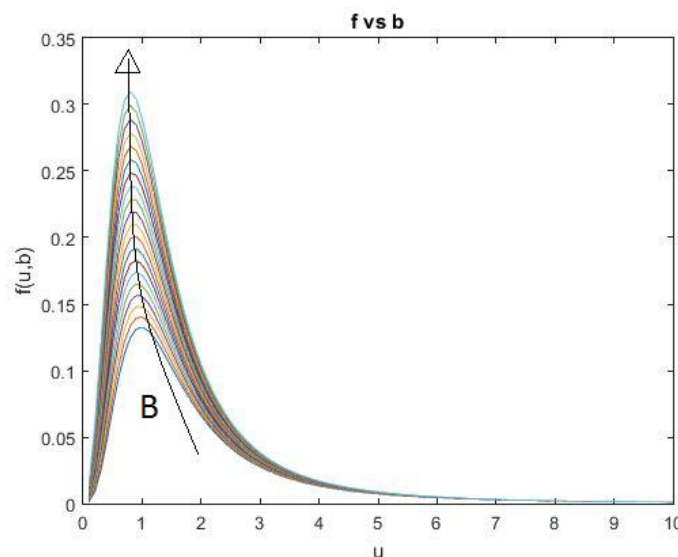


Figura 38: andamento della funzione integranda al variare di B

La figura 39 mostra l'andamento del valore dell'integrale in funzione di B, e lo confronta con la 3-30, vi è una piccola discordanza per piccoli valori di B che si attenua rapidamente con il suo incremento.

L'equazione che lega la potenza dissipata alla distanza dal punto di minimo diventa

Equazione 3-31

$$W = \pi^2 * \frac{6}{h_0^{1.5}} * \mu \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 * R_{curv}^{1.5} \frac{x_0}{\sqrt{2}}$$

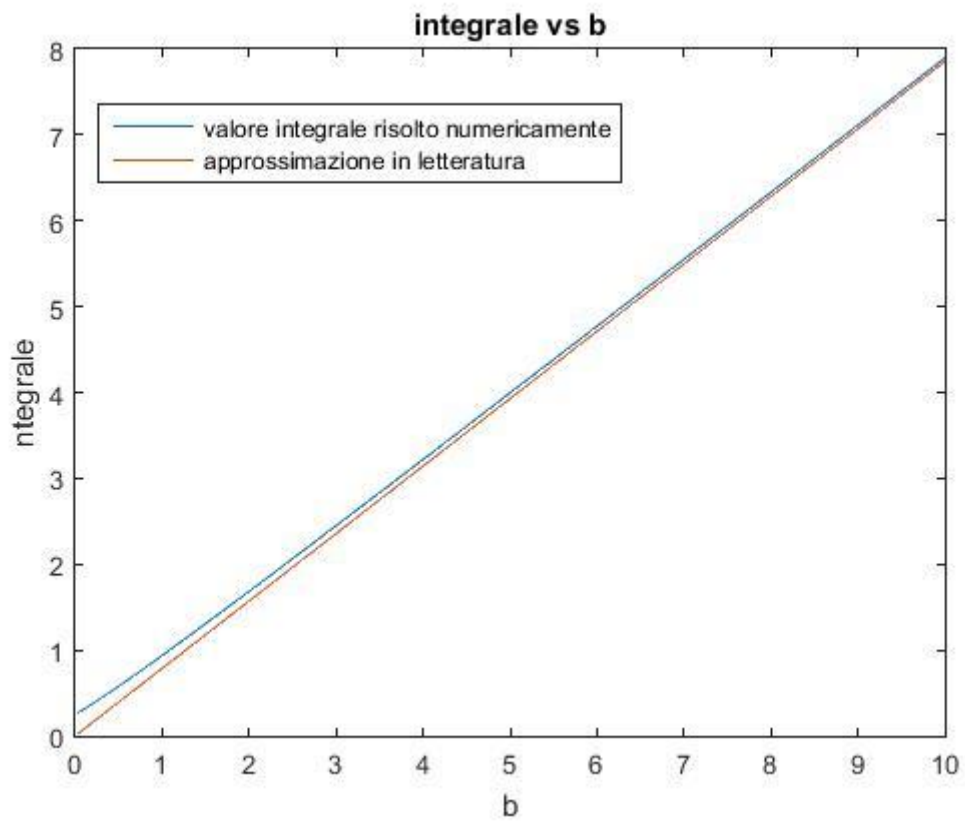


Figura 39: andamento della l'integrale in funzione di B

4 Stesura del modello

I capitoli precedenti sono stato dedicati al calcolo delle deformazioni, delle forze di attrazione e degli sforzi viscosi. In questo capitolo grazie ai risultati ottenuti si cercherà di sviluppare un modello in grado di rappresentare il fenomeno della coalescenza.

La potenza dissipata dagli sforzi viscosi dipende dalla geometria, in particolare:

Equazione 4-1

$$W_{toro-toro} = \frac{3 * \pi^2 * \mu_c * R_c^{1.5} * R_0}{h^{1.5}} * \left(\frac{dh}{dt}\right)^2$$

Equazione 4-2

$$W_{toro-piano} = \frac{6}{\sqrt{2}} * \mu_c * \frac{3 * \pi^2 * R_c^{1.5} * R_0}{h^{1.5}} * \left(\frac{dh}{dt}\right)^2$$

Le equazione 4-1 descrive lo sforzo viscoso generato da due toroidi in avvicinamento, questa geometria è quella che meglio approssima le condizioni che si vengono a formare tra le gocce dopo la formazione del dimple, ed per questo che verrà usata nel bilancio di potenze, per descriverne il moto.

L'equazione 4-2 invece rappresenta lo sforzo viscoso di un toroide in avvicinamento ad un piano, condizione che meglio approssima la disposizione delle interfacce prima della formazione del dimple.

Le energie di attrazione ricavate dal capitolo 2 date dall'approssimazione dell'interfaccia come somma dei contributi di una figura composta da un toro e un piano:

Equazione 4-3

$$E_{c-c} * 2\pi R_{dimple} = -\frac{A \sqrt{R_c}}{24h^{\frac{3}{2}}} * \pi R_0$$

Equazione 4-4

$$E_{p-p} * \pi * R_0^2 = -\frac{A * R_0^2}{12h^2}$$

Le forze di attrazione sono legate alle energie di interazione dalla relazione: $F = \frac{dE}{dh}$, che applicata alle equazioni 4-3 e 4-4:

Equazione 4-5

$$\frac{dE_{c-c}}{dh} * 2\pi R_0 = F_{c-c} * 2\pi R_0 = \frac{A \sqrt{R_c}}{16h^{\frac{5}{2}}} * \pi R_0$$

Equazione 4-6

$$\frac{dE_{p-p}}{dh} * \pi * R_0^2 = F_{p-p} * \pi * R_0^2 = \frac{A * R_0^2}{6 h^3}$$

Dove c-c indica l'energia di attrazione per una geometria cilindro-cilindro, e p-p indica quella piano-piano.

Definendo la potenza come:

Equazione 4-7

$$W = F * v$$

con $v = \text{velocità}$ ed $F = \text{forza}$

Ed esprimendo la velocità come:

$$v = \frac{dh}{dt}$$

E applicando la 4-7 alle 4-6 e 4-5 si ottiene:

Equazione 4-8

$$W_{c-c} = \frac{A \sqrt{R_c}}{16h^{\frac{5}{2}}} * \pi R_0 * \frac{dh}{dt}$$

Equazione 4-9

$$W_{p-p} = \frac{A * R_0^2}{6 h^3} * \frac{dh}{dt}$$

La potenza legata alla forza di gravità, ricordando la trattazione affrontata nel capitolo 1, la definizione di volume superficiale e definendo α come:

$$\alpha = \frac{V_{sup}}{V_{tot}}$$

V_{tot} = volume totale della goccia

V_{sup} = volume della parte sopra la linea di interfaccia

Si ottiene:

Equazione 4-10

$$W_w = g * \alpha * V_{tot} * \rho * \frac{dh}{dt}$$

Facendo un bilancio di potenze a seconda delle geometrie:

Equazione 4-11

$$W_{toro-toro} + W_w + W_{c-c} + W_{p-p} = \emptyset$$

Equazione 4-12

$$W_{toro-piano} + W_w + W_{c-c} + W_{p-p} = \emptyset$$

Ed esplicitando il valore delle potenze:

Nel caso toro-toro:

Equazione 4-13

$$-\frac{3 * \pi^2 * \mu_c * R_c^{1.5} * R_0}{h^{1.5}} * \left(\frac{dh}{dt}\right)^2 =$$

$$= \frac{A \sqrt{R_c}}{16h^{\frac{5}{2}}} * \pi R_0 * \frac{dh}{dt} + \frac{A * R_0^2}{6 h^3} * \frac{dh}{dt} + g * \alpha * V_{tot} * \rho * \frac{dh}{dt}$$

Nel caso toro-piano:

Equazione 4-14

$$-\frac{6}{\sqrt{2}} * \mu_c * \frac{3 * \pi^2 * R_c^{1.5} * R_0}{h^{1.5}} * \left(\frac{dh}{dt}\right)^2 =$$

$$= \frac{A \sqrt{R_c}}{16h^{\frac{5}{2}}} * \pi R_0 * \frac{dh}{dt} + \frac{A * R_0^2}{6 h^3} * \frac{dh}{dt} + g * \alpha * V_{tot} * \rho * \frac{dh}{dt}$$

Semplificando le $\frac{dh}{dt}$ si ottiene per i due casi:

Equazione 4-15

$$-\frac{3 * \pi^2 * \mu_c * R_c^{1.5} * R_0}{h^{1.5}} * \frac{dh}{dt} =$$

$$= \frac{A \sqrt{R_c}}{16h^{\frac{5}{2}}} * \pi R_0 + \frac{A * R_0^2}{6 h^3} + g * \alpha * V_{tot} * \rho$$

Equazione 4-16

$$-\frac{6}{\sqrt{2}} * \mu_c \frac{3 * \pi^2 * R_c^{1.5} * R_0 * (\cos \theta)^{0.5}}{h^{1.5}} * \frac{dh}{dt} =$$

$$= \frac{A \sqrt{R_0}}{16h^{\frac{5}{2}}} * \pi R_0 + \frac{A * R_0^2}{6 h^3} + g * \alpha * V_{tot} * \rho$$

Ed esplicitando le 4-15 e 4-16 il termine $\frac{dh}{dt}$ si arriva a descrivere l'avvicinamento delle interfacce nel punto di minimo e il tempo di coalescenza. Per il caso toro-toro:

Equazione 4-17

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{\frac{A \sqrt{R_c}}{16h^{\frac{5}{2}}} * \pi R_0 + \frac{A * R_0^2}{6 h^3} + g * \alpha * V_{tot} * \rho}{\frac{3 * \pi^2 * \mu_c * R_c^{1.5} * R_0}{h^{1.5}}}$$

E nel caso toro-piano:

Equazione 4-18

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{\frac{A \sqrt{R_c}}{16h^{\frac{5}{2}}} * \pi R_{dimple} + \frac{A * R_0^2}{6 h^3} + g * \alpha * V_{tot} * \rho}{\frac{6}{\sqrt{2}} * \mu_c \frac{3 * \pi^2 * R_c^{1.5} * R_0}{h^{1.5}}}$$

Essendo la 4-17 e la 4-18 equazioni differenziali hanno bisogno di condizioni al contorno, queste vengono assegnate grazie alla trattazioni fatte nei capitoli 1 e 2, con la definizione della distanza alla quale gli sforzi viscosi uguagliano la forza peso, e dallo studio delle microdeformazioni.

In particolare si era ricavato per la distanza di arresto

Equazione 4-19

$$h_0 = 0.75 * \sqrt[2]{\frac{\mu_c R_s Def^2}{(\rho_c + \rho_d)v_\infty}}$$

Se le velocità di avvicinamento in tutto il campo rimangono basse allora lo è anche la loro variazione nel tempo $\frac{dv}{dt} \cong 0$. Le velocità di avvicinamento tipiche di questi fenomeni sono molto basse ($\mu\text{m/s}$) e permettono di applicare i risultati del capitolo 1 al modello preso in esame.

Un secondo modo è andare a considerare la distanza a cui compare il dimple. Essa è determinata dallo studio delle micro-deformazioni, questa distanza corrisponderà all'altezza alla quale la posizione di minimo della goccia non corrisponderà più al suo centro, come rappresentato in figura.

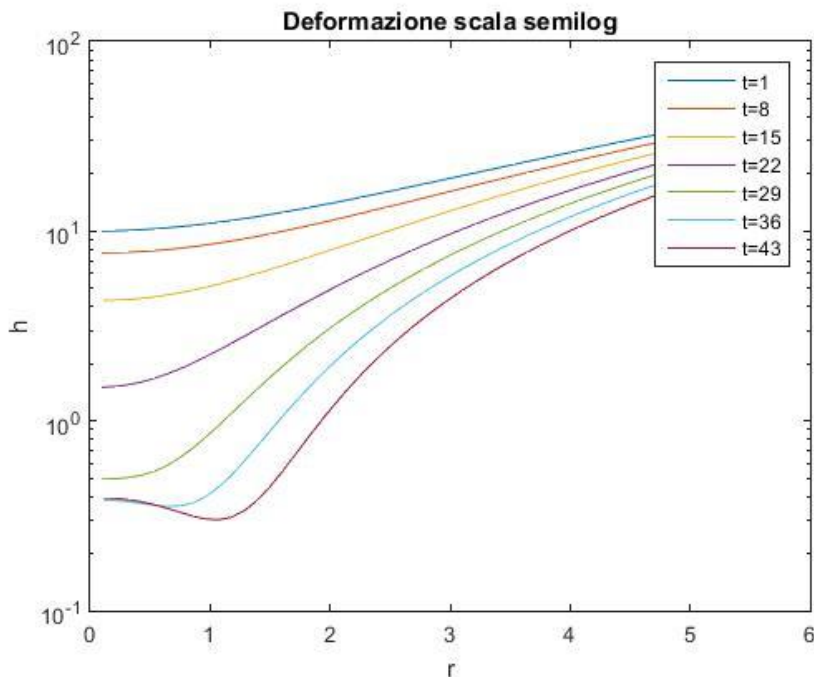


Figura 40: andamento del punto di minimo

Il calcolo di questa grandezza è delegato ad un'apposita funzione, che calcola la derivata prima della funzione, e ne controlla la posizione, nel momento in cui la derivata prima si azzera in un punto diverso dall'origine restituisce il valore di h a cui compete tale punto.

Nella figura 41 viene chiarito il metodo utilizzato.

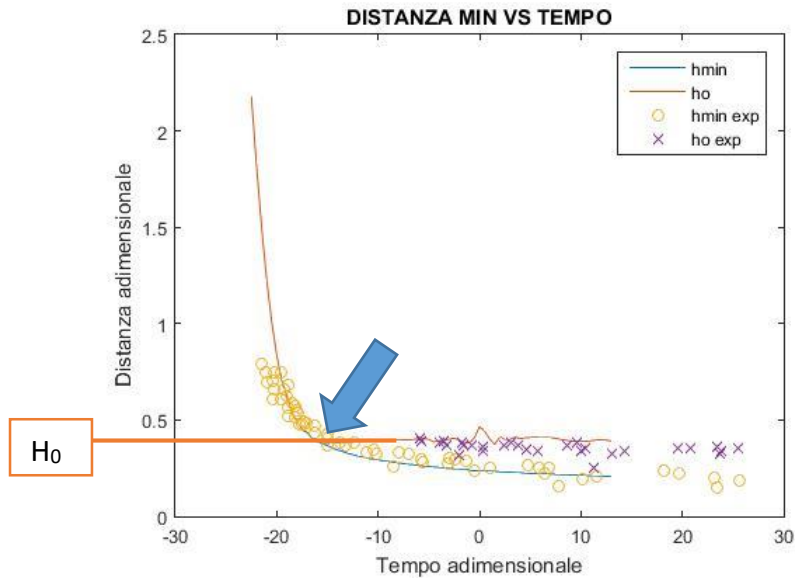


Figura 41: esempio di calcolo di H_0 inizio formazione del dimple

Il funzionamento schematico della funzione “calcaltezza” (vedi listato in appendice 5.4.1) è illustrato qui di seguito:

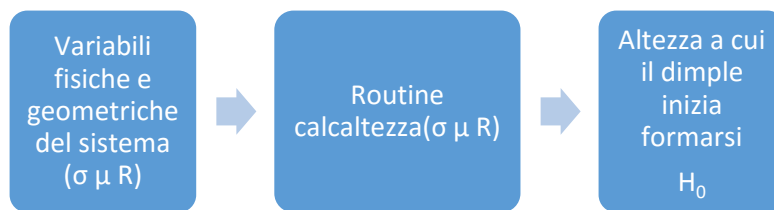


Figura 42: rappresentazione schematica della funzione calcaltezza

La definizione delle due altezze è necessaria per definire le equazioni di bilancio di potenze che competono al moto della goccia.

Essendo la distanza di arresto più grande della distanza alla quale si forma il dimple, si avranno due tipi di andamento del modello a seconda della posizione della distanza di minimo assunta.

4.1 Andamento della goccia dopo la formazione del Dimple

Si cominci con il descrivere il fenomeno all’interno del dimple. Dalle considerazioni fatte nel capitolo 1 si deduce che l’energia dissipata all’interno del dimple è pari a zero, il fluido all’interno è fermo. L’energia dissipata compete alla parte all’esterno del dimple e il suo massimo si raggiunge nella

posizione di minimo tra le interfacce. L'equazione che meglio descrive questo fenomeno è l'equazione 4-17. Il processo di coalescenza viene quindi descritto dalla seguente equazione:

Equazione 4-20

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dh}{dt} = & - \frac{\frac{A \sqrt{R_{curvdimple}}}{16h^{\frac{5}{2}}} * \pi R_{dimple} + \frac{A * R_{dimple}^2}{6h^3} + g * \alpha * V_{tot} * \rho}{\frac{3 * \pi^2 * \mu_c * R_{curvdimple}^{1.5} * R_{dimple}}{h^{1.5}}} \\ h(t = 0) = & H_0(\text{distanza a cui si forma il dimple}) \end{aligned} \right.$$

Nella 4-20 le variabili R_{dimple} $R_{curvdimple}$ sono dipendenti dal tempo e il loro valore è stato calcolato come illustrato nel capitolo 1.

In particolare R_{dimple} è il raggio di estensione del dimple in direzione radiale, mentre $R_{curvdimple}$ è l'ampiezza del raggio del cerchio osculatore tangente al punto di minimo della curva (vedi figura 42)

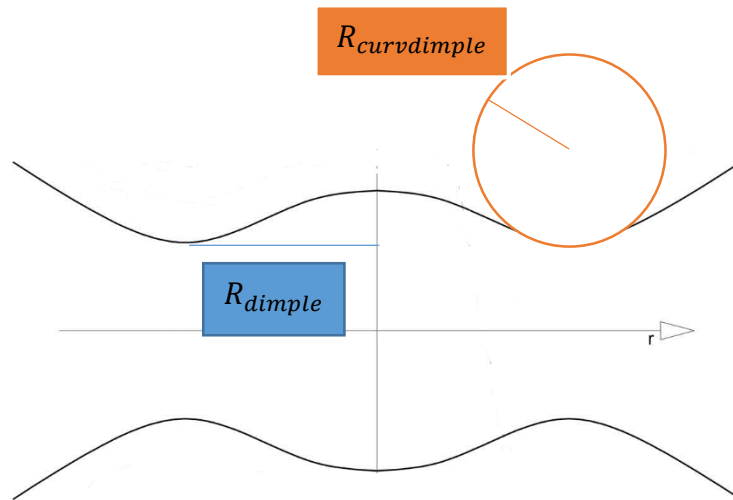


Figura 43: rappresentazione schematica di Raggi di deformazione

$R_{curvdimple}$ viene calcolato grazie alla classica definizione del raggio di curvatura di una funzione

$$\frac{1}{R_{curvdimple}} = \frac{\frac{d^2y}{dr^2}}{\left[1 + \left(\frac{dy}{dr}\right)^2\right]^{3/2}} \cong \frac{d^2y}{dr^2}$$

dove le y indicano il valore della funzione del dimple

Come visto nel capitolo 1 il raggio di curvatura rimane pressoché costante e il suo valore cambia solo durante un rapido lasso di tempo che precede la formazione del dimple, il suo valore viene quindi mediato su tutte le distanze, questa operazione fa perdere alla variabile la dipendenza della distanza. La possibilità di questa approssimazione è stata verificata nel capitolo 2 mediante il confronto delle energie di interazione.

Funzionamento schematico della funzione `calcrcurv` (vedi listato in appendice 5.4.1)

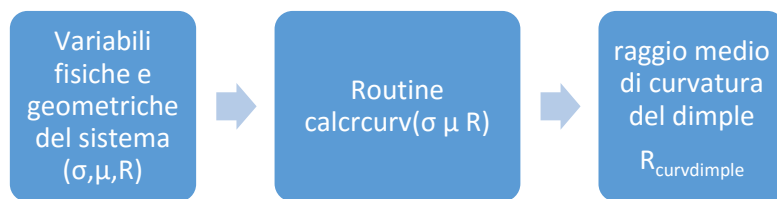


Figura 44: schema di funzionamento della funzione `calcrcurv`

Diversamente, il raggio del dimple deve essere calcolato per ogni valore della distanza h , utilizzando le adimensionalizzazioni proposte nel capitolo 1. Si ottiene quindi un legame univoco tra le distanza di minimo e raggio del dimple.

Funzionamento della funzione `calcrRtoro` (vedi listato in appendice 5.4.1):

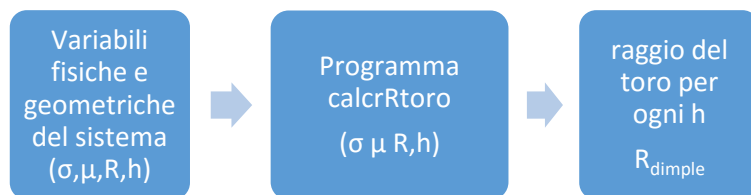


Figura 45: funzionamento schematico della funzione `calcrRtoro`

Una volta calcolato la posizione di R_{dimple} in funzione di h su tutto il campo, si ottiene, tramite interpolazione dai valori noti di H e R_{dimple} , la sua posizione alla distanza voluta.

4.2 Andamento della goccia prima della formazione del dimple

Per caratterizzare il fenomeno prima della formazione del dimple ci si rifà al modello Bozzano-Dente[5].

Nel capitolo 1 ci si è già occupati di definire completamente la geometria del sistema. Si riportano qui le soluzioni trovate con riferimento alla figura :

$R_c =$ raggio curvatura dell'interfaccia nel punto di inflessione

$R_0 =$ l'arco che congiunge i due punti alla minima distanza dall'interfaccia

$\theta =$ inclinazione dell'interfaccia nel punto di inflessione

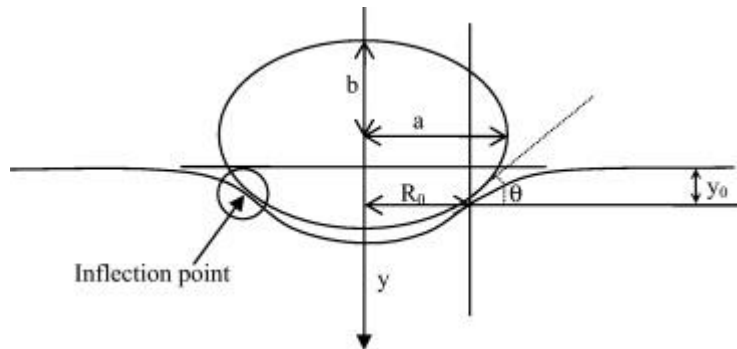


Figura 46: geometrie goccia deformata

Tenendo conto dell'inclinazione delle superfici nel punto di inflessione:

$$F_{vis} = -\frac{6}{\sqrt{2}} * \mu_c \frac{3 * \pi^2 * R_c^{1.5} * R_0}{(h \cos \theta)^{1.5}} * \cos \theta \frac{d(h \cos \theta)}{dt}$$

Semplificando il termine $\cos \theta$ si ottiene:

$$F_{vis} = -\frac{6}{\sqrt{2}} * \mu_c \frac{3 * \pi^2 * R_c^{1.5} * R_0 * (\cos \theta)^{0.5}}{h^{1.5}} * \frac{dh}{dt}$$

Le forze di attrazione possono essere viste come una forza toro piano all'interno dei due punti di inflessione e metà della forza cilindro piano all'esterno di questi

$$F_{p-p} = \frac{A * R_0^2}{6 (h * \cos \theta)^3} * \cos \theta = \frac{A * R_0^2}{6 h^3 (\cos \theta)^2}$$

$$F_{t-p} = \frac{A \sqrt{R_c}}{8 \sqrt{2} (h * \cos \theta)^{\frac{5}{2}}} * \pi R_0 * \cos \theta = \frac{A \sqrt{R_c}}{8 \sqrt{2} h^{\frac{5}{2}} (\cos \theta)^{3/2}} * \pi R_0$$

Come già fatto all'inizio del capitolo applicando la definizione di potenza agli sforzi viscosi alla forza peso e alle forze di attrazione:

$$W_{vis} = -\frac{6}{\sqrt{2}} * \mu_c \frac{3 * \pi^2 * R_c^{1.5} * R_0 * (\cos \theta)^{0.5}}{h^{1.5}} * \frac{dh}{dt} * \frac{d(h \cos \theta)}{dt}$$

$$W_{p-p} = \frac{A * R_0^2}{6 h^3 (\cos \theta)^2} \frac{d(h \cos \theta)}{dt}$$

$$W_{t-p} = \frac{A \sqrt{R_c}}{8 \sqrt{2} h^{\frac{5}{2}} (\cos \theta)^{3/2}} * \pi R_0 * \frac{d(h \cos \theta)}{dt}$$

$$W_w = g * \alpha * V_{tot} * \rho * \frac{d(h \cos \theta)}{dt}$$

Applicando il bilancio di potenze si ottiene:

$$W_{vis} + W_{p-p} + W_{t-p} + W_w = \emptyset$$

E semplificando il termine $\frac{d(h \cos \theta)}{dt}$ si ottiene l'equazione che rappresenta il processo di coalescenza:

Equazione 4-21

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dh}{dt} = -\frac{\frac{A \sqrt{R_c}}{8 \sqrt{2} h^{\frac{5}{2}} (\cos \theta)^{\frac{3}{2}}} * \pi R_0 + \frac{A * R_0^2}{6 h^3 (\cos \theta)^2} + g * \alpha * V_{tot} * \rho}{\frac{6}{\sqrt{2}} * \mu_c \frac{3 * \pi^2 * R_c^{1.5} * R_0 * (\cos \theta)^{0.5}}{h^{1.5}}} \\ h(t = 0) = h_0(\text{distanza di arresto}) \end{array} \right.$$

4.3 Combinazione dei moti prima e dopo del dimple

Il modello dovrà tener conto dei due comportamenti nelle due fasi prima della formazione del dimple e dopo. Per distanze comprese tra l'altezza di arresto e la distanza di formazione del dimple varrà la 4-21, per distanze minori varrà la 4-20.

L'equazione finale diventa:

Equazione 4-22

$$\frac{dh}{dt} = \begin{cases} \text{per } h \text{ comprese tra } h_o \text{ e } H_0 & \left\{ \begin{array}{l} \frac{A \sqrt{R_c}}{8 \sqrt{2} h^{\frac{5}{2}} (\cos \theta)^{\frac{3}{2}}} * \pi R_0 + \frac{A * R_0^2}{6 h^3 (\cos \theta)^2} + g * \alpha * V_{tot} * \rho \\ \frac{6}{\sqrt{2}} * \mu_c \frac{3 * \pi^2 * R_c^{1.5} * R_0 * (\cos \theta)^{0.5}}{h^{1.5}} \end{array} \right. \\ \text{per } h < h_o & \left\{ \begin{array}{l} \frac{A \sqrt{R_{curvdimple}}}{16 h^{\frac{5}{2}}} * \pi R_{dimple} + \frac{A * R_{dimple}^2}{6 h^3} + g * \alpha * V_{tot} * \rho \\ \frac{3 * \pi^2 * \mu_c * R_{curvdimple}^{1.5} * R_{dimple}}{h^{1.5}} \end{array} \right. \end{cases}$$

$h(t = 0) = h_o$ (distanza di arresto)

$h(t = t \text{ formazione dimple}) = H_0$ (distanza a cui si forma il dimple)

4.4 Determinazione della distanza di Cut-off

A distanze interatomiche o intermolecolari molto piccole le densità elettroniche si sovrappongono generando forze repulsive molto intense, caratterizzate da un raggio d'azione molto corto e dal fatto che crescono rapidamente all'avvicinarsi delle molecole. Per esse non esiste un'equazione ricavata teoricamente che le descriva, dunque ci si deve affidare ad alcune funzioni potenziali empiriche. Bilanciando le due energie si arriva alla formulazione del potenziale di Lennard Jones

Equazione 4-23

$$\varphi = -\frac{A}{r^6} + \frac{C}{r^{12}} = 4\varepsilon * \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

$$\varphi = \text{potenziale di Lennard Jones} \quad \varepsilon = \frac{C^2}{4 * B} \quad \sigma = \left(\frac{C}{A}\right)^{\frac{1}{6}}$$

Dove ϵ è la profondità della buca di potenziale e σ è il diametro della sfera che approssima l'atomo o la molecola in un modello a sfera rigida (chiamato diametro d'urto delle molecole).

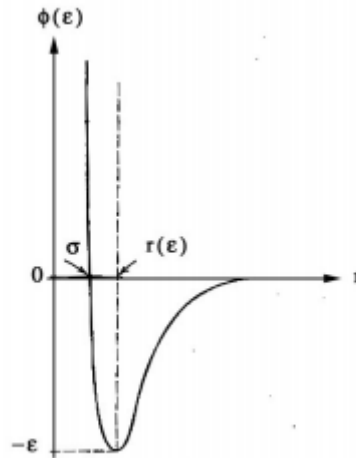


Figura 47: Andamento del potenziale Lennard Jones in funzione della distanza

Definiremo distanza di cut-off la distanza alla quale φ raggiunge il suo minimo o la distanza a cui $\varphi \equiv \epsilon$.

Si definisca con E'' l'energia per unità di superficie necessaria a separare due corpi in contatto, se la superficie di contatto tra i due corpi è planare, allora si definisce la E'' come (vedi capitolo 2):

$$E'' = -\frac{A}{12\pi D^2}$$

con $D =$ distanza e A costante di Hamaker

La variazione di energia che compete ai corpi posti da una distanza pari a quella di cut-off, all'infinito è:

Equazione 4-24

$$\Delta E'' = -\frac{1}{2} \frac{A}{12\pi} * \left(\frac{1}{D_0^2} - \frac{1}{\infty} \right) = -\frac{A}{24\pi D_0^2}$$

con $D_0 =$ distanza cutoff $\Delta E'' =$ energia di adesione

Il valore è moltiplicato per un mezzo perché l'energia di interazione è riferita al solo atomo sulla superficie e non alla forza di attrazione mutua tra i due atomi.

Se consideriamo la materia in maniera corpuscolare la struttura che minimizza il grado di vuoto, e quella compatta. Quando un atomo è nel bulk è circondato da altri 12 atomi mentre l'atomo che è situato all'interfaccia ne avrà soltanto 9.

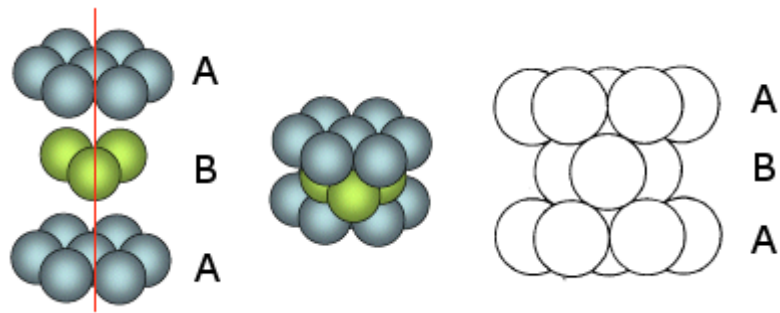


Figura 48: impaccamento compatto esagonale

La variazione di energia (γ) associata alla mancanza di questi 3 atomi se w è l'energia di interazione atomo-atomo sarà:

Equazione 4-25

$$\gamma = 12w - 9w = 3w$$

Avendo definito l'energia di interazione tra atomo-atomo come (vedi capitolo 2)

$$w = \frac{\lambda}{r^6}$$

Equazione 4-26

$$\gamma = \frac{1}{2} * \frac{3 * \lambda}{r^6}$$

Il valore è moltiplicato per un mezzo perché l'energia di interazione è riferita al solo atomo sulla superficie e non alla forza di attrazione mutua tra atomi.

La superficie che occupano gli atomi in una struttura di tipo compatto è:

Equazione 4-27

$$Sup = \sigma^2 * \text{sen}(60deg) = \sigma^2 * \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\sigma = \text{diametro d'urto delle molecole}$$

Applicando alle distanze dovute all'impaccamento alla 4-26 diventa:

Equazione 4-28

$$\gamma = -\frac{3}{2} * \frac{\lambda}{\sigma^6}$$

Il rapporto tra la variazione d'energia e la superficie sarà uguale per definizione, alla energia di adesione $\Delta E''$:

$$\Delta E'' = \frac{\gamma}{Sup} = -\frac{3}{2} * \frac{\frac{\lambda}{\sigma^6}}{\left(\sigma^2 * \frac{\sqrt{3}}{2}\right)}$$

Equazione 4-29

$$\Delta E'' = -\frac{\sqrt{3} * \lambda}{\sigma^8} = -\frac{\sqrt{3} * \lambda * \delta^2}{2 * \sigma^2}$$

con $\rho = \frac{\sqrt{2}}{\sigma^3}$ che indica la densità dell'impaccamento del bulk

Introducendo la definizione di costante di Hamaker:

$$A = \rho^2 \pi^2 \lambda$$

Ed inserendola nella 4-29:

$$\Delta E'' = -\frac{\sqrt{3} * A}{2 * \pi^2 * \sigma^2}$$

Per essere confrontata con la metà dell'energia di interazione tra piano-piano, si riscrive come

Equazione 4-30

$$\Delta E'' \cong -\frac{A}{24 * \pi * \left(\frac{\sigma}{2.5}\right)^2}$$

Confrontando la 4-30 4-24 arriviamo a definire la distanza di cut-off:

Equazione 4-31

$$\Delta E'' = \frac{A}{24 * \pi * \left(\frac{\sigma}{2.5}\right)^2} = \frac{A}{24\pi D_0^2}$$

Semplificando di ottiene:

Equazione 4-32

$$D_0 = \left(\frac{\sigma}{2.5}\right)$$

Imponendo $\sigma = 0.4 \text{ nm}$ risulta una $D_0 \cong 0.165 \text{ nm}$, questo valore della distanza di cut-off è una costante per moltissimi materiali che trova riscontro nei dati sperimentali, nella tabella 9 vengono illustrati i valori sperimentali delle energie di adesione e quelli a calcolati alla distanza $D_0 \cong 0.165 \text{ nm}$, i risultati sperimentali per molti casi sono quasi sovrapponibili.

Tabella 9: valori della energia di adesione calcolati alla distanza di cut-off e valore sperimentale

Israelachvili, J., Intermolecular and Surface Forces 1992, 2nd ed., Academic Press, Chapters 10

| Material (ϵ) in ordering of increasing ϵ | Theoretical A (10^{-20} J) | Surface energy, γ (mJ m^{-2}) | |
|---|--|---|---|
| | | $A/24\pi D_0^2$ ($D_0 = 0.165 \text{ nm}$) | Experimental ^a (20°C) |
| Liquid helium (1.057) | 0.057 | 0.28 | 0.12–0.35 (4–1.6 K) |
| <i>n</i> -Pentane (1.8) | 3.75 | 18.3 | 16.1 |
| <i>n</i> -Octane (1.9) | 4.5 | 21.9 | 21.6 |
| Cyclohexane (2.0) | 5.2 | 25.3 | 25.5 |
| <i>n</i> -Dodecane (2.0) | 5.0 | 24.4 | 25.4 |
| <i>n</i> -Hexadecane (2.1) | 5.2 | 25.3 | 27.5 |
| PTFE (2.1) | 3.8 | 18.5 | 18.3 |
| CCl_4 (2.2) | 5.5 | 26.8 | 29.7 |
| Benzene (2.3) | 5.0 | 24.4 | 28.8 |
| Polystyrene (2.6) | 6.6 | 32.1 | 33 |
| Polyvinyl chloride (3.2) | 7.8 | 38.0 | 39 |
| Acetone (21) | 4.1 | 20.0 | 23.7 |
| Ethanol (26) | 4.2 | 20.5 | 22.8 |
| Methanol (33) | 3.6 | 18 | 23 |
| Glycol (37) | 5.6 | 28 | 48 |
| Glycerol (43) | 6.7 | 33 | 63 |
| Water (80) | 3.7 | 18 | 73 |
| H_2O_2 (84) | 5.4 | 26 | 76 |
| Formamide (109) | 6.1 | 30 | 58 |

4.5 Calcolo del tempo di coalescenza

La distanza D_0 calcolata nel capitolo precedente, sarà l'altezza che, unita con la distanza di arresto e a quella di formazione del dimple costituiranno i limiti di integrazione dell'equazione 4-22.

Il tempo di coalescenza calcolato con La 4.22 assumerà quindi la forma:

Equazione 4-33

$$t_{MACRO} = \int_{h_0}^{H_0} \frac{\frac{6}{\sqrt{2}} * \mu_c \frac{3 * \pi^2 * R_c^{1.5} * R_0 * (\cos \theta)^{0.5}}{h^{1.5}}}{\frac{A \sqrt{R_c}}{8 \sqrt{2} h^2 (\cos \theta)^2} * \pi R_0 + \frac{A * R_0^2}{6 h^3 (\cos \theta)^2} + g * \alpha * V_{tot} * \rho} dh$$

t_{MACRO} =tempo necessario alla goccia per arrivare dalla distanza di arresto all'altezza di formazione del dimple.

Equazione 4-34

$$t_{micro} = \int_{H_0}^{D_0} \frac{\frac{3 * \pi^2 * \mu_c * R_{curvdimple}^{1.5} * R_{dimple}}{h^{1.5}}}{\frac{A \sqrt{R_{curvdimple}}}{16 h^2} * \pi R_{dimple} + \frac{A * R_{dimple}^2}{6 h^3} + g * \alpha * V_{tot} * \rho} dh$$

t_{micro} =tempo necessario alla goccia per arrivare dalla distanza di formazione del dimple alla distanza di cut-off.

Il tempo totale di coalescenza sarà dato dalla somma dell'equazione 4-33 e 4-34:

Equazione 4-35

$$t_{coal} = t_{MACRO} + t_{micro}$$

Si può quindi concludere che il tempo di micro e macro coalescenza non sono tra loro numericamente dipendenti, la loro valutazione può essere fatta l'una indipendentemente dall'altra. Questa caratteristica fornirà al programma numerico la possibilità di sviluppare calcoli in parallelo e sommare solo dopo i due risultati.

Per risolvere la 4-33 e la 4-34 si è sviluppato un algoritmo numerico in grado di fornire all'equazione tutti i parametri necessari alla sua soluzione.

Si è preferito mantenere le 4-33 e 4-34 in forma differenziale e applicare un metodo di risoluzione tipo Eulero in avanti, le discontinuità delle funzioni per il calcolo delle geometrie, e la vicinanza allo zero della funzione integranda, creano agli integrali 4-33 e 4-34, problemi di risoluzione. L'approccio tipo Eulero in avanti non si dimostra sensitivo a questi problemi a patto di mantenere il passo di integrazione basso, a discapito dei tempi di calcolo.

L'algoritmo è predisposto anche al calcolo dei tempi di coalescenza per geometrie tipo gocciogoccia, la mancanza di dati sperimentali attendibili però ne pregiudica la verifica di attendibilità, inoltre per questo tipo di geometria (orizzontale), non vi è la possibilità di definire in modo univoco la distanza di arresto. È comunque possibile definire il tempo di micro-coalescenza e le deformazioni subite dall'interfaccia. Quest'ultime già confermate nel capitolo 1.

La rappresentazione schematica che segue rispecchia il funzionamento del programma calctcoal (vedi appendice 5).

La funzione per il calcolo del tempo di coalescenza richiama altre funzioni necessarie al calcolo delle deformazioni e delle energie di interazione:

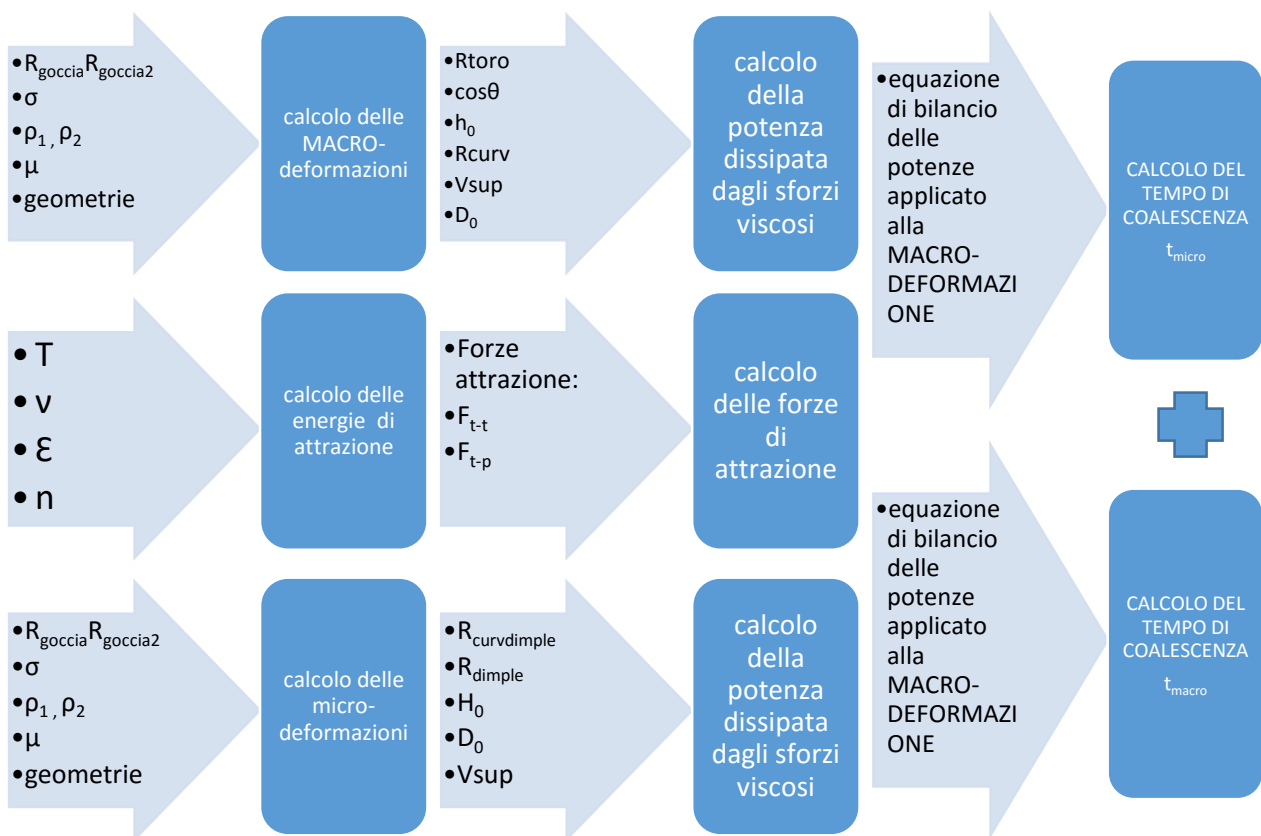


Figura 49: schema funzionamento della funzione calctcoal

Il tempo di coalescenza totale sarà la somma dei due tempi.

4.6 La cascata di coalescenze.

Quando una goccia tocca l'interfaccia, vi è la possibilità che invece di drenare tutto il suo contenuto coalesca solo parzialmente. Se la dinamica del pinch-off (la dinamica con la quale la goccia si stacca dalla fase sottostante) si sviluppa in pochi millisecondi, il tempo necessario alla goccia figlia di drenare la fase interposta tra lei e l'interfaccia, non è trascurabile, questo porta ad allungamenti considerevoli dei tempi di coalescenza, soprattutto nei casi dove si riscontrano molti stati consecutivi.

In figura è rappresentato un esempio di coalescenza consecutiva:

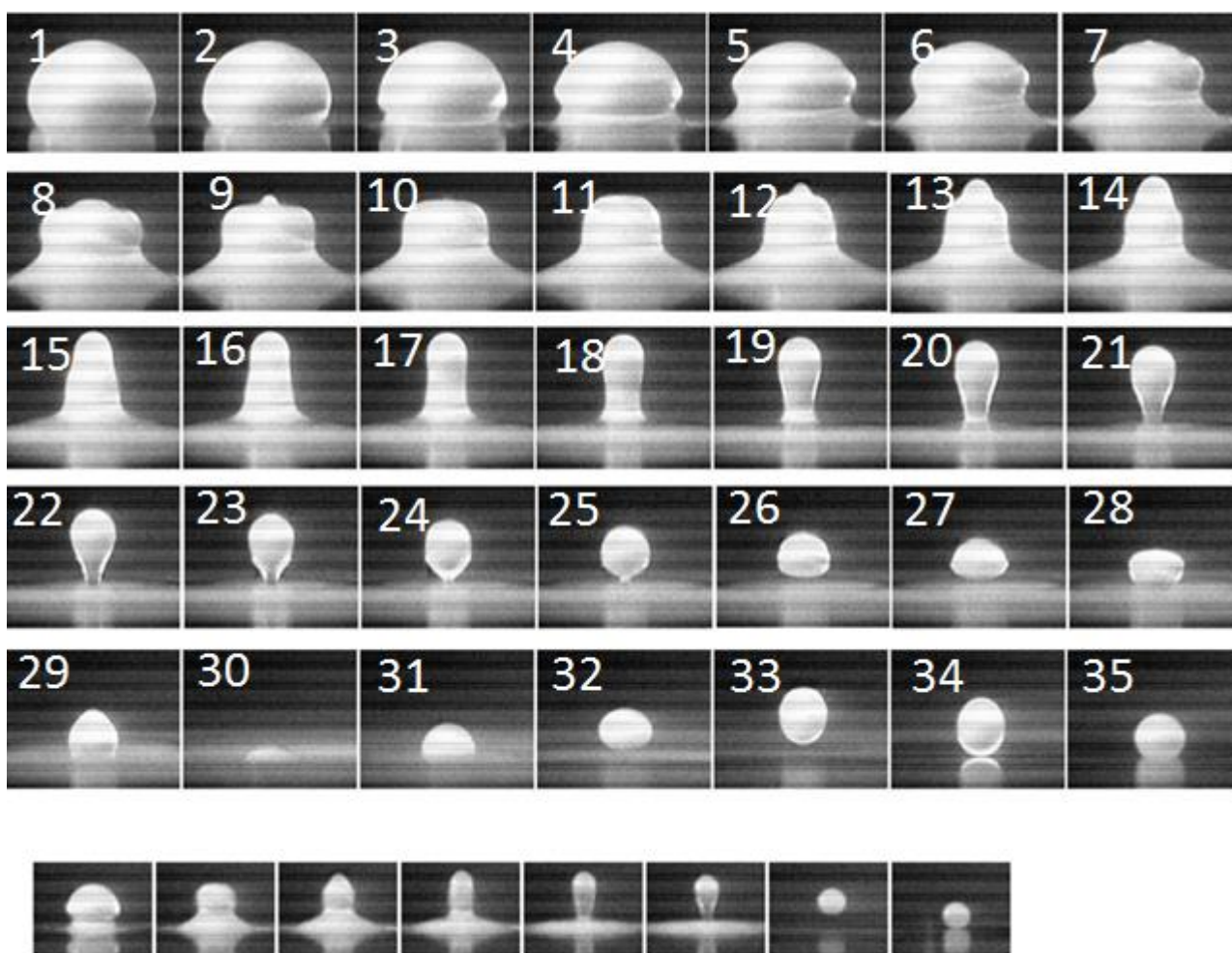


Figura 50: esempio di coalescenze consecutiva <http://serve.me.nus.edu.sg/siggi/Coalesce.jpg>

Una volta avvenuto il contatto, si crea un punto angoloso sull'interfaccia, l'effetto dello spigolo è quello di creare un brusco spostamento della parete della goccia in direzione radiale verso l'esterno (in figura 49 le immagini da 1-10). Questo brusco spostamento porta allo sviluppo di onde capillari che risalgono la superficie, come illustrato in figura 50, la freccia indica la posizione della cresta dell'onda.

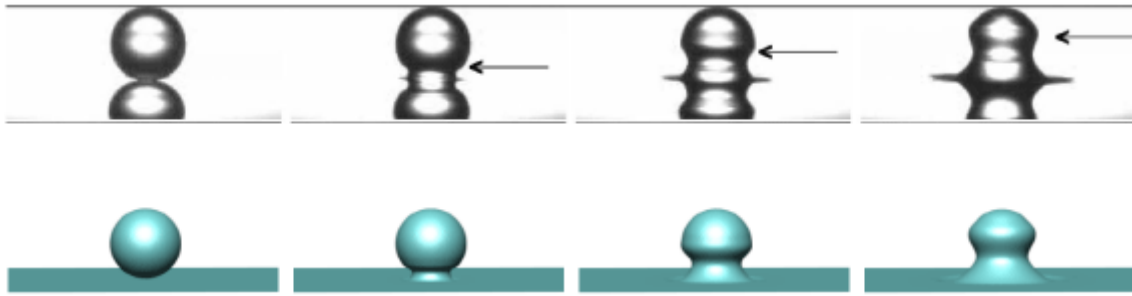


Figura 51: sviluppo delle onde capillari http://www.sintef.no/globalassets/upload/energi/xergi/2008-1/elektrokoalesens_3_570.gif

Le onde capillari arrivate in cima non possono più proseguire e, a causa della loro inerzia, portano al distacco del collo della goccia (in figura 49 immagini 15 -25).

Il pinch-off si verifica quando:

- L'inerzia delle onde capillari è sufficiente a vincere la forza peso della goccia e la forza di richiamo della tensione interfacciale,
- Le onde capillari hanno il tempo di arrivare in cima alla goccia prima che questa drena tutto il suo contenuto.
- Le onde capillari non dissipano molta energia prima di arrivare a monte

Da queste considerazioni si evince che le coalescenze consecutive sono più probabili per gocce di grandi dimensioni. Viscosità molto elevate per le gocce ostacolano il passaggio del fluido attraverso il collo della goccia, aumentando il tempo di drenaggio totale, dando così la possibilità alle onde capillari di arrivare in cima.

Francoise Blanchette e Terry P. Bigioni [2] [3] [23] hanno simulato numericamente il fenomeno del pinch-off, da questo studio hanno ricavato un legame che stabilisce le condizioni in cui una goccia coalesce a stadi, e stimato il diametro della goccia figlia.

Il pinch-off avverrà se:

Equazione 4-36

$$Oh * \frac{1 + \frac{0.053}{\lambda}}{\sqrt{1 + \frac{2.22}{\lambda}}} < 0.026 - 0.013Eo$$

con $\lambda = \frac{\text{viscosità della goccia}}{\text{viscosità fase esterna}}$

Il raggio della goccia figlia:

Equazione 4-37

$$R_f \cong 0.5 * R_m$$

R_f = raggio della goccia figlia e R_m = raggio della goccia madre

Tralasciando i tempi legati alle dinamiche del pinch-off (ordine dei millisecondi), grazie ai risultati da loro ottenuti si applicherà il nostro modello a tutte le coalescenze che si svilupperanno e ai diametri che si otterranno.

Rimane il problema di determinare a quale distanza la goccia figlia a causa del pinch-off, si porta dall'interfaccia, questa distanza è necessaria per determinare il tempo di coalescenza delle coalescenze successive alla prima.

F.Gaitsch, A Galber, M.Kraume [22] con lo scopo di analizzare l'influenza della dimensione della goccia sul tempo di coalescenza, misurano i tempi di ogni singola coalescenza di una cascata, ottenendo una ottima riproducibilità dei dati.

La figura 52 rappresenta la disposizione delle gocce nel caso studiato dagli autori [22]

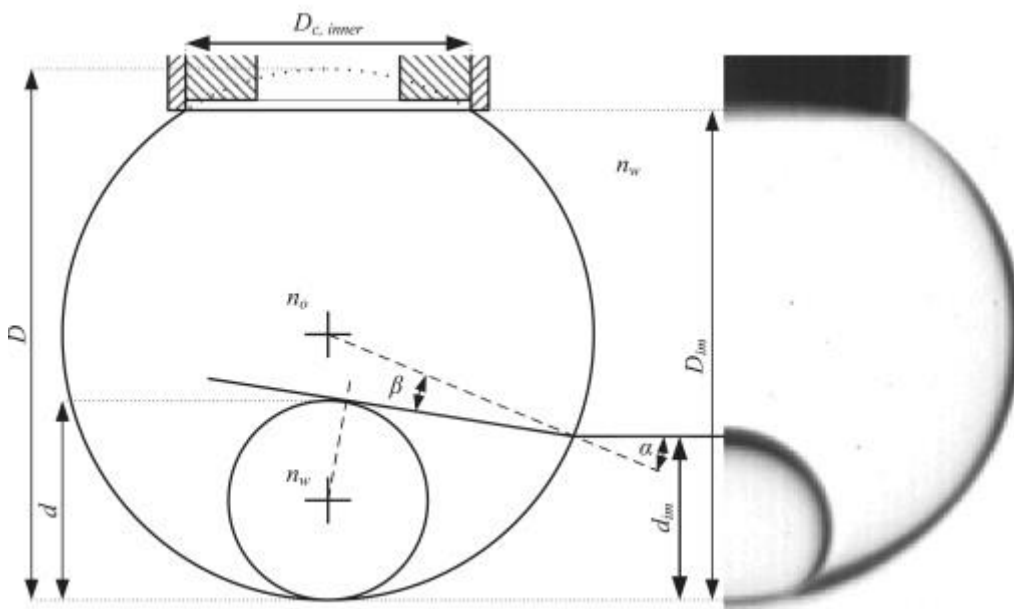


Figura 52: <http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0009250911003976-gr3.jpg> geometria esperimento

La particolare geometria necessita di sviluppare un modello per la descrizione della forza resistente dovuta agli sforzi viscosi: la diminuzione dello spazio utile al drenaggio del liquido comporterà un aumento del tempo di coalescenza.

Le equazioni per il calcolo della coalescenza rimangono valide a patto di sostituire, nel caso di macro-coalescenza, il raggio curvatura con:

Equazione 4-38

$$\frac{1}{RR_{curv}} = \frac{1}{R_{goccia\ interna}} - \frac{1}{R_{goccia\ esterna}}$$

Equazione 4-39

$$RR_{curv} = \frac{(R_{goccia\ esterna} - R_{goccia\ interna})}{R_{goccia\ esterna} * R_{goccia\ interna}}$$

La 4-33 diventa:

Equazione 4-40

$$t_{MACRO} = \int_{h_0}^{H_0} - \frac{\frac{6}{\sqrt{2}} * \mu_c \frac{3 * \pi^2 * RR_{curv}^{1.5} * R_0}{h^{1.5} * (\cos \theta)^{0.5}}}{\frac{A \sqrt{RR_{curv}}}{8 \sqrt{2} h^2 (\cos \theta)^2} * \pi R_0 + \frac{A * R_0^2}{6 h^3 (\cos \theta)^2} + g * \alpha * V_{tot} * \rho} dh$$

Nel caso di micro-coalescenza si calcola il raggio equivalente come detto nel capitolo 1 a patto di ricordarsi del raggio di curvatura negativo della seconda goccia.

Equazione 4-41

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_{goccia\ interna}} - \frac{1}{R_{goccia\ esterna}} \right)$$

La 4-34 diventa:

Equazione 4-42

$$t_{micro} = \int_{H_0}^{D_0} - \frac{\frac{3 * \pi^2 * \mu_c * R_{curvdimple}^{1.5} * R_{dimple}}{h^{1.5}}}{\frac{A \sqrt{R_{curvdimple}}}{16 h^2} * \pi R_{dimple} + \frac{A * R_{dimple}^2}{6 h^3} + g * \alpha * V_{tot} * \rho} dh$$

La figura 53 mostra i tempi di coalescenza in funzione dei diametri delle gocce, i quadrati indicano le gocce madri, i triangoli quelle le prime figlie e i cerchi le gocce di seconda generazione.

Si nota una riproducibilità più alta per la coalescenze successive alla prima, questo fenomeno è da imputarsi alla difficoltà di controllo delle variabili, è la prima goccia a subire la maggior manipolazione da parte dell'apparato sperimentale.

Si riporta la tabella con i dati chimico fisici dei due fluidi.

Tabella 10: caratteristiche chimico fisiche dei fluidi F.Gaitzsch, A Galber, M.Kraume "Analysis of dropletexpulsion in stagnant single-inoilin-water double emulsion globules" Chemical Engineering Scienc

| | goccia 1 | film | goccia 2 |
|--|-------------|------|-------------|
| densità (kg/m ³) | 998 | 828 | 998 |
| costante dielettrica (-) | 80 | 2.05 | 80 |
| indice rifrazione (-) | 1.33 | 1.46 | 1.33 |
| viscosità(Pa*s) | 0.001 | 0.01 | 0.001 |
| sig=45e-3; tensione superficiale(N/m) | | | |
| T=298; temperatura (K) | | | |

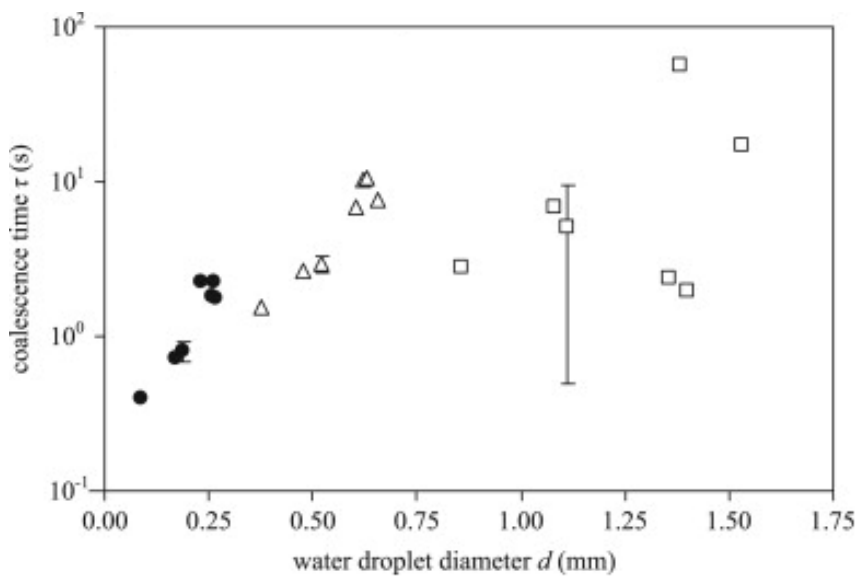


Figura 53: <http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0009250911003976-gr7.jpg>

Applicando le equazioni 4-40 4-42 ai dati chimico fisici del problema, si calcolano dei tempi di coalescenza.

In figura 54 sono rappresentati: gli andamenti dei tempi di micro-coalescenza e totale in funzione dei raggi delle gocce e i risultati sperimentali.

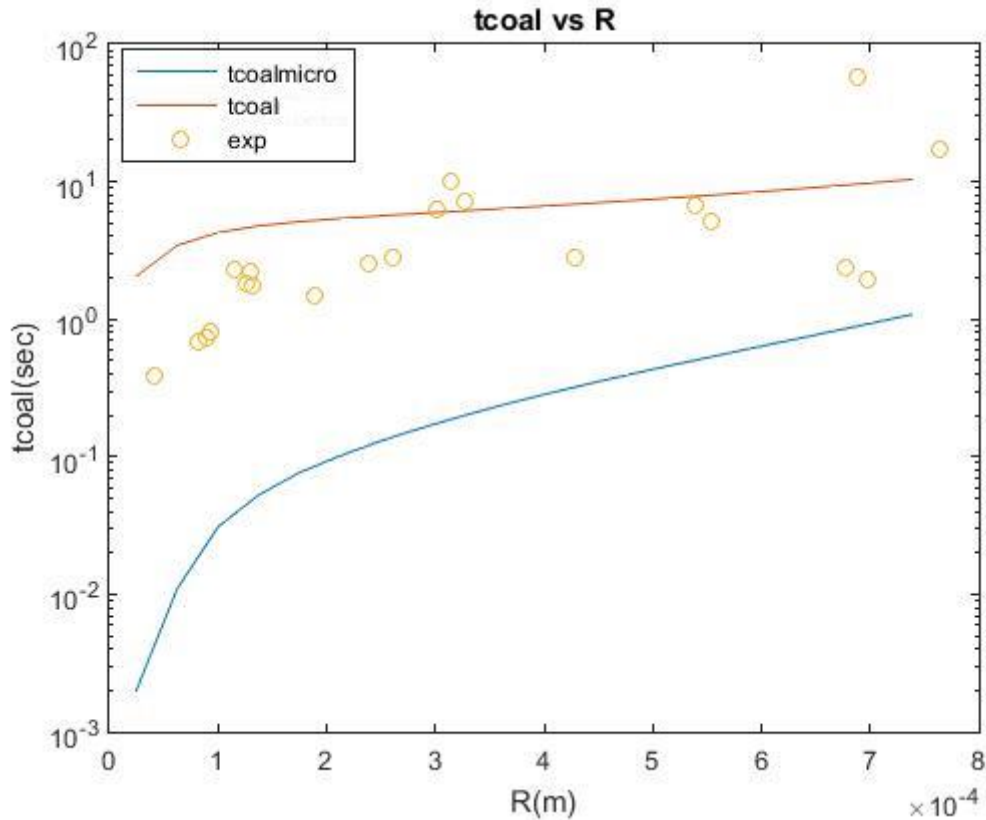


Figura 54: tempi di micro e macro coalescenza per il caso Kraume dati sperimentali: <http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0009250911003976-gr7.jpg>

Nella figura 55 sono evidenziati i tempi di coalescenza sperimentali delle gocce madri, si nota una notevole variabilità dei dati sperimentali. Le possibili cause sono da imputarsi alla difficoltà di riprodurre le stesse condizioni nel sistema nell'introduzione della goccia interna.

Il comportamento asintotico delle due curve è da attribuirsi ad un effetto dimensione: più le gocce diventano grosse più la loro geometria, a causa delle deformazioni macroscopiche e microscopiche, perde la sensibilità, ai diametri delle gocce (vedi trattazione del diametro equivalente e deformazioni macroscopiche cap 1).

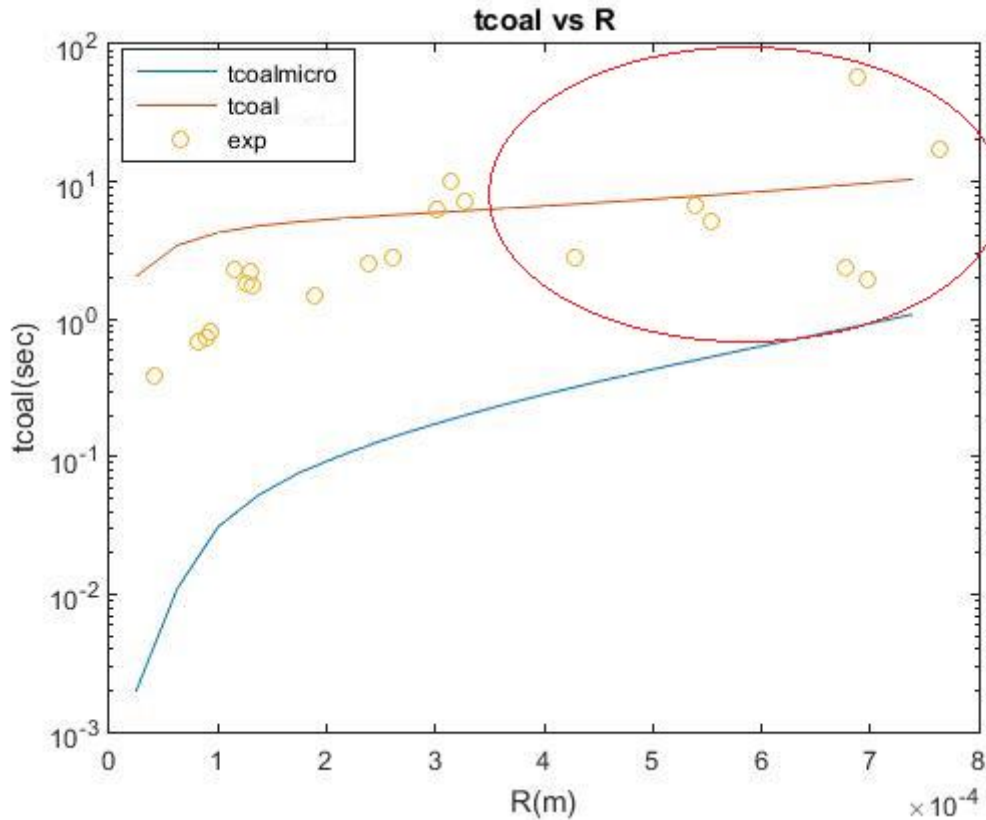


Figura 55: tempi di micro e macro coalescenza

La figura 55 mostra come i tempi sperimentali per le coalescenze successive alla prima, siano comprese tra il tempo di micro e macro coalescenza. Secondo le ipotesi fatte la posizione a cui si porta una goccia dopo il pinch-off è compresa tra queste distanze. Per calcolare la sua posizione si procederà con una regressione dai dati sperimentali, la grandezza di riferimento per la distanza sarà la distanza a cui si forma il dimple e questa sarà mantenuta costante per tutti i casi analizzati.

Si calcolerà quindi il tempo di coalescenza delle gocce a vari diametri e a varie distanze tra h_0 e H_0 , la distanza a cui competerà la minore differenza dai dati sperimentali, sarà l'altezza a cui partire per il calcolo di una coalescenza consecutiva.

Utilizzando il listato riportato in appendice 5.4.3 si calcola l'andamento dell'errore in funzione di della distanza, lo si approssima con una polinomiale, e si calcola lo zero di questa funzione.

La figura 56 mostra l'andamento dell'errore in funzione dell'altezza di partenza il minimo di questa funzione corrisponde ad una distanza pari:

Equazione 4-43

$$h_{omulti} = 2.334H_0$$

Il legame espresso dall'equazione 4-43 tra la distanza di formazione del dimple e la distanza di partenza della goccia figlia sarà ritenuto valido per tutti gli altri casi: assegnate le caratteristiche di

una goccia si calcherà la distanza a cui si forma il pimple, questa moltiplicata per 2.334 sarà la distanza di partenza della goccia figlia.

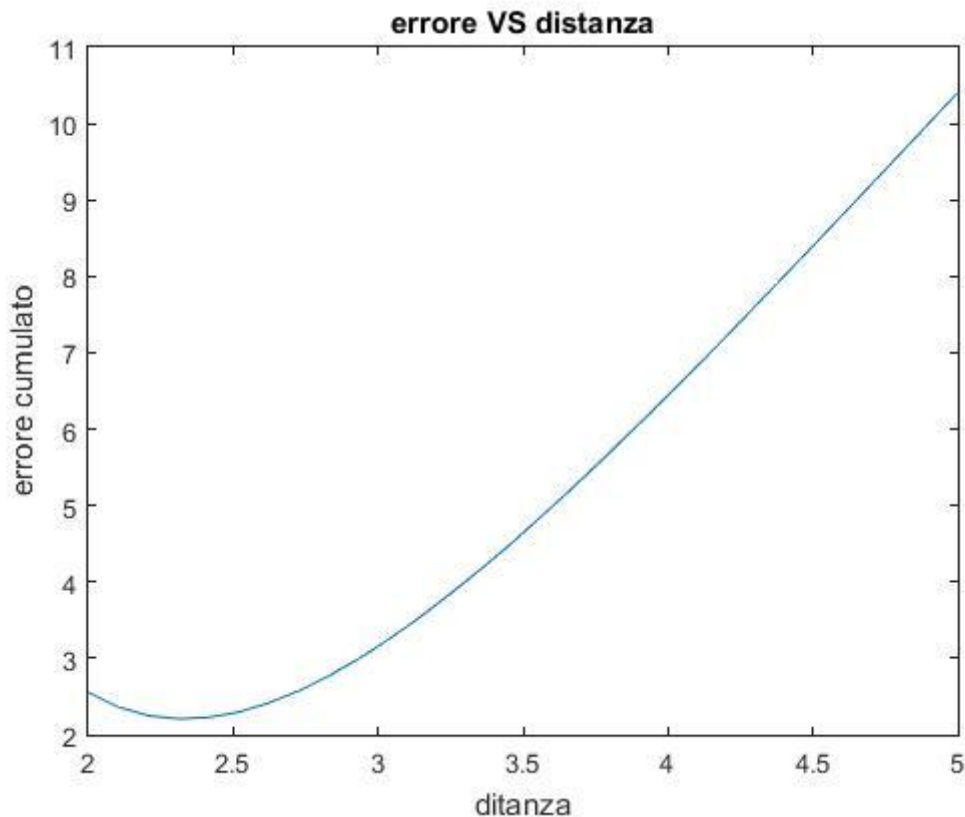


Figura 56: andamento dell'errore in funzione della distanza di partenza

La figura 57 mostra l'andamento del tempo di coalescenza delle gocce figlie in funzione del diametro.

La possibilità di utilizzare questo metodo per il calcolo di h_{omulti} presuppone la capacità del modello di rappresentare la dinamica di avvicinamento delle gocce. La bontà del fitting con i dati sperimentali oltre che dalla regressione utilizzata, dipende dalla capacità del modello di rappresentare il campo di moto delle gocce tra estremi h_0 (distanza di arresto) e D_0 (distanza di cut-off).

La curva rappresentate i tempi di coalescenza delle gocce figlie, si discosta leggermente dai dati sperimentali per i diametri più grossi.

La causa di questo discostamento si potrebbe imputare alle dimensioni della goccia interna ormai prossime a quelle della goccia esterna, quest'ultima potrebbe risentire delle dinamica del pinch-off, e modificare la sua forma e di conseguenza la fluidodinamica al suo interno.

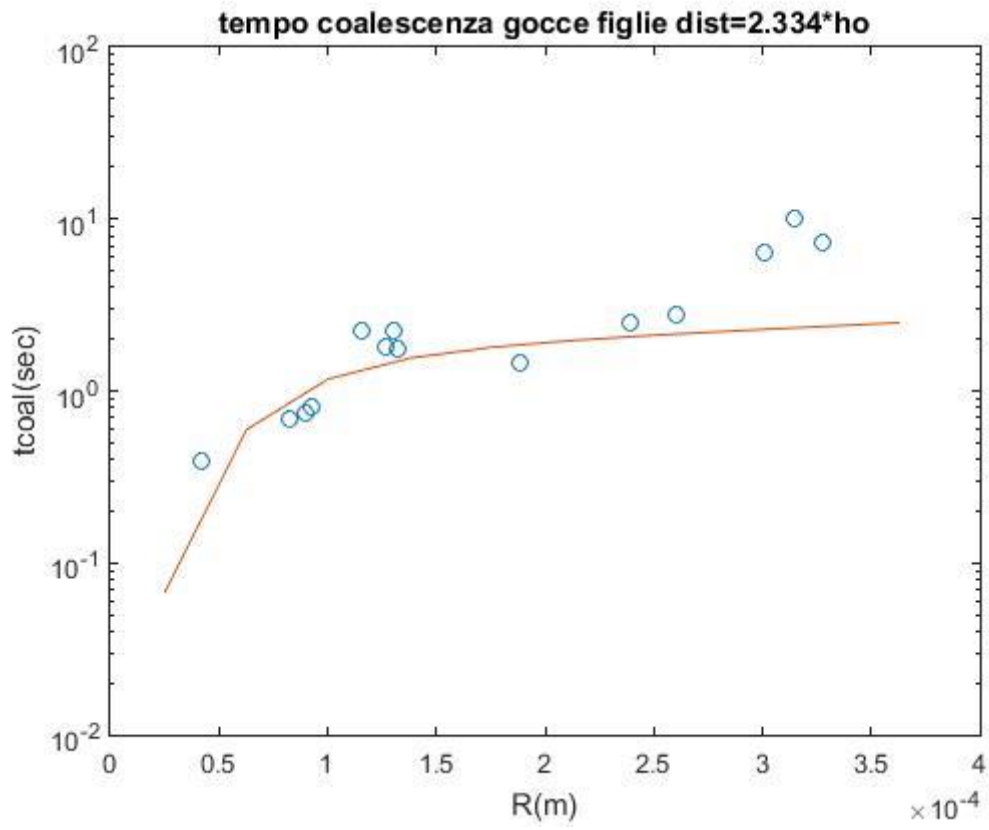


Figura 57: andamento dei tempi di coalescenza vs R

4.7 Analisi sensitività dei tempi di micro e macro coalescenza alle variabili

Tutti i grafici fanno riferimento a i seguenti dati chimico fisici

Tabella 11: dati chimico fisici delle fasi fluidi F.Gaitzsch, A Galber, M.Kraume "Analysis of dropletexpulsion in stagnant single-inoilin-water double emulsion globules" Chemical Engineering Scienc

| | goccia 1 | film | goccia 2 |
|---|-------------|------|-------------|
| densità (kg/m ³) | 998 | 828 | 998 |
| costante dielettrica (-) | 80 | 2.05 | 80 |
| indice rifrazione (-) | 1.33 | 1.46 | 1.33 |
| raggio goccia(m) | 1.50E-04 | --- | 1.50E-03 |
| viscosità(Pa*s) | 0.001 | 0.01 | 0.001 |
| sig=45e-3; tensione superficiale(N/m) | | | |
| Vz=2.9e15; frequenza assorbimento (1/sec) | | | |
| g=9.81; [m/s ²]acc gravità | | | |
| fattgeom=0; caso goccia nella goccia | | | |
| T=298; temperatura (K) | | | |

4.7.1 Analisi sensitività del tempo di Macro-coalescenza

Si parta con il mostrare l'andamento della distanza in funzione del tempo, nella porzione di distanza che compete alla macro-coalescenza.

Le distanze di partenza ed arrivo sono rispettivamente la distanza di arresto e la distanza di formazione del dimple, l'andamento si presenta di tipo asintotico a causa della crescita dello sforzo viscoso.

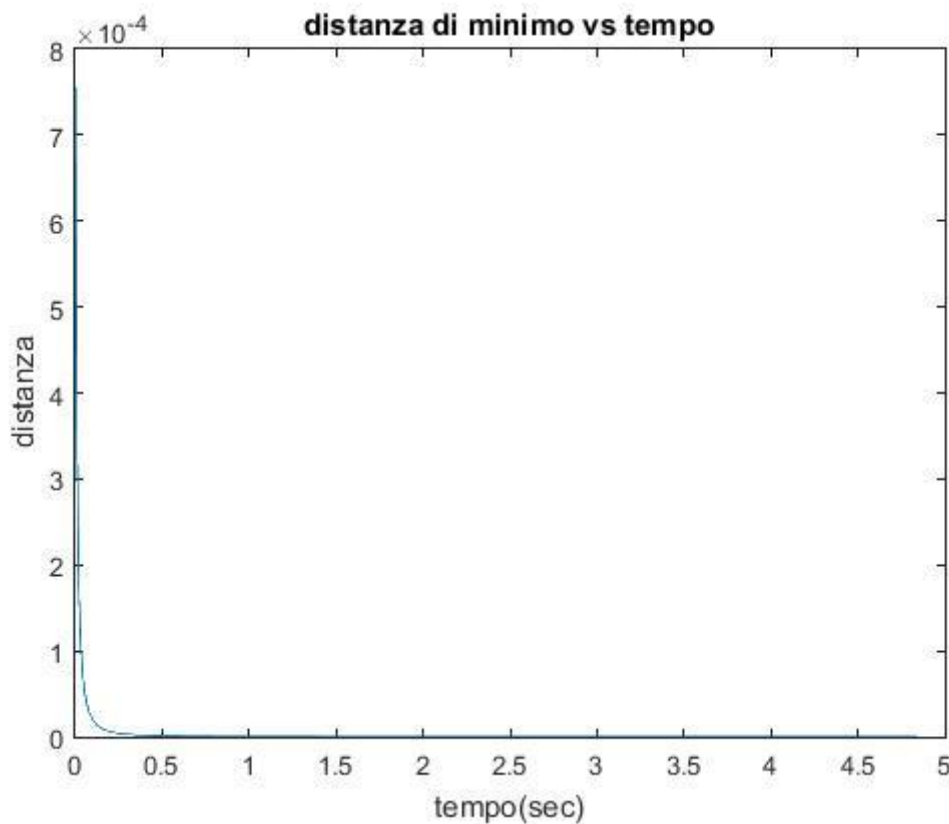


Figura 58: andamento della distanza in funzione del tempo

La figura 58 ci mostra come la distanza d'arresto calcolata secondo l'equazione 1-19 non sia valida,

$$h_0 = 0.75 * \sqrt{\frac{\mu_c R_s D e f^2}{(\rho_c + \rho_d) v_\infty}}$$

Il calcolo di questa grandezza presupponeva l'utilizzo di un'equazione per la forza resistente dovuta agli sforzi viscosi, frutto di una trattazione che approssima la geometria come due piani in avvicinamento (eq.1-6).

L'andamento asintotico della distanza in funzione del tempo porta a concludere che la distanza alla quale gli sforzi viscosi eguagliano la forza peso sia coincidente a quella di formazione del dimple.

La goccia quindi arrivata nelle vicinanze della fase madre, invece di proseguire il suo moto di insieme deforma l'interfaccia, formando un dimple sempre più pronunciato fino all'adesione dei due punti di minimo.

La trattazione fatta finora sul tempo di macro-coalescenza rimarrà comunque valida per le coalescenze consecutive. Nel capitolo precedente si è stimata la distanza alla quale queste si portano a seguito del pinch-off che è risultata essere maggiore di quella di formazione del dimple.

Sarà in questa fase tra h_{omulti} e h_o che troverà applicazione l'equazione che descrive il tempo di macro coalescenza.

Si analizzi ora la sensitività dell'equazione 4-21 alla variazione di alcuni parametri.

Analisi di sensitività del tempo di macro-coalescenza alle forze di VdW

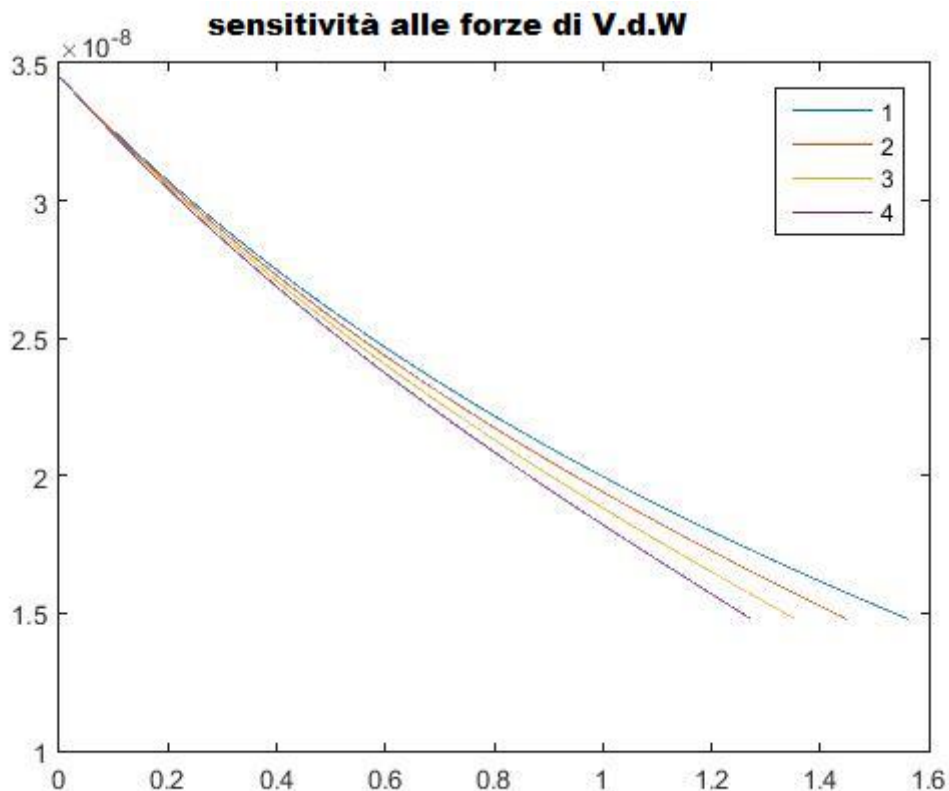


Figura 59: sensitività alle forze di attrazione

Essendo le forze di Van der Waals a corto raggio, la sensitività alle forze di attrazione si fa più grande man mano che ci si avvicina all'interfaccia.

Il grafico 58 è ottenuto utilizzando un valore di distanza pari a quella h_{omulti} allo scopo di valutare l'effetto delle forze di V.d.W. sulla coalescenza della goccia figlia.

La variazione del tempo di macro-coalescenza è quasi nulla a causa delle distanze considerevoli tra le superfici, il grafico riporta la variazione della soluzione per forze di V.d.W, crescenti la loro intensità varia di 2,3,4,5 volte la soluzione proposta in figura 59

Se si riporta l'andamento della distanza della distanza in tutto il campo da quella di arresto fino alla formazione del dimple la differenza è impercettibile come in figura 60, a riprova dell'inapplicabilità dell'equazioni 1-9 e 1-6

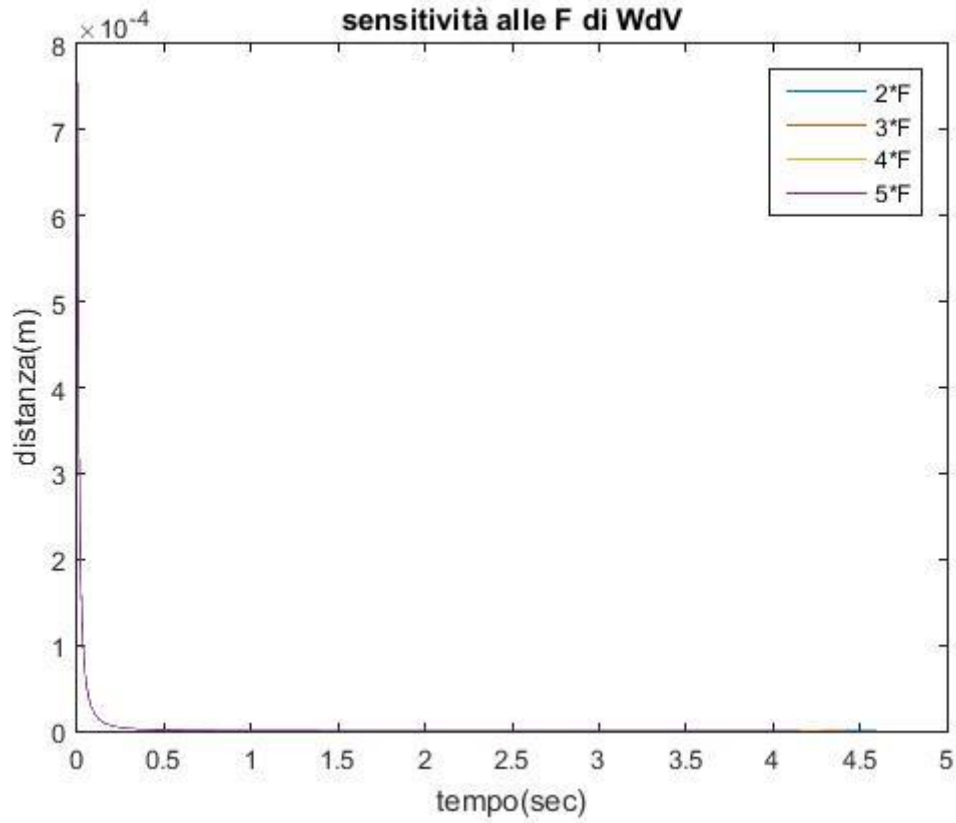


Figura 60: sensitività alle forze di VdW

Analisi di sensitività del tempo di macro-coalescenza alla viscosità della fase continua

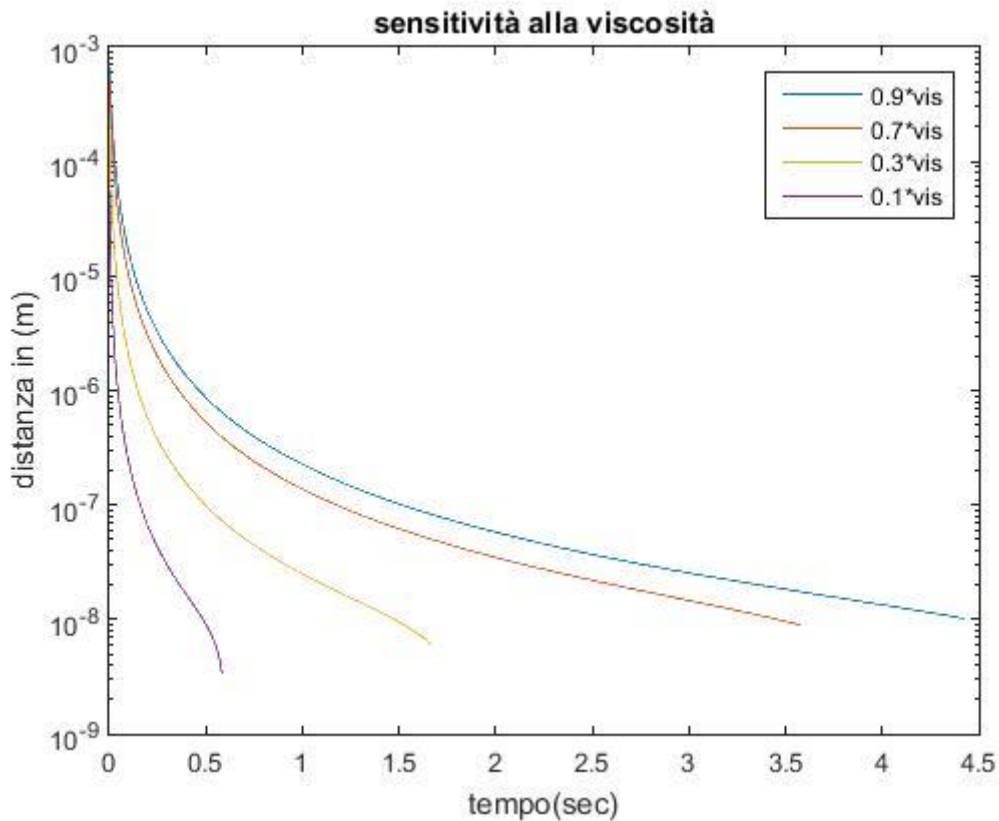


Figura 61: sensitività del tempo di Macro coalescenza alla viscosità

La figura 61 mostra l'andamento della distanza in funzione del tempo a varie viscosità decrescenti (in un grafico semilogartmico), i punti di partenza ed arrivo delle curve cambiano perché cambia la distanza d'arresto che è funzione della viscosità esterna alla goccia così come la distanza a cui si forma il dimple, le inclinazioni delle curve si fanno più aspre a causa del legame di proporzionalità tra viscosità e sforzi.

Sensitività del tempo di macro-coalescenza al gradiente di densità.

La figura 62 mostra l'andamento della distanza di avvicinamento in funzione del tempo, a gradienti di densità crescenti. La variazione dell'andamento non è marcato come nel caso della viscosità. La curva più ripida, quella con un gradiente pari a 4, è stata inserito allo scopo di evidenziare l'andamento decrescente del tempo di macro-coalescenza, gradienti di densità tali sono verificabili solo in rari casi.

La distanza di arrivo ovvero l'altezza di formazione del dimple non è funzione della densità, in linea con l'ipotesi del capitolo 1 (prevalenza degli sforzi viscosi sulle forze inerziali), di conseguenza la distanza di formazione del dimple rimane costante.

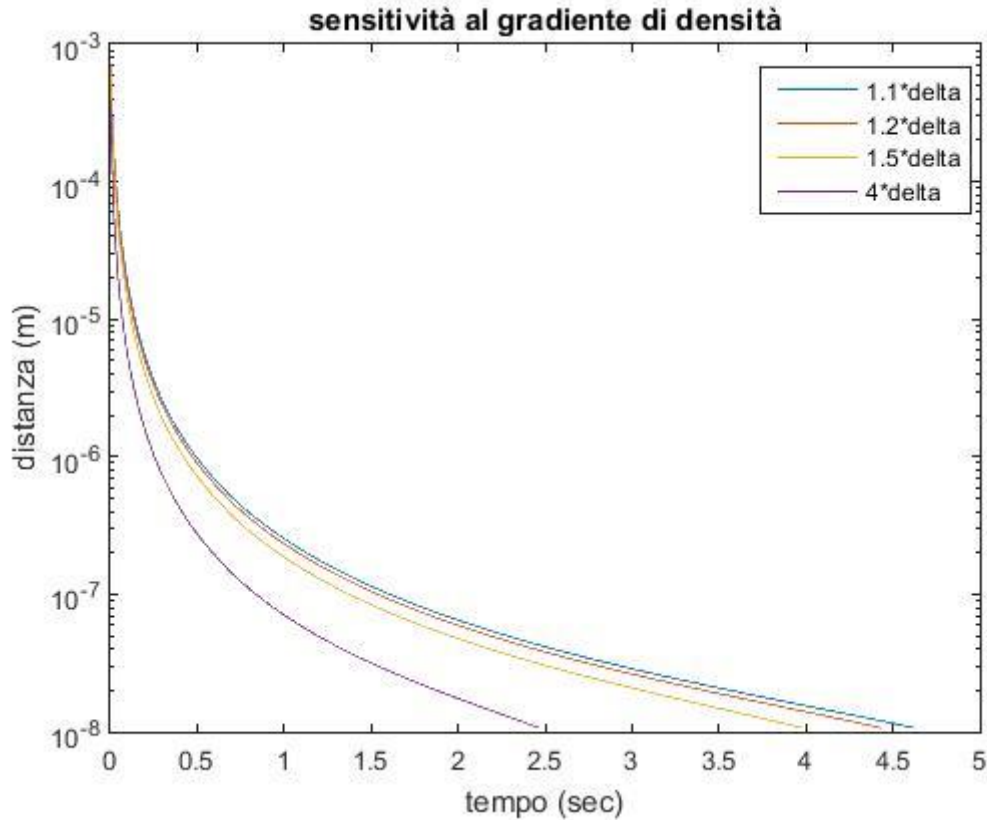


Figura 62: sensitività del tempo di Macro coalescenza al gradiente di densità

Analisi di sensitiva del tempo di macro-coalescenza alla tensione interfacciale

La figura 63 mostra l'andamento del tempo di macro-coalescenza a diversi valori di tensione interfacciale,

La diminuzione della tensione interfacciale comporta:

- Un aumento della distanza dei punti di inflessione e quindi della forza causata dagli sforzi viscosi visti come in moto toroidale contro la superficie piana (aumenta il raggio del toro),
- Un aumento dell'angolo di inflessione causato dallo sprofondamento della goccia adagiata sull'interfaccia.
- L'aumento delle forze di attrazione causato dall'aumento del raggio del toro non è confrontabile con gli altri contributi le distanze sono ancora troppo alte.

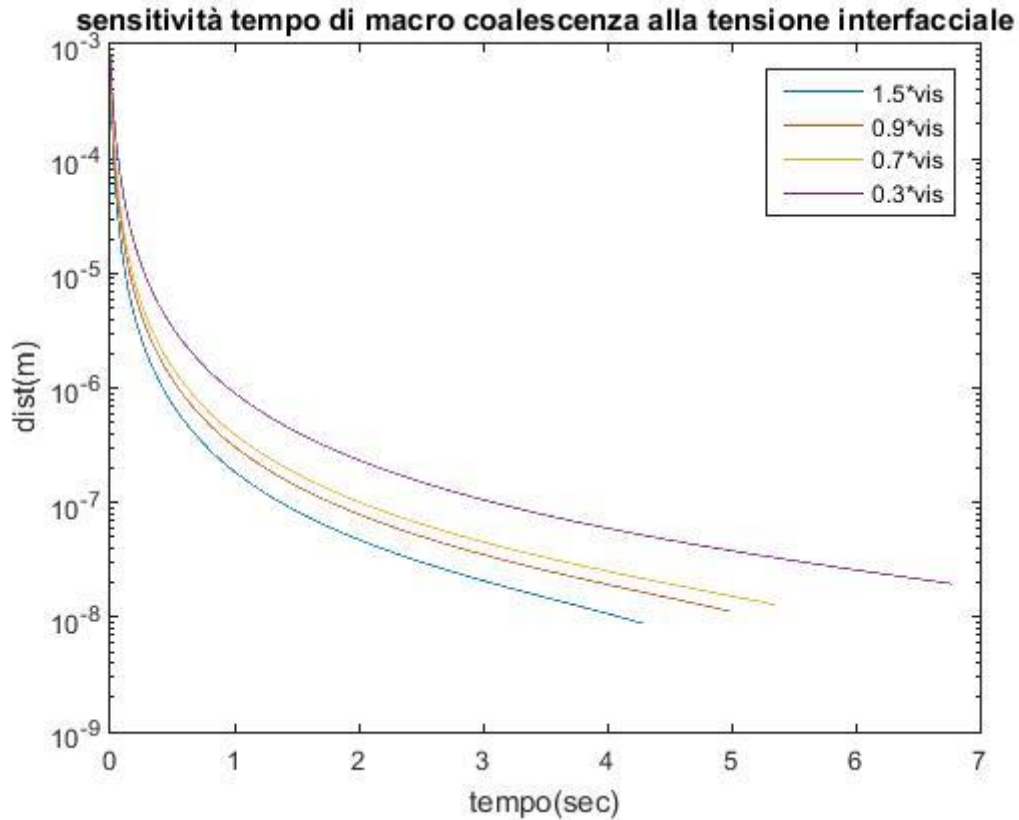


Figura 63: sensitività del tempo di macro-coalescenza alla tensione interfacciale

Il tempo di macro coalescenza si dimostra molto sensitivo alla viscosità della fase continua e alla tensione interfacciale, ha un discreta dipendenza dal gradiente di densità e legame quasi nullo con le forze di attrazione. La figura 64 mostra l'andamento dei tempi di macro coalescenza in funzione di viscosità crescenti, il legame che ne risulta è più che lineare (al contrario di quanto descritto dalla formula 4-21), il motivo risiede nell'aumento della distanza di arresto. Aumenterà sia il tempo necessario per giungere dalla posizione di arresto a quella di formazione del dimple, a causa dell'aumento degli sforzi viscosi, sia la distanza da percorrere.

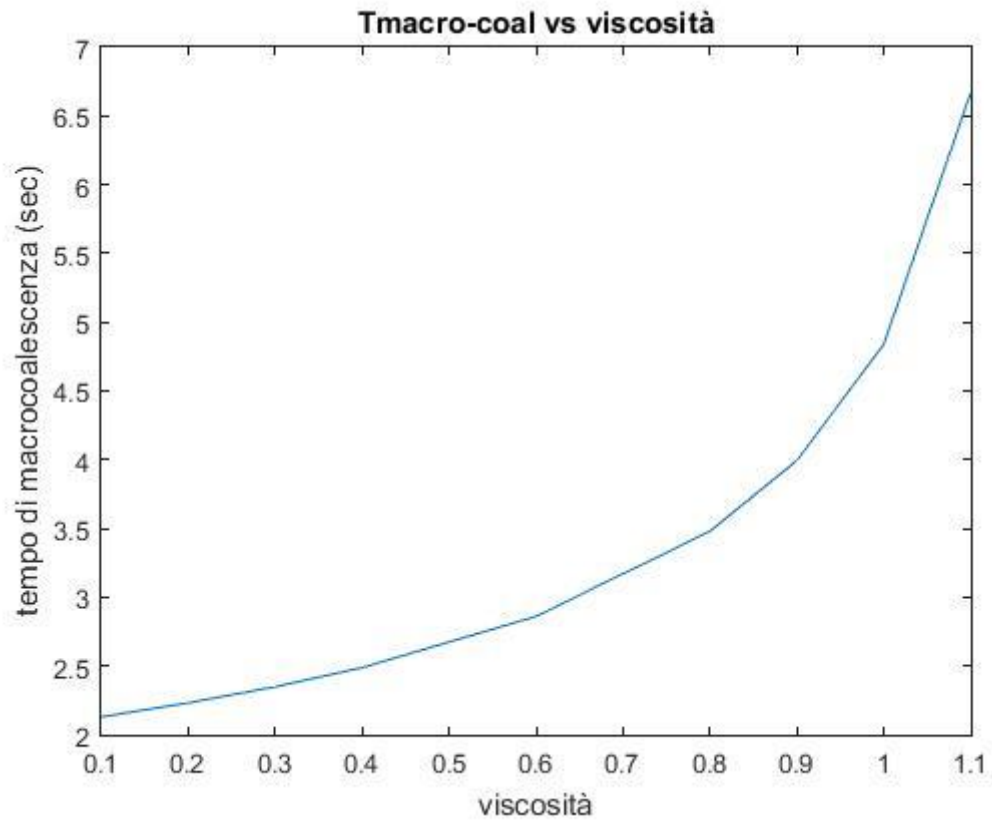


Figura 64: variazione tempo di macro coalescenza vs viscosità

4.7.2 Analisi sensitività del tempo di Micro-coalescenza

Si parta con il mostrare l'andamento della distanza in funzione del tempo, nel campo di validità di applicazione della 4-20 (figura 65).

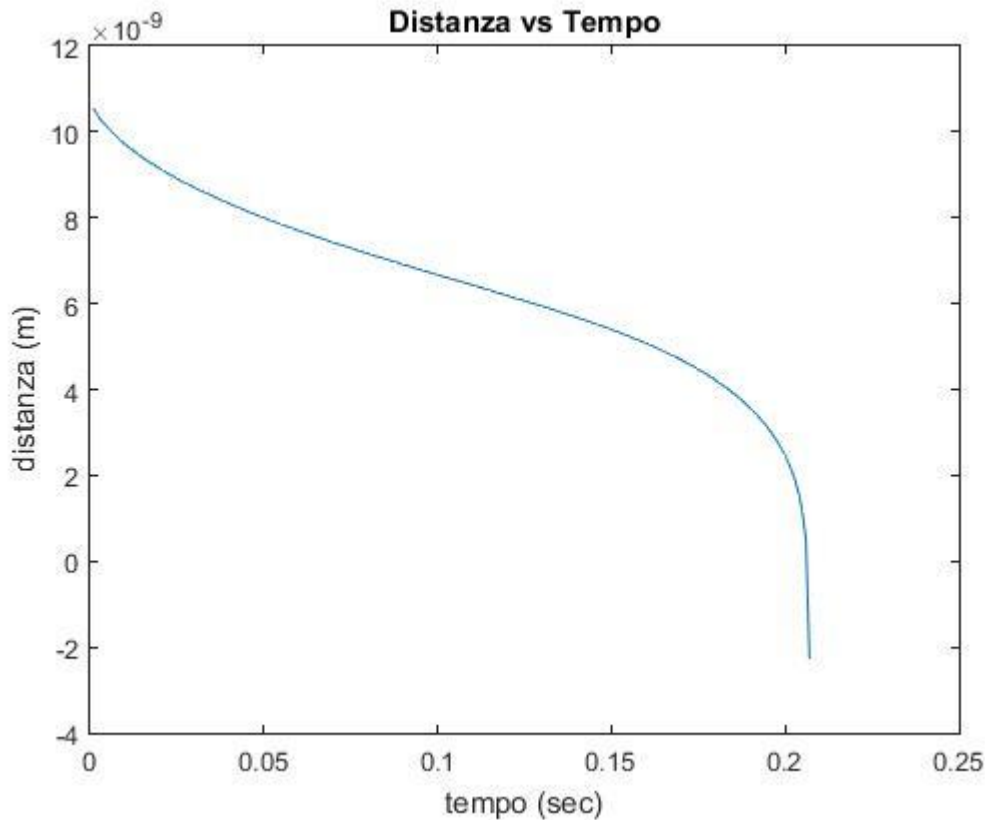


Figura 65: andamento della distanza vs tempo nella microcoalescenza

Le distanze di partenza ed arrivo sono rispettivamente la distanza di formazione del dimple e la distanza cut-off.

L'andamento della funzione è radicalmente diverso da quello della figura 58, le forze di V.d.W si fanno ora molto importanti e la presenza dell'asintoto verticale scompare.

La presenza di valori negativi per le distanze è da imputarsi al metodo di integrazione utilizzato, essendo un Eulero in avanti l'ultima iterazione scavalca lo zero.

Si analizzi ora la sensitività dell'equazione 4-21 alla variazione di alcuni parametri.

Analisi di sensitività del tempo di micro-coalescenza alle forze di VdW,

La figura 66 mostra la sensitività del tempo di micro coalescenza alle forze di VdW, per chiarire quanto siano importanti a queste distanze, si è voluto inserire oltre all'analisi a forze crescenti, il caso cui queste siano assenti, l'andamento della funzione cambia radicalmente, l'andamento asintotico della funzione dimostra quanto queste forze siano necessarie. La sola forza peso non è in grado di vincere gli sforzi viscosi che si oppongono al moto. Un'altra caratteristica è l'andamento della funzione nell'origine, l'inclinazione della curva sembra diminuire negli intorno della distanza di formazione del dimple.

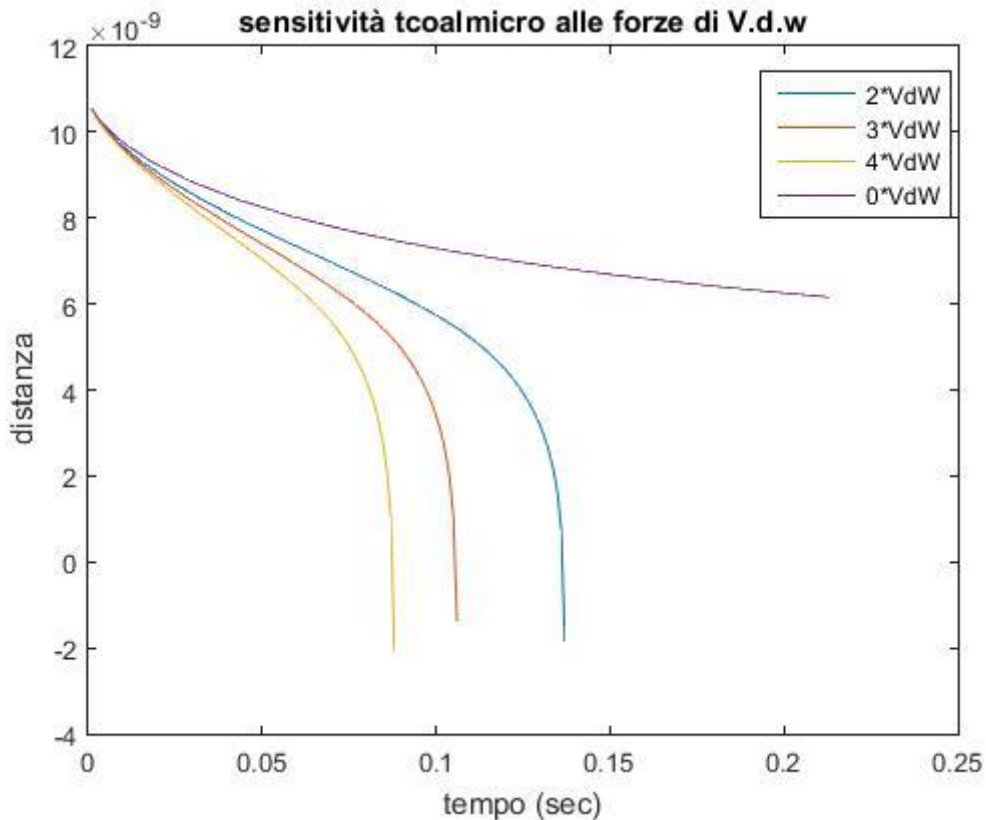


Figura 66: analisi sensitività del tempo di micro-coalescenza alle forze di VdW

Si proceda con il calcolo della derivata rispetto al tempo della posizione di minimo.

La figura 67 mostra l'andamento della velocità di avvicinamento delle gocce in funzione del tempo, l'andamento è di tipo a massimo, una probabile spiegazione a questo fenomeno è l'andamento dell'estensione del dimple, nei primi istanti di formazione, il contributo dell'allargamento del dimple gioca a favore degli sforzi viscosi, poi arrivati a brevi distanze le forze di V.d.W. sono talmente forti da non risentire del suo allargamento.

Grazie al grafico 67 possiamo in parte giustificare la semplificazione di velocità di approccio costante utilizzata nel capitolo 1, per la quasi totalità del tempo di coalescenza, la derivata della distanza di avvicinamento nel tempo rimane piatta, si discosta dalla linearità solo in prossimità della distanza

di cut-off per un lasso di tempo trascurabile, questo corrisponde ad una velocità di avvicinamento costante, grazie a questa conferma viene anche giustificato il bilancio di potenze utilizzato nel capitolo 4 dove si trascurava l'inertza della goccia.

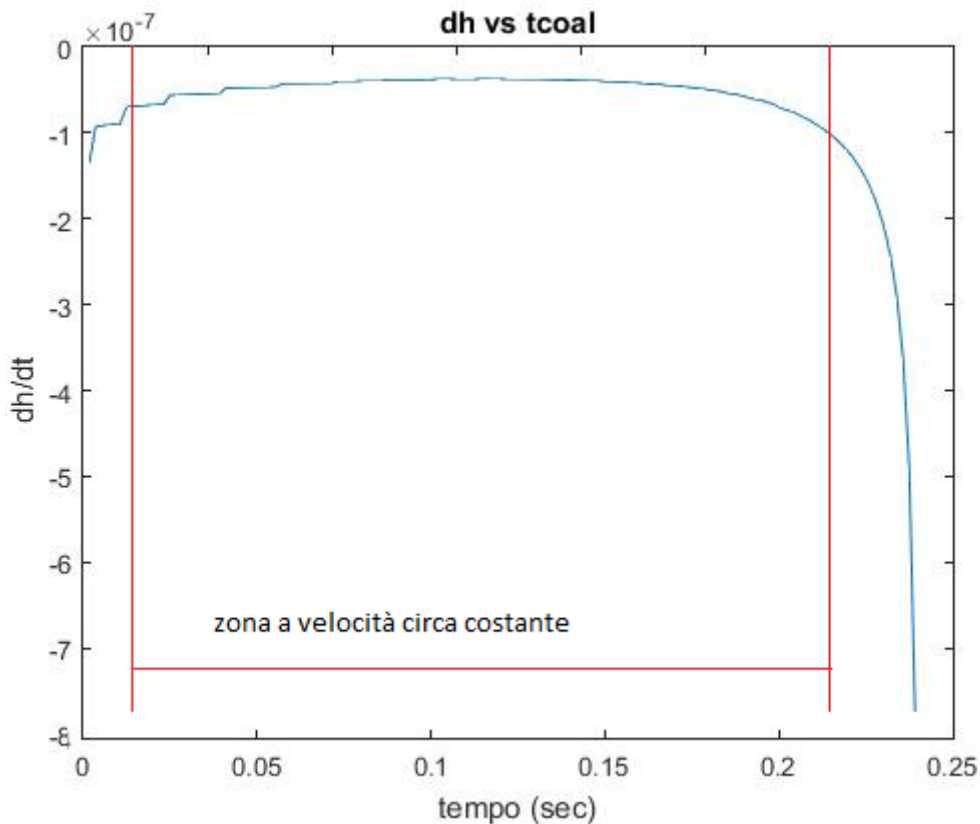


Figura 67: andamento della derivata della posizione nel tempo

Analisi di sensitività del tempo di micro-coalescenza alla variazione del gradiente di densità.

La figura 68 mostra l'andamento della distanza di avvicinamento in funzione del tempo, a gradienti di densità crescenti.

L' aumento della densità porta alla diminuzione del tempo di coalescenza, l'effetto della forza peso è concentrato all'inizio dove le forze di attrazione non sono ancora predominanti, arrivati a distanze prossime a quelle di cut-off la curva precipita.

La forza peso non essendo funzione della distanza al contrario delle forze viscosse e di attrazione, giocherà un ruolo importante nelle fasi iniziali del fenomeno quando queste ultime 2 sono con lei ancora confrontabili.

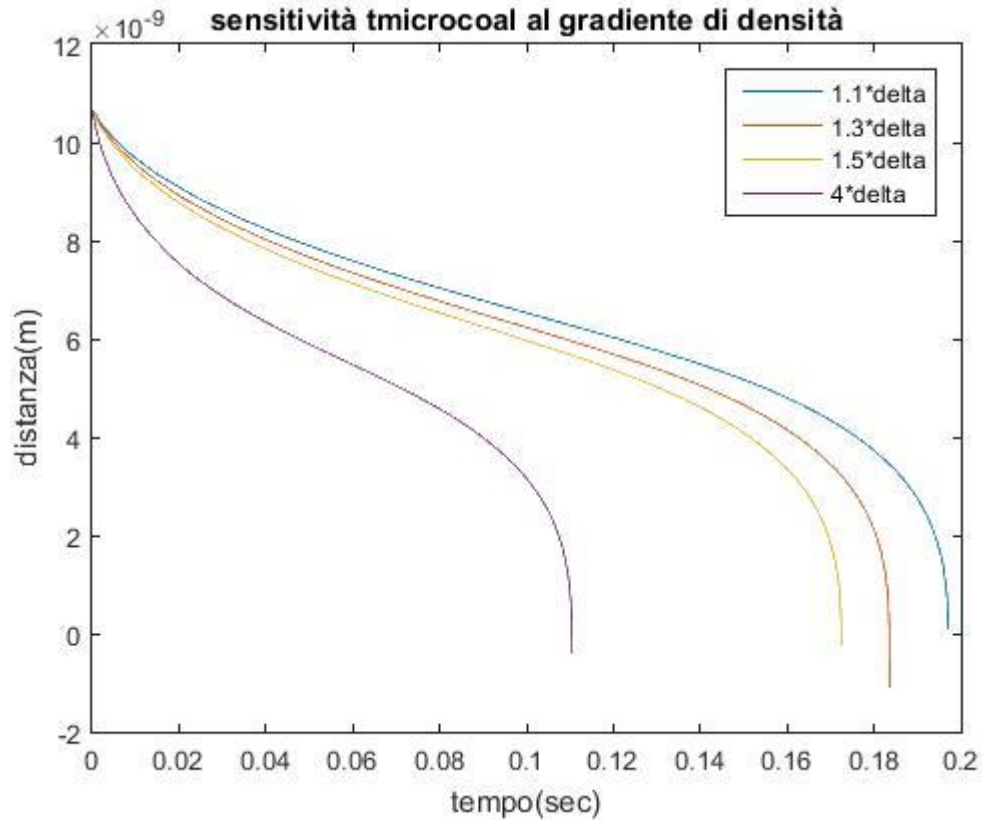


Figura 68: sensitività del tempo di micro-coalescenza al gradiente di densità

Analisi di sensitività del tempo di micro-coalescenza alla variazione della viscosità.

La figura 69 mostra come anche a modeste variazioni della viscosità corrispondono grandi variazioni del tempo di micro-coalescenza, insieme alla pendenza delle curve cambia anche la distanza di partenza, l'altezza di formazione del dimple è funzione della viscosità del fluido interposto tra le superfici. Il legame tra tempo di coalescenza e viscosità non è lineare figura 70, la dipendenza della funzione 4-20 unita alla variazione della distanza di formazione del dimple, portano ad un andamento tipo parabolico.

sensibilità del tempo di micro-coalescenza alla variazione della viscosità

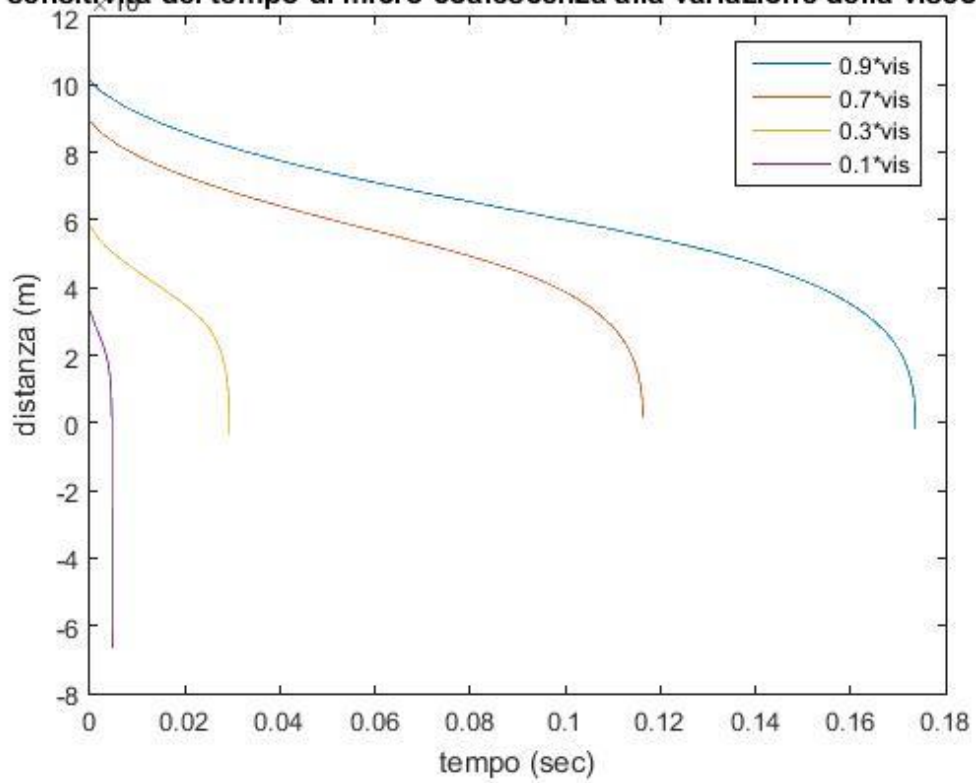


Figura 69: analisi sensitività del tempo di microcoalescenza alle variazioni di viscosità

andamento del tempo di micro-coalescenza in funzione della viscosità

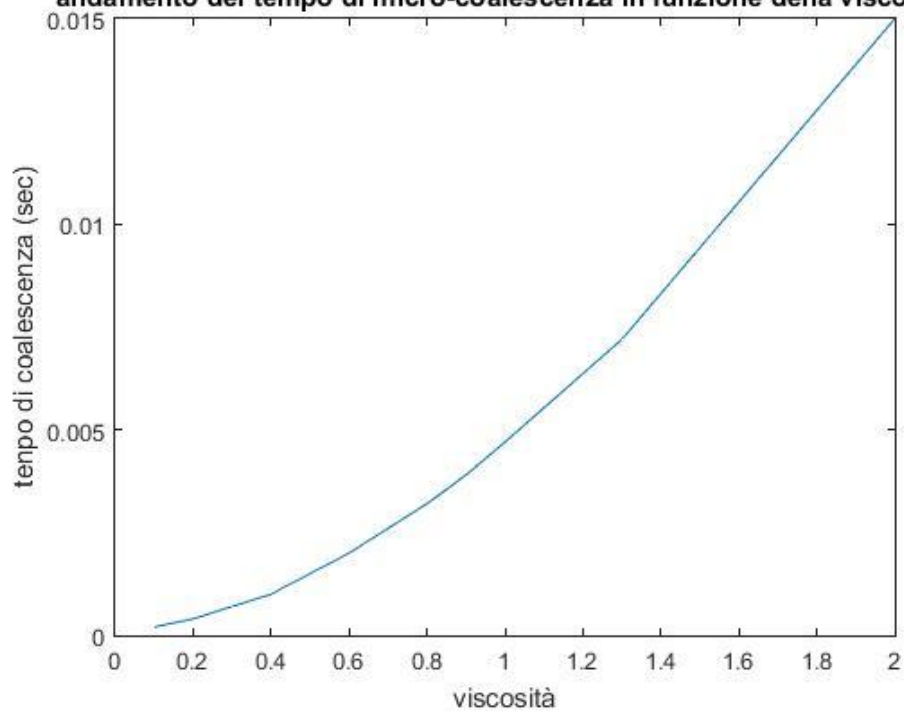


Figura 70andamento tempo di coalescenza vs viscosità

Analisi di sensitività del tempo di micro-coalescenza alla variazione della tensione interfacciale.

La figura 71 mostra l'effetto dell'aumento della tensione interfacciale. Il tempo di coalescenza diminuisce, la causa principale è la diminuzione della distanza di formazione del dimple, la forma delle curve sono simili per quanto riguarda il loro comportamento.

Un aumento della tensione interfacciale, corrisponde ad un irrigidimento della goccia e quindi alla necessità di sforzi viscosi superiori per deformarla, essendo quest'ultimi crescenti con la diminuzione della distanza, l'altezza alla quale saranno in grado di creare il dimple sarà inferiore e di conseguenza anche il tempo di coalescenza.

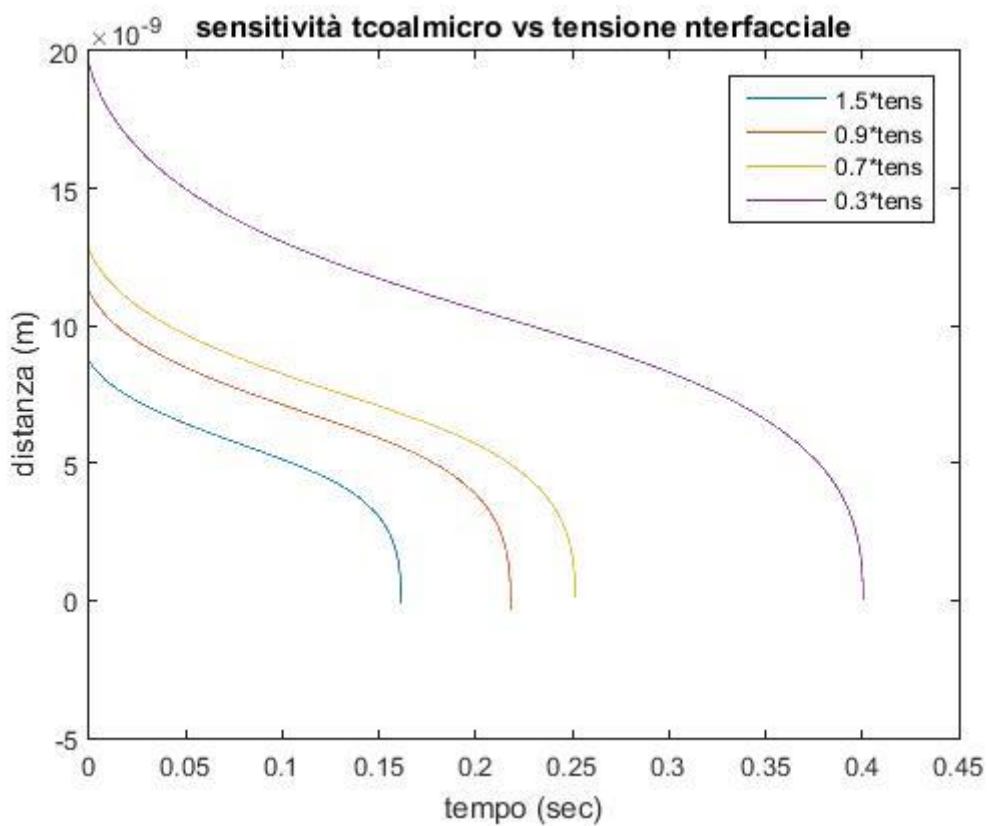


Figura 71: sensitività del tempo di micro-coalescenza alla tensione interfacciale

Il tempo di micro-coalescenza si dimostra molto sensibile alle variazioni della tensione interfacciale e della viscosità, le forze di V.d.W. sono necessarie per aver tempi di coalescenza finiti. Le variazioni legate alla forza peso sono contenute e da sole non sufficienti a vincere le forze antagoniste.

4.8 Il calcolo del tempo delle coalescenza multipla

Si hanno ora tutti i dati necessari al calcolo della coalescenza multipla, le equazioni 4-33 e 4-34 dovranno essere applicate a tutte le coalescenze consecutive, e i tempi calcolati sommati.

Le distanze da utilizzare dovranno tenere conto della natura della goccia (se madre o figlie), il modello dovrà quindi valutare la possibilità che si verifichi una coalescenza consecutiva o no.

Lo schema di calcolo utilizzato è questo:

1. Si inseriscono i dati le geometrie e le dimensioni della goccia madre.
2. Il programma `calcpartialcoal` valuta se si è nelle condizioni di coalescenza in cascata grazie all'equazione 4-36, poi richiama la funzione `calctcoal` che risolve le equazione di differenziale 4-22 valutando il tempo di coalescenza della goccia madre, avendo come altezza di partenza la distanza di formazione del dimple H_0 (in linea con i risultati ottenuti dall'analisi degli andamenti delle distanze di minimo).
3. Se la 4-36 non è rispettata, siamo nel regime di singola coalescenza e il programma si arresta dando come risultato il tempo di coalescenza della goccia.
4. Se la 4-36 è rispettata, il programma calcola il raggio della goccia figlia grazie alla 4-37 e richiama la funzione `calctcoal` dando però come altezza di partenza, quella calcolata dalla 4-43.
5. Il ciclo continua fino a quando il diametro della goccia non diventa abbastanza piccolo da non soddisfare più la 4-36.
6. Il programma infine si arresta e restituisce il valore dei tempi di coalescenza, le geometrie micro e macroscopiche per tutte gli stati di coalescenza

Il programma è disponibile sotto forma di eseguibile, i dati vengono inseriti una pagina Excel posta nella stessa cartella.

La tabella 10 mostra un esempio di file per l'inserimento dei dati, le grandezze necessarie al calcolo del tempo di coalescenza sono:

- La temperatura necessaria per il calcolo della costante di Hamaker,
- g accelerazione di gravità,
- Il fattore geometrico definisce le forme del sistema e in particolare sarà: 0 nel caso goccia nella goccia geometria affrontata nel capitolo precedente, 1 nel caso goccia contro superficie piana, 2 nel caso goccia-goccia (in questo caso si calcola solo il tempo di micro-coalescenza perché l'altezza di arresto non si può stabilire).
- La costante dielettrica dei due fluidi necessaria per il calcolo della costante di Hamaker (capito 2),
- Frequenza di assorbimento (della fase esterna alla goccia) necessaria per il calcolo della costante di Hamaker (capito 2) se non si dispone di questa grandezze il valore di $3.00E+15$ è

una buon compromesso per tutti fluidi, nel caso particolare di idrocarburi si preferisce un valore 2.9E+15

- Tensione interfacciale della coppia di fluidi in esame alla temperatura voluta
- Indice di rifrazione dei due fluidi calcolati alla lunghezza d'onda del visibile ($\lambda=589,3$ nm)
- Viscosità delle due fasi
- Densità delle due fasi
- Diametri delle gocce (se si è nel caso di goccia contro superficie piana il programma non considera la goccia 2)

Tutte le unità di misura sono riportate nel foglio come in tabella 10

Tabella 12: esempio di pagina per l'inserimento dei dati

| | | | | | |
|--|----------|------------------|----------|---------------------------|---------------------------|
| DATI | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| TEMPERATURA (k) | 298 | | | DIAMETRI GOCCIA 1 (mm) | DIAMETRI GOCCIA 2 (mm) |
| g (m/s ²) | 9.81 | | | | |
| FATTORE GEOMETRICO | 1 | | | 1.25 | 1.5 |
| TENSIONE SUPERFICIALE (N/m) | 0.0131 | | | 1.35 | 1.5 |
| | | | | 1.45 | 1.5 |
| DATI PER IL CALCOLO DELLA COSTANTE DI HAMAKER | | | | 1.55 | 1.5 |
| # | GOCCIA 1 | FASE CONTINUA | GOCCIA 2 | 1.65 | 1.5 |
| COSTANTE DIELETTRICA | 80 | 3.1 | 80 | 1.75 | 1.5 |
| INDICE RIFRAZIONE | 1.33 | 1.3845 | 1.33 | | |
| FREQUENCY ADSORPTION (Hz) | | 3.00E+15 | | | |
| | | | | | |
| DATI PER IL CALCOLO DELLE GEOMETRIE DEL SISTEMA | | | | | |
| # | GOCCIA 1 | FASE DISPERSA | GOCCIA 2 | | |
| VISCOSITA' (Pa*s) | 0.001 | 0.000821 | 0.001 | | |
| DENSITA' (Kg/m ³) | 999.5 | 975.6 | 999.5 | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Il programma restituisce il file RIS.xls con i risultati della coalescenza.

La tabella 11 ne mostra un esempio.

| RISULTATI | | | | | | |
|---------------------------|---------------------------|----------|----------|-----------|---------------|--------------------------|
| | A (j) | | | | | |
| Numeri | 3.45774E-21 | | | | | |
| | | | | | | |
| DIAMETRI GOCCIA Eq 1 (mm) | DIAMETRI GOCCIA eq 2 (mm) | Oh | Eo | a (mm) | b (mm) | RAGGIO DEFORMAZIONE (mm) |
| 1.25 | 1.5 | 0.007864 | 0.027965 | 0.0006254 | 0.000624 3 | 4.27E-05 |
| 1.35 | 1.5 | 0.007567 | 0.032618 | 0.0006755 | 0.000674 1 | 4.98E-05 |
| 1.45 | 1.5 | 0.007301 | 0.03763 | 0.0007256 | 0.000723 9 | 5.75E-05 |
| 1.55 | 1.5 | 0.007062 | 0.042999 | 0.0007757 | 0.000773 6 | 6.57E-05 |
| 1.65 | 1.5 | 0.006845 | 0.048726 | 0.0008258 | 0.000823 3 | 7.45E-05 |
| 1.75 | 1.5 | 0.006646 | 0.054812 | 0.000876 | 0.000873 | 8.38E-05 |

| vsup (ml) | ALTEZZA START (mm) | RAGGIO DIMPLE (mm) | ALTEZZA 0(mm) | RAGGIO CURV (mm) |
|-----------|--------------------|--------------------|---------------|------------------|
| 1.02E-09 | 8.85E-05 | 1.22E-04 | 4.26E-08 | 1.01E-03 |
| 1.29E-09 | 8.51E-05 | 1.32E-04 | 4.60E-08 | 1.09E-03 |
| 1.60E-09 | 8.22E-05 | 1.41E-04 | 4.95E-08 | 1.17E-03 |
| 1.95E-09 | 7.95E-05 | 1.51E-04 | 5.29E-08 | 1.25E-03 |
| 2.35E-09 | 7.70E-05 | 1.61E-04 | 5.63E-08 | 1.33E-03 |
| 2.81E-09 | 7.48E-05 | 1.71E-04 | 5.98E-08 | 1.42E-03 |

| N COALESCENZE | TEMPO TOTALE (s) | TEMPI COAL (s) | | | | | | | |
|---------------|------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|---|--|
| 6 | 7.795 | 5.793 | 1.171 | 0.632 | 0.166 | 0.028 | 0.005 | 0 | |
| 6 | 8.003 | 5.845 | 1.22 | 0.699 | 0.199 | 0.034 | 0.006 | 0 | |
| 6 | 8.203 | 5.894 | 1.266 | 0.76 | 0.235 | 0.041 | 0.007 | 0 | |
| 6 | 8.393 | 5.939 | 1.308 | 0.817 | 0.272 | 0.049 | 0.008 | 0 | |
| 6 | 8.576 | 5.985 | 1.347 | 0.868 | 0.31 | 0.057 | 0.009 | 0 | |
| 6 | 8.752 | 6.026 | 1.384 | 0.915 | 0.349 | 0.067 | 0.011 | 0 | |

Il file RIS.xls contenente i risultati riporta:

- Oh: il numero di Ohnesorge della goccia madre
- A: la costante di Hamaker
- Eo: il numero di Eotvos della goccia madre
- a: raggio equatoriale della goccia madre deformata,
- b: raggio polare della goccia madre deformata
- RAGGIO DI DEFORMAZIONE : metà della distanza tra due punti di inflessione (capitolo 1)
- Vsup: il volume della goccia madre al disopra della linea di inflessione
- ALTEZZA START: l'altezza d'arresto della goccia madre.
- RAGGIO DEL DIMPLE: raggio di estensione del dimple
- ALTEZZA 0: la distanza a cui si forma il dimple
- RAGGIO DI CURV: il raggio di curvatura del dimple
- N COALESCENZE: il numero di coalescenze calcolato
- TEMPO TOTALE: il tempo di coalescenza totale
- TEMPO COAL: il tempo di coalescenza di ogni stadio.

4.8.1 Confronto dei tempi di coalescenza totali calcolati con i dati sperimentali

Si confrontino ora i tempi di coalescenza calcolati con il modello per le coalescenze consecutive con i dati sperimentali. In tabella 13 sono riportate le caratteristiche fisiche dei sistemi utilizzati negli esperimenti di Davis et al. 1971 utilizzati per il confronto

| System | Water (n= 1.333) | | Organic Phase | | | |
|------------------------------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------|---------------------------|
| | ρ g/cm ³ | μ cP | ρ g/cm ³ | μ cP | n | σ g/s ² |
| Diethyl carbonate-water | 0.9995 | 1.06 | 0.9756 | 0.821 | 1.3845 | 13.1 |
| Methyl isobutyl ketone-water | 0.9949 | 1.25 | 0.8114 | 0.623 | 1.3939 | 12.8 |
| Cyclohexanone-water | 0.9984 | 1.35 | 0.9512 | 2.28 | 1.451 | 4 |
| Amyl alcohol- water | 0.9922 | 1.15 | 0.8254 | 4.21 | 1.41 | 4.88 |
| Anisole-water | 0.9982 | 1.00 | 0.9941 | 1.09 | 1.5174 | 16.1 |
| Kerosene-water | 0.9982 | 1.01 | 0.7880 | 1.93 | 1.40 | 52.5 |

Tabella 13: dati chimico fisici delle fasi (Davis et al.1971)

Ai dati riportati in tabella si aggiungano i dati necessari al calcolo della costante di Hamaker secondo la teoria Lifshitz (tabella 14)

Tabella 14: dati chimico fisici dei sistemi www.organicdivision.org/orig/organic_solvents.html
http://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/dielectric_chart%5B1%5D.pdf

| fasi | costante dielettrica | vz |
|------------------------------|----------------------|----------|
| water-diethyl carbonate | 3.1 | 2.90E-15 |
| water-methyl isobutil ketone | 13.1 | 2.90E-15 |
| water-cyclohexanone | 18.2 | 2.90E-15 |
| water-amylalcohol | 35.5 | 2.90E-15 |
| water-anisole | 4.3 | 2.90E-15 |
| water-kerosene | 1.8 | 2.90E-15 |

La tabella 15 riporta il confronto tra i tempi calcolati e quelli sperimentali ci sono anche il tempo medio, massimo, minimo e il numero di stadi di coalescenze che competono ad un determinato sistema binario: si nota una discreta variabilità dei dati e qualche comportamento anomalo. In linea con le osservazioni fatte nei capitoli precedenti, l'aumento delle dimensioni delle gocce porta ad un

aumento del tempo di coalescenza totale, questo comportamento non sembra avere riscontri in alcuni dati sperimentali, le possibili cause di questa discordanza sono legate alla difficoltà di controllo delle variabili di processo, ad esempio le condizioni di moto della fase continua, la modalità di inserimento della goccia, la pulizia degli strumenti utilizzati (la presenza anche in piccole concentrazioni di surfattanti allunga i tempi di coalescenza). Lo stesso calcolo dei tempi di coalescenza diventa difficoltoso.

La determinazione della distanza di arresto è calcolabile matematicamente ma la sua identificazione sperimentale è molto difficoltosa. La figura 72 mostra l'andamento della distanza delle gocce in funzione del tempo. Come già detto nel capitolo 4, la goccia in prossimità del dimple assume velocità bassissime, la determinazione del momento di arresto della goccia è difficoltoso questo comporta per molti dati sperimentali una sovrastima (l'errore che si commette è quello di confondere il tempo di avvicinamento con il tempo di coalescenza), e per altri una sottostima (si pensa la goccia ancora in avvicinamento quando in realtà non lo è)

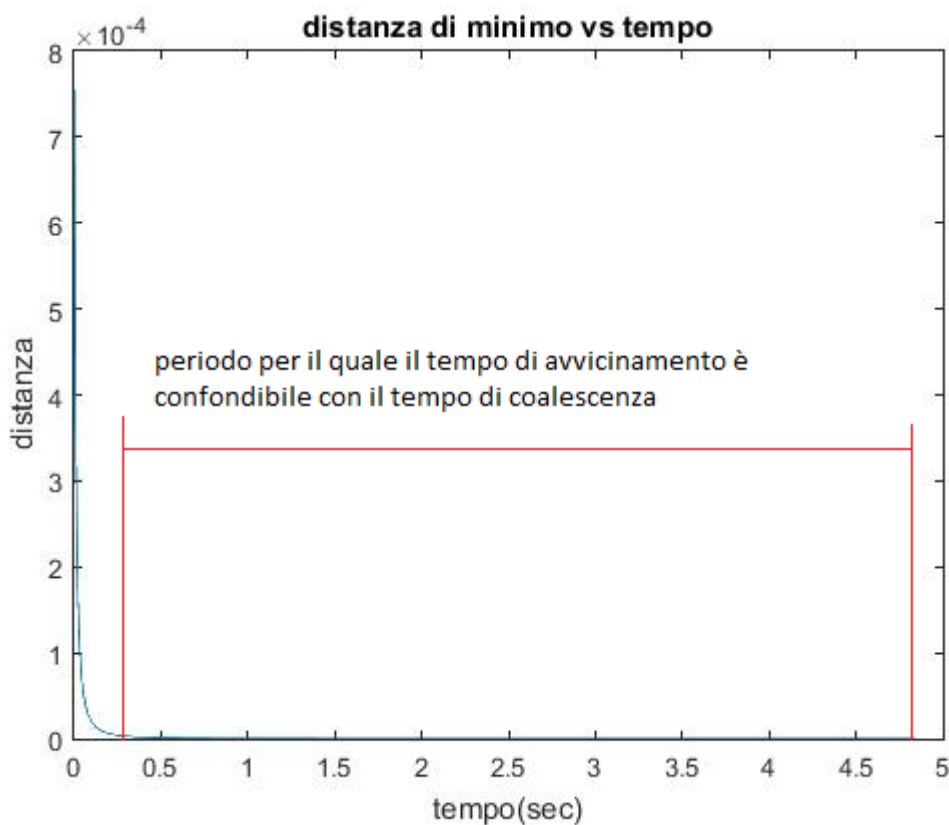


Figura 72: andamento della distanza nella regione della macro-coalescenza

In tabella 15 si è utilizzata come distanza di partenza per tutte le gocce la distanza di formazione del dimple, questa analisi porterà alla definizione di un tempo di coalescenza che è lo sottostima di quello reale. Il colore verde corrisponde ad un valore in accordo con i dati sperimentali. Il caso 31 è

in completa discordanza con i dati il motivo risiede nel calcolo degli stadi che in questo caso è risultato 1 contro i circa 6 del dato sperimentale.

Tabella 15: risultati sperimentali (Davis et al. 1971)

| | <i>fasi</i> | <i>volume (ml)</i> | <i>R (m)</i> | <i>tcoal min</i> | <i>tcoalMax</i> | <i>coal stage exp</i> | <i>tcoal mean</i> | <i>coal stage calc</i> | <i>Tcoal calcolato</i> |
|----|------------------------------|------------------------|--------------|----------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1 | water-diethyl carbonate | 0.089 | 0.0028 | 2.38 | 6.72 | 4--7 | 4.55 | 8 | 4.182 |
| 2 | water-diethyl carbonate | 0.049 | 0.0023 | 5.35 | 12.04 | 4--7 | 8.7 | 7 | 3.664 |
| 3 | water-diethyl carbonate | 0.204 | 0.0037 | 6.6 | 15.42 | 4--7 | 11.01 | 8 | 4.986 |
| 4 | water-diethyl carbonate | 0.112 | 0.003 | 0.93 | 3.49 | 4--7 | 2.21 | 8 | 4.394 |
| 5 | water-diethyl carbonate | 0.107 | 0.0029 | 2.32 | 2.84 | 4--7 | 2.58 | 8 | 4.353 |
| 6 | water-diethyl carbonate | 0.09 | 0.0028 | 4.27 | 6.81 | 4--7 | 5.54 | 8 | 4.192 |
| 7 | water-diethyl carbonate | 0.094 | 0.0028 | 1.08 | 5.4 | 4--7 | 3.24 | 8 | 4.197 |
| 8 | water-diethyl carbonate | 0.203 | 0.0036 | 0.82 | 11.26 | 4--7 | 6.04 | 8 | 4.98 |
| 9 | water-diethyl carbonate | 0.275 | 0.004 | 1.21 | 9.87 | 4--7 | 5.54 | 8 | 5.306 |
| 10 | water-methyl isobutil ketone | 0.038 | 0.0021 | 1.03 | 2.73 | several | 1.88 | 1 | 0.382 |
| 11 | water-methyl isobutil ketone | 0.026 | 0.0018 | 1.29 | 4.05 | several | 2.67 | 1 | 0.342 |
| 12 | water-methyl isobutil ketone | 0.011 | 0.0014 | 2.45 | 6.01 | several | 4.23 | 7 | 0.645 |
| 13 | water-methyl isobutil ketone | 0.02 | 0.0017 | 1.95 | 6.43 | several | 4.19 | 7 | 0.753 |
| 14 | water-methyl isobutil ketone | 0.0043 | 0.001 | 1.55 | 4.39 | several | 2.97 | 6 | 0.503 |
| 15 | water-methyl isobutil ketone | 0.0052 | 0.0011 | 0.55 | 0.69 | several | 0.62 | 6 | 0.528 |
| 16 | water-methyl isobutil ketone | 0.021 | 0.0017 | 0.74 | 1.36 | several | 1.05 | 7 | 0.762 |
| 17 | water-methyl isobutil ketone | 0.09 | 0.0028 | 0.52 | 2.02 | several | 1.27 | 1 | 0.552 |
| 18 | water-cyclohexanone | 0.0306 | 0.0019 | 4.3 | 11.72 | 1--2 | 8.01 | 1 | 5.624 |
| 19 | water-cyclohexanone | 0.0952 | 0.0028 | 1.52 | 5.32 | 1--2 | 3.42 | 1 | 8.101 |
| 20 | water-cyclohexanone | 0.0152 | 0.0015 | 6.87 | 17.65 | 1--2 | 12.26 | 4 | 11.288 |
| 21 | water-cyclohexanone | 0.0111 | 0.0014 | 1.49 | 3.67 | 1 | 2.58 | 4 | 10.519 |

| | | | | | | | | | |
|----|-----------------------|--------|--------|-------|-------|------|-------|---|--------|
| 22 | water- amylalcohol | 0.023 | 0.0018 | 1.77 | 2.49 | 1 | 2.13 | 1 | 8.579 |
| 23 | water- amylalcohol | 0.0136 | 0.0015 | 1.06 | 1.3 | 1 | 1.18 | 1 | 6.942 |
| 24 | water- amylalcohol | 0.0105 | 0.0014 | 0.91 | 1.15 | 1 | 1.03 | 1 | 6.388 |
| 25 | water- amylalcohol | 0.0059 | 0.0011 | 0.85 | 0.97 | 1 | 0.91 | 1 | 5.501 |
| 26 | water-anisole | 0.441 | 0.0047 | | | 6--7 | 29.2 | 9 | 13.697 |
| 27 | water-anisole | 0.398 | 0.0046 | | | 6--7 | 20.47 | 8 | 13.389 |
| 28 | water-anisole | 0.5 | 0.0049 | 10.67 | 14.33 | 6--7 | 12.5 | 9 | 14.077 |
| 29 | water-anisole | 0.243 | 0.0039 | 9.62 | 15.12 | 6--7 | 12.37 | 8 | 11.954 |
| 30 | water-anisole | 0.4 | 0.0046 | 23.95 | 33.59 | 6--7 | 28.77 | 8 | 13.405 |
| 31 | water- kerosene | 0.336 | 0.0043 | 6.01 | 14.33 | 1--6 | 10.17 | 1 | 1.018 |
| 32 | water- kerosene | 0.12 | 0.0031 | 2.89 | 8.89 | 1--6 | 5.89 | 9 | 2.173 |
| 33 | water- kerosene | 0.0038 | 0.001 | 1.63 | 4.27 | 1--6 | 2.95 | 7 | 0.982 |

La tabella 16 mostra invece i tempi di coalescenza calcolati con il modello sviluppato: essendo la distanza $h_{0\text{multi}}$ (la distanza a cui si portano le gocce figlie dopo il pinch-off) solo una stima in eccesso, il tempo calcolato in questo caso sarà una sovrastima

Tabella 16: confronto dei tempi di coalescenza calcolati con i dati sperimentali

| | fasi | volume (ml) | R (m) | tcoal min | tcoal Max | coal stage exp | tcoal mean | coal stage calc | Tcoal calcolato |
|---|----------------------------|----------------|--------|--------------|--------------|-------------------|---------------|--------------------|--------------------|
| 1 | water-diethyl carbonate | 0.089 | 0.0028 | 2.38 | 6.72 | 4--7 | 4.55 | 8 | 11.417 |
| 2 | water-diethyl carbonate | 0.049 | 0.0023 | 5.35 | 12.04 | 4--7 | 8.7 | 7 | 10.351 |
| 3 | water-diethyl carbonate | 0.204 | 0.0037 | 6.6 | 15.42 | 4--7 | 11.01 | 8 | 12.98 |
| 4 | water-diethyl carbonate | 0.112 | 0.003 | 0.93 | 3.49 | 4--7 | 2.21 | 8 | 11.838 |
| 5 | water-diethyl carbonate | 0.107 | 0.0029 | 2.32 | 2.84 | 4--7 | 2.58 | 8 | 11.752 |
| 6 | water-diethyl carbonate | 0.09 | 0.0028 | 4.27 | 6.81 | 4--7 | 5.54 | 8 | 11.435 |
| 7 | water-diethyl carbonate | 0.094 | 0.0028 | 1.08 | 5.4 | 4--7 | 3.24 | 8 | 11.445 |
| 8 | water-diethyl carbonate | 0.203 | 0.0036 | 0.82 | 11.26 | 4--7 | 6.04 | 8 | 12.969 |
| 9 | water-diethyl carbonate | 0.275 | 0.004 | 1.21 | 9.87 | 4--7 | 5.54 | 8 | 13.579 |

| | | | | | | | | | |
|----|---------------------------------|--------|--------|-------|-------|---------|-------|---|--------|
| 10 | water-methyl isobutil ketone | 0.038 | 0.0021 | 1.03 | 2.73 | several | 1.88 | 1 | 0.382 |
| 11 | water-methyl isobutil ketone | 0.026 | 0.0018 | 1.29 | 4.05 | several | 2.67 | 1 | 0.342 |
| 12 | water-methyl isobutil ketone | 0.011 | 0.0014 | 2.45 | 6.01 | several | 4.23 | 7 | 2.424 |
| 13 | water-methyl isobutil ketone | 0.02 | 0.0017 | 1.95 | 6.43 | several | 4.19 | 7 | 2.7 |
| 14 | water-methyl isobutil ketone | 0.0043 | 0.001 | 1.55 | 4.39 | several | 2.97 | 6 | 2.024 |
| 15 | water-methyl isobutil ketone | 0.0052 | 0.0011 | 0.55 | 0.69 | several | 0.62 | 6 | 2.099 |
| 16 | water-methyl isobutil ketone | 0.021 | 0.0017 | 0.74 | 1.36 | several | 1.05 | 7 | 2.722 |
| 17 | water-methyl isobutil ketone | 0.09 | 0.0028 | 0.52 | 2.02 | several | 1.27 | 1 | 0.552 |
| 18 | water- cyclohexanone | 0.0306 | 0.0019 | 4.3 | 11.72 | 1--2 | 8.01 | 1 | 5.624 |
| 19 | water- cyclohexanone | 0.0952 | 0.0028 | 1.52 | 5.32 | 1--2 | 3.42 | 1 | 8.101 |
| 20 | water- cyclohexanone | 0.0152 | 0.0015 | 6.87 | 17.65 | 1--2 | 12.26 | 4 | 22.492 |
| 21 | water- cyclohexanone | 0.0111 | 0.0014 | 1.49 | 3.67 | 1 | 2.58 | 4 | 21.62 |
| 22 | water- amylalcohol | 0.023 | 0.0018 | 1.77 | 2.49 | 1 | 2.13 | 1 | 8.579 |
| 23 | water- amylalcohol | 0.0136 | 0.0015 | 1.06 | 1.3 | 1 | 1.18 | 1 | 6.942 |
| 24 | water- amylalcohol | 0.0105 | 0.0014 | 0.91 | 1.15 | 1 | 1.03 | 1 | 6.388 |
| 25 | water- amylalcohol | 0.0059 | 0.0011 | 0.85 | 0.97 | 1 | 0.91 | 1 | 5.501 |
| 26 | water-anisole | 0.441 | 0.0047 | | | 6--7 | 29.2 | 9 | 33.666 |
| 27 | water-anisole | 0.398 | 0.0046 | | | 6--7 | 20.47 | 8 | 33.094 |
| 28 | water-anisole | 0.5 | 0.0049 | 10.67 | 14.33 | 6--7 | 12.5 | 9 | 34.361 |
| 29 | water-anisole | 0.243 | 0.0039 | 9.62 | 15.12 | 6--7 | 12.37 | 8 | 30.428 |
| 30 | water-anisole | 0.4 | 0.0046 | 23.95 | 33.59 | 6--7 | 28.77 | 9 | 33.12 |
| 31 | water- kerosene | 0.336 | 0.0043 | 6.01 | 14.33 | 1--6 | 10.17 | 1 | 1.018 |
| 32 | water- kerosene | 0.12 | 0.0031 | 2.89 | 8.89 | 1--6 | 5.89 | 9 | 5.951 |
| 33 | water- kerosene | 0.0038 | 0.001 | 1.63 | 4.27 | 1--6 | 2.95 | 7 | 3.34 |

La tabella 17 mostra a l'andamento dei tempi (calcolate dal modello) in funzione del loro stadio, le ultime coalescenze sono rapidissime in confronto alle prime, la loro influenza sul tempo di coalescenza totale sarà minore, l'errore commesso nell'aggiungere o tralasciare uno stadio terminale di coalescenza sarà contenuto, al contrario l'errore commesso nel tralasciarne uno iniziale sarà elevato. I tempi di coalescenza delle gocce figlie di prima e seconda generazione sono maggiori di quello delle gocce madri nonostante il diametro dimezzato, questo comportamento è da imputarsi alla distanza alla quale si portano le gocce a seguito del pinch-off. Nel capitolo 4.6 si è visto come la distanza h_{0multi} sia maggiore di quella di formazione del dimple punto di partenza della goccia madre. Il numero di coalescenze calcolato è confrontabile per la quasi totalità dei casi, l'ampio range di variabilità del numero di coalescenze osservate (si vedano i casi da 1 ad 8 e da 31 a 33) porta a calcolare tempi di coalescenza anche molto diversi tra loro.

Tabella 17: tempi delle singole coalescenze

| #NOME? | volume (ml) | N | t1 (sec) | t2 (sec) | t3(sec) | t4(sec) | t5(sec) | t6(sec) | t7(sec) | t8(sec) | t9(sec) |
|--------|-------------|---|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1 | 0.089 | 8 | 1.65 | 3.07 | 2.54 | 2.06 | 1.42 | 0.55 | 0.11 | 0.02 | 0.00 |
| 2 | 0.049 | 7 | 1.53 | 2.92 | 2.40 | 1.91 | 1.16 | 0.37 | 0.06 | 0.00 | 0.00 |
| 3 | 0.204 | 8 | 1.85 | 3.28 | 2.75 | 2.25 | 1.72 | 0.88 | 0.22 | 0.04 | 0.00 |
| 4 | 0.112 | 8 | 1.70 | 3.13 | 2.60 | 2.11 | 1.51 | 0.64 | 0.13 | 0.02 | 0.00 |
| 5 | 0.107 | 8 | 1.69 | 3.11 | 2.59 | 2.10 | 1.49 | 0.62 | 0.13 | 0.02 | 0.00 |
| 6 | 0.09 | 8 | 1.65 | 3.07 | 2.55 | 2.06 | 1.42 | 0.56 | 0.11 | 0.02 | 0.00 |
| 7 | 0.094 | 8 | 1.66 | 3.07 | 2.55 | 2.06 | 1.42 | 0.56 | 0.11 | 0.02 | 0.00 |
| 8 | 0.203 | 8 | 1.85 | 3.28 | 2.75 | 2.25 | 1.71 | 0.88 | 0.22 | 0.04 | 0.00 |
| 9 | 0.275 | 8 | 1.93 | 3.36 | 2.83 | 2.32 | 1.81 | 1.01 | 0.28 | 0.05 | 0.00 |
| 10 | 0.038 | 1 | 0.38 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 11 | 0.026 | 1 | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 12 | 0.011 | 7 | 0.28 | 0.74 | 0.62 | 0.47 | 0.24 | 0.07 | 0.01 | 0.00 | 0.00 |
| 13 | 0.02 | 7 | 0.32 | 0.78 | 0.65 | 0.52 | 0.31 | 0.10 | 0.02 | 0.00 | 0.00 |
| 14 | 0.0043 | 6 | 0.23 | 0.68 | 0.56 | 0.38 | 0.15 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 15 | 0.0052 | 6 | 0.24 | 0.69 | 0.57 | 0.40 | 0.16 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 16 | 0.021 | 7 | 0.32 | 0.78 | 0.65 | 0.52 | 0.32 | 0.11 | 0.02 | 0.00 | 0.00 |
| 17 | 0.09 | 1 | 0.55 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 18 | 0.0306 | 1 | 5.62 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 19 | 0.0952 | 1 | 8.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 20 | 0.0152 | 4 | 4.85 | 7.26 | 5.79 | 4.59 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 21 | 0.0111 | 4 | 4.58 | 7.02 | 5.59 | 4.43 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 22 | 0.023 | 1 | 8.58 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 23 | 0.0136 | 1 | 6.94 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 24 | 0.0105 | 1 | 6.39 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 25 | 0.0059 | 1 | 5.50 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 26 | 0.441 | 9 | 5.63 | 9.27 | 7.44 | 5.88 | 3.82 | 1.34 | 0.24 | 0.04 | 0.01 |
| 27 | 0.398 | 8 | 5.56 | 9.18 | 7.36 | 5.80 | 3.70 | 1.25 | 0.22 | 0.03 | 0.00 |
| 28 | 0.5 | 9 | 5.71 | 9.38 | 7.55 | 5.97 | 3.98 | 1.46 | 0.27 | 0.04 | 0.01 |
| 29 | 0.243 | 8 | 5.23 | 8.74 | 6.97 | 5.40 | 3.06 | 0.87 | 0.14 | 0.02 | 0.00 |
| 30 | 0.4 | 8 | 5.56 | 9.18 | 7.36 | 5.80 | 3.70 | 1.25 | 0.22 | 0.03 | 0.00 |
| 31 | 0.336 | 1 | 1.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

| | | | | | | | | | | | |
|----|--------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 32 | 0.12 | 9 | 0.79 | 1.45 | 1.24 | 1.03 | 0.81 | 0.47 | 0.14 | 0.02 | 0.01 |
| 33 | 0.0038 | 7 | 0.47 | 1.10 | 0.90 | 0.60 | 0.22 | 0.04 | 0.01 | 0.00 | 0.00 |

La tabella 18 confronta i dati sperimentali con i tempi di coalescenza calcolati con numero di stage pari a quelli osservato sperimentalmente (il verde evidenzia i risultati in pieno accordo con i dati sperimentale il blu solo parziale). I tempi calcolati per le coalescenze singole approssimano bene i dati sperimentali, confermando l'ipotesi di altezza di arresto coincidente con quella di formazione del dimple, questa osservazione, unita al buon riscontro con i dati per i tempi di coalescenza totale, conferma il modello e la descrizione fatta degli andamenti prima e dopo della formazione del dimple (equazione 4-22).

Tabella 18: tempi di coalescenza totali calcolati con numero di coalescenze pari a quelle sperimentali

| ## | fasi | volume (ml) | coal stage exp | Ncoal | tcoal min | tcoalMax | Tcalc |
|----|------------------------------|-------------|----------------|-------|-----------|----------|--------|
| 1 | water-diethyl carbonate | 0.089 | 4--7 | 4 | 2.38 | 6.72 | 9.323 |
| 2 | water-diethyl carbonate | 0.049 | 4--7 | 4 | 5.35 | 12.04 | 9.921 |
| 3 | water-diethyl carbonate | 0.204 | 4--7 | 5 | 6.6 | 15.42 | 11.844 |
| 4 | water-diethyl carbonate | 0.112 | 4--7 | 4 | 0.93 | 3.49 | 9.542 |
| 5 | water-diethyl carbonate | 0.107 | 4--7 | 4 | 2.32 | 2.84 | 9.498 |
| 6 | water-diethyl carbonate | 0.09 | 4--7 | 4 | 4.27 | 6.81 | 9.333 |
| 7 | water-diethyl carbonate | 0.094 | 4--7 | 4 | 1.08 | 5.4 | 9.339 |
| 8 | water-diethyl carbonate | 0.203 | 4--7 | 4 | 0.82 | 11.26 | 10.122 |
| 9 | water-diethyl carbonate | 0.275 | 4--7 | 4 | 1.21 | 9.87 | 10.435 |
| 10 | water-methyl isobutil ketone | 0.038 | several | 4 | 1.03 | 2.73 | 2.458 |
| 11 | water-methyl isobutil ketone | 0.026 | several | 5 | 1.29 | 4.05 | 2.684 |
| 12 | water-methyl isobutil ketone | 0.011 | several | 5 | 2.45 | 6.01 | 2.346 |
| 13 | water-methyl isobutil ketone | 0.02 | several | 5 | 1.95 | 6.43 | 2.578 |
| 14 | water-methyl isobutil ketone | 0.0043 | several | 5 | 1.55 | 4.39 | 1.993 |
| 15 | water-methyl isobutil ketone | 0.0052 | several | 3 | 0.55 | 0.69 | 1.503 |
| 16 | water-methyl isobutil ketone | 0.021 | several | 3 | 0.74 | 1.36 | 1.754 |
| 17 | water-methyl isobutil ketone | 0.09 | several | 3 | 0.52 | 2.02 | 2.204 |
| 18 | water-cyclohexanone | 0.0306 | 1--2 | 1 | 4.3 | 11.72 | 5.624 |
| 19 | water-cyclohexanone | 0.0952 | 1--2 | 1 | 1.52 | 5.32 | 8.101 |
| 20 | water-cyclohexanone | 0.0152 | 1--2 | 2 | 6.87 | 17.65 | 12.112 |
| 21 | water-cyclohexanone | 0.0111 | 1-2 | 1 | 1.49 | 3.67 | 4.582 |
| 22 | water-amylalcohol | 0.023 | 1 | 1 | 1.77 | 2.49 | 8.579 |
| 23 | water-amylalcohol | 0.0136 | 1 | 1 | 1.06 | 1.3 | 6.942 |
| 24 | water-amylalcohol | 0.0105 | 1 | 1 | 0.91 | 1.15 | 6.388 |
| 25 | water-amylalcohol | 0.0059 | 1 | 1 | 0.85 | 0.97 | 5.501 |
| 26 | water-anisole | 0.441 | 6--7 | 4 | | | 28.214 |
| 27 | water-anisole | 0.398 | 6--7 | 4 | | | 27.895 |
| 28 | water-anisole | 0.5 | 6--7 | 6 | 10.67 | 14.33 | 34.044 |

| | | | | | | | |
|----|----------------|--------|------|---|-------|-------|--------|
| 29 | water-anisole | 0.243 | 6--7 | 6 | 9.62 | 15.12 | 30.269 |
| 30 | water-anisole | 0.4 | 6--7 | 6 | 23.95 | 33.59 | 32.868 |
| 31 | water-kerosene | 0.336 | 1--6 | 3 | 6.01 | 14.33 | 3.949 |
| 32 | water-kerosene | 0.12 | 1--6 | 3 | 2.89 | 8.89 | 3.475 |
| 33 | water-kerosene | 0.0038 | 1--6 | 3 | 1.63 | 4.27 | 2.465 |

Conclusioni

Il modello sviluppato in questa tesi si propone come ulteriore avanzamento del modello Bozzano-Dente [5]. L'attenzione è stata in particolare devoluta alla caratterizzazione delle micro-deformazioni dell'interfaccia durante il processo di avvicinamento della goccia alla fase madre (formazione del cosiddetto dimple). Ciò ha consentito una miglior valutazione dei tempi di coalescenza e il confronto con dati sperimentali di varia natura è soddisfacente. La trattazione delle forze di Van der Waals, pur mantenendo la stessa espressione, ha trovato conferma nel calcolo numerico "rigoroso".

La definizione in maniera univoca della distanza di arresto unita allo studio della formazione del dimple ha portato a rivedere l'idea di drenaggio della fase interposta. In questa tesi si è dimostrato che l'idea di goccia in avvicinamento in moto solidale non è verificata. Arrivata nelle vicinanze della fase madre, la goccia, invece di proseguire il suo moto di insieme, deforma l'interfaccia, formando un dimple sempre più pronunciato fino all'adesione dei due punti di minimo.

Questa conclusione è supportata dal calcolo del volume interposto tra le gocce nel dimple, il suo andamento monotono crescente concorda con le conclusioni.

Il fenomeno di coalescenza è stato approfonditamente studiato e analizzato.

Un'ulteriore sviluppo del modello potrebbe consistere in una migliore caratterizzazione della altezza di arresto delle gocce figlie formatesi a seguito della parziale coalescenza, unita allo studio delle dinamiche del pinch-off.

Bibliografia

- [1] Society of chemical industry London, The ague ISEC 71 "PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION CONFERENCE The ague 19-23 april"
- [2] Francoise Blanchette & Terry P. Bigioni "Dynamics of drop coalescence at fluid interface "
- [3] Stephan Popinet & Sthephan Zaleski " A front-Tracking algorithm for accurate representation of surface tension"
- [4] Xiapeng Chen, Shreyas Mandre, James J. Feng "Partial coalescence between a drop and liquid-liquid interface"
- [5] Giulia Bozzano, Mario Dente "Modelling the drop coalescence at the interface of two liquids"
- [6] E. Klaseboer, J. Ph. Chavellier, C. Gourdoun and O. Masbernat "Film Drainage between Colliding at Constant Approach Velocity: Experiment and Modeling".
- [7] Donghao Chen Bingyn Pu "Studies on the Binary Coalescence Model"
- [8] Derek Y. C. Chan, Evert Klaseboer and rogerio Manica "Film drainage and coalescence between deformable drops and bubbles"
- [9] Enciclopedia Treccani
- [10] Giuseppe Nano dispense del corso "tecnologie di presidio per i processi industriali"
- [11] E. Funaioli, A. Maggiore, U. Meneghetti, *Lezioni di Meccanica Applicata alle Macchine - Prima Parte: Fondamenti di Meccanica delle Macchine*, Patron, Bologna, 2005.
- [12] A. Z. Szeri, *Fluid Film Lubrication: Theory and Design*, Cambridge University Press, 2005
- [13] [ww2.unime.it/ingegneria/new/.../LEGAME%20CHIMICO%20\(4\).pdf](http://ww2.unime.it/ingegneria/new/.../LEGAME%20CHIMICO%20(4).pdf)
- [14] F. London 1936 (Paris) "THE GENERAL THEORY OF MOLECULAR FORCE"
- [15] Prof. Renato Rota "Appunti delle Lezioni di Termodinamica per l'ingegneria chimica, Modulo 2 Teoria delle soluzioni Regolari"
- [16] H.C. HAMAKER "THE LONDON-VAN DER WAALS ATTRACTION BETWEEN SPHERICAL PARTICLES"
- [17] Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces* 1992, 2nd ed., Academic Press, Chapters 10 (pp.152-168) & 11 (pp. 176- 192)
- [18] CALCOLO NUMERICO APPLICATO "Pitagora Editrice Davide Manca"
- [19] APPUNTI DI PRINCIPI DI INEGNRIA CHIMICA Giulia Bozzano-Mario Dente

[19] MECCANICA DEI FLUIDI CON PRINCIPI DI INGEGNERIA CHIMICA Professor Mario Dente, Professoressa Giulia Bozzano

[20] Jeffreys, G.V. and Davies, G.A., Coalescence of Liquid Droplets and Liquid Dispersions, Hanson, C., Ed., in "Recent Advances in Liquid/Liquid Extraction", Pergamon Press (1971).

[21] Sinegribova, O.A., Andreev, A.Y., Voronin, O.V. and Dvoeglazov, K.N., The Influence of Silicic Acid on the Coalescence of Drops in the Extraction system TBP-HNO₃(HCl), Logsdail, D.H. and Slater, M.J., Eds., in "Solvent Extraction in the Process Industries", Vol. 3, Elsevier, London, UK (1993).

[22] F.Gaitzsch, A Galber, M.Kraume "Analysis of dropletexpulsion in stagnant single-inoilin-water double emulsion globules" Chemical Engineering Science

[23] H. Aryafar and H. P. Kavehpour Department of Mechanical and Aerospace Engineering, university of California, Los Angeles, Los Angeles, California 90095

5 Appendice (Listati Matlab®)

5.1 Listati del capitolo 1

Si riporta il programma per la risoluzione dell'equazione differenziale che descrive la deformazione dell'interfaccia e la formazione del dimple.

```
clc
clear all
close all
global delta N x
h0=10;%distanza iniziale delle gocce
N=140; %numero di nodi per la discretizzazione
xfin=15;%lunghezza di r
delta=xfin/N;%distanza tra i nodi
x=linspace(delta,xfin,N);%creo il vettore r
y0=h0+x.^2;%distribuzione iniziale dei punti CC
tspan = 0:0.5:45;%vettore a cui voglio conoscere la funzione
tic %controllo il tempo necessario all'integrazione
[t,y] = ode15s('sisdiag2',tspan,y0);%risolvo il sistema con ode 15s per problemi
stiff
save dimpledata3 %salvo i risultati
toc
```

```
function f=sisdiag2(t,y)
global delta N x
f= zeros(N,1);%inizializzo i vettori
yp=zeros(1,N);
ypp=zeros(1,N);
yppp=zeros(1,N);
ypppp=zeros(1,N);
ii=1;
    yp(1)=0;%condizione di simmetria
    ypp(1)=(y(2)-y(1))/(delta^2);
    yppp(1)=(y(3)-3*y(2)+2*y(1))/(delta^3);
    ypppp(1)=(y(4)-4*y(3)+6*y(2)-3*y(1))/(delta^4);
    f(1)=1/24/x(1)*(3*y(1)^2*yp(1)*(1/x(1)*yp(1)-ypp(1)-x(1)*yppp(1))+...
        y(1)^3*(-1/x(1)^2*yp(1)+1/x(1)*ypp(1)-2*yppp(1)+x(1)*ypppp(1));
    for ii=2:N-3
        yp(ii)=(y(ii+1)-y(ii))/delta;
        ypp(ii)=(y(ii+1)-2*y(ii)+y(ii-1))/(delta^2);
        yppp(ii)=(y(ii+2)-3*y(ii+1)+3*y(ii)-y(ii-1))/(delta^3);
        ypppp(ii)=(y(ii+3)-4*y(ii+2)+6*y(ii+1)-4*y(ii)+y(ii-1))/(delta^4);
        f(ii)=1/24/x(ii)*(3*y(ii)^2*yp(ii)*(1/x(ii)*yp(ii)-ypp(ii)-x(ii)...
            *yppp(ii)+y(ii)^3*(-1/x(ii)^2*yp(ii)+1/x(ii)*ypp(ii)-
            2*yppp(ii)+x(ii)*ypppp(ii)));
    end
    f(N-2)=-1;
    f(N-1)=-1;
    f(N)=-1;
```

end

Si riporta il programma per il calcolo del volume racchiuso nel dimple

```
%calcolo del volume racchiuso nel dimple in funzione del tempo
clc
clear all
close all
load dimpleddata3 %carico i file che contiene i dati delle geometrie
%-----dimensionalizzo i dati-----
V=1e-7;%velocità approccio(m/s)
sig=45e-3;%tensione superficiale(N/m)
vis=0.01;%viscosità(Pa*s)
R=0.2*1e-3;%raggio goccia(m)
Ca=vis*V/sig;%numero di capillarità
r_R=x*(Ca^(1/4));%distanza adimensionale
r=r_R*R;%distanza dimensionale
tt=Ca^(-1/2)*R*vis/sig*t;%tempo dimensionale(s)
h_R=y*sqrt(Ca);%distanza_raggio (-)
h=h_R*R;%distanza gocce(m)
deltar=r(20)-r(19);
ddr=r(1:end-3);
dr=r(1:end-2);
%calcolo il volume del dimple
for ee=1:length(t)
pos=find(h(ee,:)==min(h(ee,:)));%trovo la posizione di minimo
funV = @(xx) pi*(spline(r,h(ee,:),xx)).^2;%indico la funzione classica
integrazione di volume per solidi di rotazione
qV=integral(funV,r(1),r(pos)); %calcolo l'integrale con la funzione integral
VVV(ee)=qV;
end
%plotto gli andamenti del volume ed dell'aumento di superficie in funzione del
tempo
plot(t,VVV)
```

5.2 Listati capitolo 2

5.2.1 Calcolo della costante di Hamaker (codice Matlab)

Segue il listato Matlab® per il calcolo della costante di Hamaker.

```
function A = calcKhamaker(T,Vz,diel,indrif)% indico le variabili di INput
K=1.3807e-23;%costante di Boltzmann
h=6.626e-34;%costante di plank
A=3/4*K*T*(diel(1)-diel(2))/(diel(1)+diel(2))*(diel(3)-
diel(2))/(diel(3)+diel(2))...
+3*h*Vz/8/sqrt(2)*(indrif(1)^2-indrif(2)^2)*(indrif(3)^2-
indrif(2)^2)/(sqrt(indrif(1)^2+indrif(2)^2)...
*sqrt(indrif(3)^2+indrif(2)^2)*(sqrt(indrif(1)^2+indrif(2)^2)+sqrt(indrif(3)^2+i
ndrif(2)^2));
end
```

5.2.2 Calcolo delle forze di Van der Waals agenti sulle gocce in maniera rigorosa

```
clc
clear all
close all
load dimpledata3
V=1e-7;%velocità approccio(m/s)
sig=45e-3;%tensione superficiale(N/m)
vis=0.01;%viscosita(Pa*s)
R=0.2*1e-3;%raggio goccia(m)
R2=1.5e-3;%raggio goccia esterna(m);
g=9.81;%[m/s2]acc gravità
densgoccia=998;%densità goccia (kg/m3)
densres=828;% densità della fase dispersa
T=298;% temperatura
Vz=3e15;%absorbition frequency
diel=[2.05 80 2.05]; %costanete dielettrica
indrif=[1.46 1.33 1.46];% indice rifrazione
A=calcKhamaker(T,Vz,diel,indrif);%calcolo la costante di Hamaker

% adimensionalizzo i dati in modo da poterliutilizzare nella matrice energetica
Ca=vis*V/sig;%numero di capillarità
r_R=x*(Ca^(1/4));%distanza adimensionale
r=r_R;%distanza dimensionale
```

```

tt=Ca^(-1/2)*R*vis/sig*t;%tempo dimensionale(s)
h_R=y*sqrt(Ca);%distanza_raggio (-)
h=h_R;%distanza gocce(m)
deltar=r(20)-r(19);%distanza tra i nodi

%-----aggiungo alla matrice la parte di sfera che manca--
i=0;%inizializzo le variabili per il ciclo
jj=0;%inizializzo le variabili per il ciclo
jjj=0;%inizializzo le variabili per il ciclo
Nzeta=150;%numero nodi in direzione z
dz=deltar/5;%la distanza tra i nodi in z
RR=0:dz:r(end);%creo un vettore equispaziato
aa=length(RR);%dimensioni di RR
indicatore=11:2:91;%tempi a cui voglio conoscere il valore dell'integrale
wsup2=zeros(1,aa);%inizializzo le variabili per il ciclo
wsupmem=zeros(length(indicatore),aa);%inizializzo le variabili per il ciclo
Hmem=zeros(length(indicatore),aa);%inizializzo le variabili per il ciclo
indicatore(1)=1;%tempi a cui voglio conoscere il valore dell'integrale
for ttt=1:length(indicatore) %ciclo per il calcolo a tempi diversi
    HH=spline(r,h(indicatore(ttt),:),RR);%utilizzo le spline come metodo interpolazione
    Hmem(ttt,:)=HH;%salvo la variabile
    tic;%controllo il tempo di calcolo numerico
    i=1;
    fun = @(teta,xx,z) 2.*xx.*z./((HH(i)/2+spline(r,h(ttt,:),xx)/2+z).^2....
        +((RR(i)-xx.*cos(teta)).^2)+((xx.*sin(teta)).^2)).^3;%integrale da
risolvere
    q = integral3(fun,0,pi,0,RR(end),0,600*dz);%risolvo l'integrale
    wsup2(i)=q*dz*dz/4;%salvo il valore
    parfor i=2:aa %ciclo dedicato all'integrale per r
        fun = @(teta,xx,z)
2.*xx.*z./((HH(i)/2+spline(r,h(ttt,:),xx)/2+z).^2....
        +((RR(i)-xx.*cos(teta)).^2)+((xx.*sin(teta)).^2)).^3;%integrale
da risolvere
        q = integral3(fun,0,pi,0,RR(end),0,300*dz);%risolvo l'integrale
        wsup2(i)=q*( (RR(i)+dz/2)^2-(RR(i)-dz/2)^2);%salvo il valore
    end
    wsupmem(ttt,:)=wsup2;%salvo il valore
    toc
end
wsupmem=wsupmem*pi*A;
save wsupmem5 wsupmem RR Hmem %salvo i risultati in un file

```

5.2.3 Funzioni dedicate al calcolo delle geometrie semplificate del dimple.

Le funzioni che seguono servono a calcolare:

- distanza adimensionale a cui si forma il dimple
- il raggio di curvatura adimensionale nel punto di minimo del dimple
- il raggio di estensione adimensionale del dimple

```

function Rcurvad = calcrcurvad(sig,vis)
load dimpledata3
V=1e-7;%velocità approccio(m/s)

%----calcolo numeri adimensionali----

Ca=vis*V/sig;%numero di capillarità
r_R=x*(Ca^(1/4));%distanza adimensionale
r=r_R;%distanza adimensionale
tt=Ca^(-1/2)*vis/sig*t;%tempo dimensionale(s)
h_R=y*sqrt(Ca);%distanza_raggio (-)
h=h_R;%distanza gocce adim
deltar=r(20)-r(19);

%----calcolo raggio di curvatura dimple----
for u=2:length(h_R(1,:))-2
    dh(:,u)=(h(:,u+1)-h(:,u))/deltar;%derivata prima
    ddh(:,u-1)=(h(:,u+1)-2*h(:,u)+h(:,u-1))/deltar^2;%derivata seconda
end
matcurv=1./ddh;
for u=1:length(tt)
    zero_h(u)=min(h(u,:));
    x_dimple(u)=find(h(u,)==zero_h(u));%localizzo il punto di minimo di h
    posdimple(u)=r(x_dimple(u));
    R_dimple(u)=matcurv(u,x_dimple(u)).*(1+dh(u,x_dimple(u))^2)^(3/2);
end
%----calcolo il raggio di curvatura del dimple----

meanR_dimple=R_dimple;%(tmean:end);%raggi del dimple adimensionale
Rcurvad=mean(meanR_dimple);%raggio medio del dimple
end

```

```

function Rtoroad = calcRtoroad (sig,vis,dist)
load dimpledata3
V=1e-7;%velocità approccio(m/s)

%----calcolo numeri adimensionali----
Ca=vis*V/sig;%numero di capillarità
r_R=x*(Ca^(1/4));%distanza adimensionale
r=r_R;%distanza adimensionale
tt=Ca^(-1/2)*vis/sig*t;%tempo dimensionale(s)
h_R=y*sqrt(Ca);%distanza_raggio (-)
h=h_R;%distanza gocce adim
deltar=r(20)-r(19);

%----calcolo raggio di curvatura dimple----
for u=2:length(h_R(1,:))-2
    dh(:,u)=(h(:,u+1)-h(:,u))/deltar;%derivata prima
    ddh(:,u-1)=(h(:,u+1)-2*h(:,u)+h(:,u-1))/deltar^2;%derivata seconda
end
matcurv=1./ddh;
for u=1:length(tt)
    zero_h(u)=min(h(u,:));

```



```

    x_dimple(u)=find(h(u,')==zero_h(u));%localizzo il punto di minimo di h
    posdimple(u)=r(x_dimple(u));
    R_dimple(u)=matcurv(u,x_dimple(u)).*(1+dh(u,x_dimple(u))^2)^(3/2);
end
%----calcolo la posizione del dimple (Rtoro)----
tind=find(x_dimple~=1); %cerco quando si forma il dimple adimensionale
posmin=tind(1);
altezzaa0=h(posmin,1);
pos_dimplenew=posdimple(posmin:end);
zero_hnew=zero_h(posmin:end);
%----cerco la posizione del dimple al di fuori dei limiti del modello----
if dist<=altezzaa0 && dist>=zero_hnew(end)
    Rtoroad=interp1(zero_hnew,pos_dimplenew,dist);
end
if dist>=altezzaa0
    Rtoroad=0;
end
if dist<=zero_hnew(end)
    p= polyfit(zero_hnew(end-30:end),pos_dimplenew(end-30:end),1);
    Rtoroad=p(1)*dist+p(2);
end
end
end

```

```

function altezza0ad = calcaltezzaad(sig,vis)
load dimpledadata3
V=1e-7;%velocità approccio(m/s)

%-----calcolo numeri adimensionali-----

Ca=vis*V/sig;%numero di capillarità
r_R=x*(Ca^(1/4));%distanza adimensionale
r=r_R;%distanza adimensionale
tt=Ca^(-1/2)*vis/sig*t;%tempo dimensionale(s)
h_R=y*sqrt(Ca);%distanza raggio (-)
h=h_R;%distanza gocce adim
deltar=r(20)-r(19);

%-----calcolo raggio di curvatura dimple-----
for u=2:length(h_R(1,:))-2
    dh(:,u)=(h(:,u+1)-h(:,u))/deltar;%derivata prima
    ddh(:,u-1)=(h(:,u+1)-2*h(:,u)+h(:,u-1))/deltar^2;%derivata seconda
end
matcurv=1./ddh;
for u=1:length(tt)
    zero_h(u)=min(h(u,:));
    x_dimple(u)=find(h(u,')==zero_h(u));%localizzo il punto di minimo di h
    posdimple(u)=r(x_dimple(u));
    R_dimple(u)=matcurv(u,x_dimple(u)).*(1+dh(u,x_dimple(u))^2)^(3/2);
end
%-----cerco quando si forma il dimple adimensionale
tind=find(x_dimple~=1);
posmin=tind(1);
altezza0ad=zero_h(posmin);
end

```

5.2.4 Conferma validità del metodo di integrazione

```
%approccio hamaker (ipotesi di additività)

%%richiamo la i file con la struttura del dimple
clear all
close all
clc
load dimpledata3
V=1e-7;%velocità approccio(m/s)
sig=45e-3;%tensione superficiale(N/m)
vis=0.01;%viscosità(Pa*s)
R=0.2*1e-3;%raggio goccia(m)
R2=1.5e-3;%raggio goccia esterna(m);
g=9.81;%[m/s2]acc gravità
densgoccia=998;%densità goccia (kg/m3)
T=298;
Vz=3e15;
diel=[2.05 80 2.05];
indrif=[1.46 1.33 1.46];
A=calcKhamaker(T,Vz,diel,indrif);
%%dimensionalizzo i dati
Ca=vis*V/sig;%numero di capillarità
r_R=x*(Ca^(1/4));%distanza adimensionale
r=r_R;%distanza dimensionale
tt=Ca^(-1/2)*R*vis/sig*t;%tempo dimensionale(s)
h_R=y*sqrt(Ca);%distanza_raggio (-)
h=h_R;%distanza gocce(m)
deltar=r(20)-r(19);
%----inizializzo i dati goccia non deformata ----
a=size(h);
H=h;
wsup=0.;
wvol=0;
Nzeta=150;
dz=deltar/5 %analisi sensitività testata
teta=pi;
tesimo=1;
RR=r(1):dz:(r(end));
aa=length(RR);
HH=ones(1,aa)*H(tesimo,1);

i=1;
jj=0;
jjj=Nzeta;

    fun = @(teta,xx,z)
2.*xx./((HH(i)/2+spline(r,h(tesimo,:),xx)/2+z).^2+((RR(i)-
xx.*cos(teta)).^2)+((xx.*sin(teta)).^2)).^3;
    q = integral3(fun,0,pi,0,RR(end),0,(jjj+1)*dz)
Eanalitico= pi/6/(h(tesimo,1))^3
errore=(q-Eanalitico)/Eanalitico
```

5.3 Listati capitolo 3

Il seguente algoritmo calcola l'integrale numerico dell'equazione 3-30 e lo confronta con la soluzione approssimata.

```
clear all
close all
clc
for cont2=1:20
b=cont2/50;%valori di B
B(cont2)=b;%salvo i valori di B
  funint=@(u) ((u.^2+2.*u.*b).^2)./(u+b).*(1+u.^2).^3;%funzione da integrare
  q(cont2)=integral(funint,0,30);%calcolo l'integrale
for cont=1:100
  u=cont/10;%valori di U
  U(cont)=u;%salvo i valori di U
  fun(cont,cont2)=((u.^2+2.*u.*b).^2)./(u+b).*(1+u.^2).^3;%calcolo... il
vaolre della funzione integranda
end
end
plot(U,fun)%plotto il valore della funzione integranda per deiversi valori di B
e U
figure(2)
plot(B,q,B,pi/4*B)%plotto il vaore dell'integairale per diversi valori d U
```

5.4 Listati capitolo 4

5.4.1 Funzioni dedicate al calcolo delle geometrie semplificate del dimple.

Le funzioni che seguono servono a calcolare:

- distanza a cui si forma il dimple
- il raggio di curvatura nel punto di minimo del dimple
- il raggio di estensione del dimple

```
function Rcurv = calcrurv(sig,vis,R)
global t x y
```

```

V=1e-7;%velocità approccio(m/s)

%----calcolo numeri adimensionali----

Ca=vis*V/sig;%numero di capillarità
r_R=x*(Ca^(1/4));%distanza adimensionale
r=r_R*R;%distanza dimensionale
tt=Ca^(-1/2)*R*vis/sig*t;%tempo dimensionale(s)
h_R=y*sqrt(Ca);%distanza_raggio (-)
h=h_R*R;%distanza gocce(m)
deltar=r(20)-r(19);

%----calcolo raggio di curvatura dimple----
for u=2:length(h_R(1,:))-2
    dh(:,u)=(h(:,u+1)-h(:,u))/deltar;%derivata prima
    ddh(:,u-1)=(h(:,u+1)-2*h(:,u)+h(:,u-1))/deltar^2;%derivata seconda
end
matcurv=1./ddh;
for u=1:length(tt)
    zero_h(u)=min(h(u,:));
    x_dimple(u)=find(h(u,)==zero_h(u));%localizzo il punto di minimo di h
    posdimple(u)=r(x_dimple(u));
    R_dimple(u)=matcurv(u,x_dimple(u)).*(1+dh(u,x_dimple(u))^2)^(3/2);
end
%----calcolo il raggio di curvatura del dimple----

meanR_dimple=R_dimple;%(tmean:end);%raggi del dimple adimensionale
Rcurv=mean(meanR_dimple);%raggio medio del dimple
end

```

```

function Rtoro = calcRtoro (sig,vis,R,dist)
global t x y
V=1e-7;%velocità approccio(m/s)

%----calcolo numeri adimensionali----
Ca=vis*V/sig;%numero di capillarità
r_R=x*(Ca^(1/4));%distanza adimensionale
r=r_R*R;%distanza dimensionale
tt=Ca^(-1/2)*R*vis/sig*t;%tempo dimensionale(s)
h_R=y*sqrt(Ca);%distanza_raggio (-)
h=h_R*R;%distanza gocce(m)
deltar=r(20)-r(19);

%----calcolo raggio di curvatura dimple----
for u=2:length(h_R(1,:))-2
    dh(:,u)=(h(:,u+1)-h(:,u))/deltar;%derivata prima
    ddh(:,u-1)=(h(:,u+1)-2*h(:,u)+h(:,u-1))/deltar^2;%derivata seconda
end
matcurv=1./ddh;
for u=1:length(tt)
    zero_h(u)=min(h(u,:));
    x_dimple(u)=find(h(u,)==zero_h(u));%localizzo il punto di minimo di h
    posdimple(u)=r(x_dimple(u));

```

```

R_dimple(u)=matcurv(u,x_dimple(u)).*(1+dh(u,x_dimple(u))^2)^(3/2);
end
%----calcolo la posizione del dimple (Rtoro)----
tind=find(x_dimple~=1); %cerco quando si forma il dimple adimensionale
posmin=tind(1);
altezza0=h(posmin,1);
pos_dimplenew=posdimple(posmin:end);
zero_hnew=zero_h(posmin:end);
%----cerco la posizione del dimle al di fuori dei limiti del modello----
if dist<=altezza0 && dist>=zero_hnew(end)
    Rtoro=interp1(zero_hnew,pos_dimplenew,dist);
end
if dist>=altezza0
    Rtoro=0;
end
if dist<=zero_hnew(end)
    p= polyfit(zero_hnew(end-300:end),pos_dimplenew(end-300:end),1);
    Rtoro=p(1)*dist+p(2);
end

end

```

```

function altezza0 = calcaltezza(sig,vis,R)
global t x y
V=1e-7;%velocità approccio(m/s)

%-----calcolo numeri adimensionali-----

Ca=vis*V/sig;%numero di capillarità
r_R=x*(Ca^(1/4));%distanza adimensionale
r=r_R*R;%distanza dimensionale
tt=Ca^(-1/2)*R*vis/sig*t;%tempo dimensionale(s)
h_R=y*sqrt(Ca);%distanza_raggio (-)
h=h_R*R;%distanza gocce(m)
deltar=r(20)-r(19);

%-----calcolo raggio di curvatura dimple-----
for u=2:length(h_R(1,:))-2
    dh(:,u)=(h(:,u+1)-h(:,u))/deltar;%derivata prima
    ddh(:,u-1)=(h(:,u+1)-2*h(:,u)+h(:,u-1))/deltar^2;%derivata seconda
end
matcurv=1./ddh;
for u=1:length(tt)
    zero_h(u)=min(h(u,:));
    x_dimple(u)=find(h(u,)==zero_h(u));%localizzo il punto di minimo di h
    posdimple(u)=r(x_dimple(u));
    R_dimple(u)=matcurv(u,x_dimple(u)).*(1+dh(u,x_dimple(u))^2)^(3/2);
end
%-----cerco quando si forma il dimple adimensionale
tind=find(x_dimple~=1);
posmin=tind(1);

```

```

altezza0=zero_h(posmin);
end

```

5.4.2 Funzione dedicata al calcolo del tempo di coalescenza

```

function
tcoalnum_tcoalBozzDen=calctcoal(R,R2,sig,vis,g,densgoccia,densres,T,Vz,diel,indr
if,fattgeom,maincont)
%-----dati-----
global delta t x y

%-----calcolo costante hamaker-----
A=calcKhamaker(T,Vz,diel,indrif);%costante di hamaker(1/j)

%-----definisco le geometria del sistema-----
if fattgeom==0
    Eo=(densgoccia-densres)*g*(2*R)^2/sig;%numero di eotvos o Bond
    x0=1;%valore primo tentativo
    z=fzero(@ (x) zerocoal(x,Eo),x0);%calcolo la deformazione della goccia
    a=R*z^(-1/3);%raggio maggiore
    b=R*z^(2/3);% raggio minore
    Rmax=a^2/b;
    Rgeom=2*Rmax*R2/(R2-Rmax);
elseif fattgeom==1
    Eo=(densgoccia-densres)*g*(2*R)^2/sig;%numero di eotvos o Bond
    x0=1;%valore primo tentativo
    z=fzero(@ (x) zerocoal(x,Eo),x0);%calcolo la deformazione della goccia
    a=R*z^(-1/3);%raggio maggiore
    b=R*z^(2/3);% raggio minore
    Rmax=a^2/b;
    Rgeom=2*Rmax;
elseif fattgeom==2
    Rgeom=2*R*R2/(R2+R);
end
%-----
%-----calcolo velocità terminale e altezza h_0dimple-----

h_0=calcaltezza(sig,vis,Rgeom);%distanza alla quale si inizia a formare il
dimple

%-----calcolo delle macro deformazioni-----

teta0=R/10;%valore primo tentativo
if R<36e-5
    teta0=R/1000;
end
Rtoro=fzero(@ (x) zeroRo(x,R,a,z,sig,densgoccia,densres,g),teta0);%raggio del toro
if Rtoro<0
    Rtoro=-Rtoro;
end
senotetagoccia=z^(4/3)/R*Rtoro/sqrt(1-(1-z^2)*(Rtoro/a)^2);
costetal=sqrt((1-(Rtoro/a)^2)/(1-(1-z^2)*(Rtoro/a)^2));
tetal=acos(costetal);%inclinazione del piano
if fattgeom==0

```

```

Vsup=pi/3*R^3*(2+sqrt(1-(Rtoro/a)^2)*(2+(Rtoro/a)^2));
costeta=cos(tetal);%nuovo valore del costeta calcolato
elseif fattgeom==1
    Vsup=pi/3*R^3*(2+sqrt(1-(Rtoro/a)^2)*(2+(Rtoro/a)^2));
    costeta=cos(tetal);
elseif fattgeom==2
    Vsup=0;
    costeta=1;
end
Rcurvtoro=calcrurv(sig,vis,Rgeom);
%-----calcolo tempo di coalescenza-----
tao=(2*R)^2*(densgoccia-densres)/18/vis;%costante di tempo(s)
v_ter1=g*tao;%velocità terminale (m*s)
h_0DEN=0.75*sqrt(vis*R/(0.5*densres+densgoccia))/v_ter1;%distanza arresto
hipotesi=2.3334*h_0 ; %distanze per le coalescenze multiple
if maincont==1
    f=h_0N;
else
    f=hipotesi;
end

cont=1;
deltatt=1e-3;
kk=0;
if fattgeom==0
while f>0.165e-9%distanza di taglio
    cont=cont+1;
    kk=kk+deltatt;

dfnum=diftcoal(f,densgoccia,densres,A,vis,Vsup,sig,g,Rcurvtoro,h_0,Rgeom,costeta
,Rtoro)*deltatt;
    f=f+dfnum;
end
elseif fattgeom==1
while f>0.165e-9%distanza di cutoff
    cont=cont+1;
    kk=kk+deltatt;

dfnum=diftcoal(f,densgoccia,densres,A,vis,Vsup,sig,g,Rcurvtoro,h_0,Rgeom,costeta
,Rtoro)*deltatt;
    f=f+dfnum;
end
elseif fattgeom==2
while f>0.165e-9%distanza di cutoff
    cont=cont+1;
    kk=kk+deltatt;

dfnum=diftcoal(f,densgoccia,densres,A,vis,Vsup,sig,g,Rcurvtoro,h_0,Rgeom,costeta
,Rtoro)*deltatt;
    f=f+dfnum;
end
end
tnumerico=kk;
tcoalnum_tcoalBozzDen=tnumerico;
end

```

Funzione necessaria al calcolo del raggio del toro nelle macro deformazioni

```

function xx=zeroRo(x,R,a,z,sig,densgoccia,densres,g)
%----calcolo della linea di inlessione

```

```

u=x/a;
Vsup=pi/3*R^3*(2+sqrt(1-u^2)*(2+u^2));
seno=z^(4/3)/R*x/sqrt(1-(1-z^2)*u^2);
xx=2*pi*sig*x*seno-Vsup*(densgoccia-densres)*g;
end

```

Funzione necessaria al calcolo della deformazione della goccia soggetta al suo peso

```

function xx=zerocoal(x,Eo)
%----calcolo della deformazione della goccia----
xx=4*(1-x)*(1+x+2*x^2)/x^(7/3)-Eo;
end

```

Funzione che contiene l'equazione differenziale

```

function df=
diftcoal(f,densgoccia,densres,A,vis,Vsup,sig,g,Rcurvtoro,h_0,Rgeom,costeta,Rtoro)
global t x y
Raggiotoro=calcRtoro(sig,vis,Rgeom,f);% raggio del dimple
A1=Vsup*(densgoccia-densres)*g;%forza peso
if f<=h_0 %tempo di microcoalescenza
A2=pi*A*Raggiotoro*Rcurvtoro^0.5/8/2^0.5/f^2.5;%forza di attrazione toro toro
A3=Raggiotoro^2*A/12/f^3;%forza di attrazione toro piano
A4=3*pi*pi*vis*Rcurvtoro^1.5*Raggiotoro/f^1.5;%sforzo viscoso
df=-(A1+A2+A3)/A4;% equazione differenziale
end
if f>h_0 %tempo di macrocoalescenza
A2=pi*A*Rtoro*Rgeom^0.5/8/2^0.5/f^2.5/costeta^1.5;%forza di attrazione toro toro
A3=Rtoro^2*A/12/f^3/costeta^2;%forza di attrazione toro piano
A4=6*sqrt(2)/costeta^0.5*pi*pi*vis*Rgeom^1.5*Rtoro/f^1.5;%sforzo viscoso
df=-(A1+A2+A3)/A4;equazione differenziale
end
end
end

```

Tutte queste funzioni hanno bisogno dei dati di deformazione della goccia calcolati nel capitolo 1, i listati in appendice 5.1 restituiscono il file *dimpledata3* che li contiene.

Nella stessa directory bisogna aggiungere anche le funzioni per il calcolo della costante di Hamaker e quelli delle deformazioni (già in appendice 5.4.1 e 5.2.1)

5.4.3 Calcolo h_{omulti}

```

clc
clear all
close all
global delta t x y

load dimpledata3
%-----dati-----
T=298;% temperatura
Vz=2.9e15;

```



```

    Rgeom=2*Rmax;
elseif fattgeom==2
    Rgeom=2*R*R2/(R2+R);
end
%-----

%-----calcolo velocità terminale e altezza h_0dimple-----

h_0=calaltezza(sig,vis,Rgeom);%distanza alla quale si inizia a formare il
dimple

%-----calcolo deformazione goccia interna ed esterna-----

teta0=R/10;%valore primo tentativo
if R<6.5e-5
    teta0=R/1000;
end
Rtoro=fzero(@ (x) zeroRo(x,R,a,z,sig,densgoccia,densres,g),teta0);%raggio del toro
if Rtoro<0
    Rtoro=-Rtoro;
end
senotetagoccia=z^(4/3)/R*Rtoro/sqrt(1-(1-z^2)*(Rtoro/a)^2);
costetal=sqrt((1-(Rtoro/a)^2)/(1-(1-z^2)*(Rtoro/a)^2));
tetal=acos(costetal);%inclinazione del piano
if fattgeom==0
    Vsup=pi/3*R^3*(2+sqrt(1-(Rtoro/a)^2)*(2+(Rtoro/a)^2));
    costeta=cos(tetal);%nuovo valore del costeta calcolato
elseif fattgeom==1
    Vsup=pi/3*R^3*(2+sqrt(1-(Rtoro/a)^2)*(2+(Rtoro/a)^2));
    costeta=cos(tetal);
elseif fattgeom==2
    Vsup=0;
    costeta=1;
end
Rcurvtoro=calcrurv(sig,vis,Rgeom);
%-----calcolo tempo di coalescenza-----
tao=(2*R)^2*(densgoccia-densres)/18/vis;%costante di tempo(s)
v_terl=g*tao;%velocità terminale (m*s)
h_0DEN=0.75*sqrt(vis*R/(0.5*densres+densgoccia)/v_terl);%distanza alla quale lo
sforzo viscoso eguaglia la forza peso
f=2.3334*h_0 ; %distanza alla quale lo sforzo viscoso eguaglia la forza peso
cont=1;
deltatt=1e-3;
kk=0;
if fattgeom==0
while f>0.165e-9%distanza di taglio
    cont=cont+1;
    kk=kk+deltatt;

dfnum=diftcoal(f,densgoccia,densres,A,vis,Vsup,sig,g,Rcurvtoro,h_0,Rgeom,costeta
,Rtoro)*deltatt;
    f=f+dfnum;
end
elseif fattgeom==1
while f>0.165e-9%distanza di taglio
    cont=cont+1;
    kk=kk+deltatt;

dfnum=diftcoal(f,densgoccia,densres,A,vis,Vsup,sig,g,Rcurvtoro,h_0,Rgeom,costeta
,Rtoro)*deltatt;
    f=f+dfnum;

```

```

end
elseif fattgeom==2
    while f>0.165e-9%distanza di taglio
        cont=cont+1;
        kk=kk+deltatt;

dfnum=diftcoal(f,densgoccia,densres,A,vis,Vsup,sig,g,Rcurvtoro,h_0,Rgeom,costeta
,Rtoro)*deltatt;
        f=f+dfnum;
    end
end
tnumerico=kk;
tcoalnum_tcoalBozzDen=tnumerico;
end

```

tutte le funzione vanno unite alle funzioni per il calcolo delle geometrie già inserite in appendice

5.4.4 Calcolo del tempo di coalescenza totale.

La funzione sotto riportata richiama la funzione calctcoal N volte quante sono le N coalescenze

```

function partialcoal=
calcpartialtcoal(R,R2,sig,visgoccia,visres,g,densgoccia,densres,T,Vz,diel,indrif
,fattgeom)
    maincont=1;
    Eo=(densgoccia-densres)*g*(2*R)^2/sig;%numero di eotvos
    Oh=visgoccia/sqrt(mean([densgoccia densres])*sig*2*R);% numero di ohnesorge
    vis_=visgoccia/visres; %viscosità media
    val=Oh*(1+0.53/vis_)/sqrt(1+2.22*densres/densgoccia);% calcolo se si è in
condizioni di multicoal
    rang=0.026-0.013*Eo;
    %calcolo il tempo di coalescenza della goccia madre

partialcoal(maincont)=calctcoal(R,R2,sig,visres,g,densgoccia,densres,T,Vz,diel,i
ndrif,fattgeom,maincont);
    while val<rang
        maincont=maincont+1;
        R=R*0.5;
        Eo=(densgoccia-densres)*g*(2*R)^2/sig;%numero di eotvos o Bond per la
goccia figlia
        Oh=visgoccia/sqrt(mean([densgoccia densres])*sig*2*R);% numero di
ohnesorge goccia figlia
        %calcolo il tempo di coalescenza della goccia figlia

partialcoal(maincont)=calctcoal(R,R2,sig,visres,g,densgoccia,densres,T,Vz,diel,i
ndrif,fattgeom,maincont);
        val=Oh*(1+0.53/vis_)/sqrt(1+2.22*densres/densgoccia);
        rang=0.026-0.013*Eo;
    end
end

```

Una generica pagina di lancio del programma calcpartialtcoal

