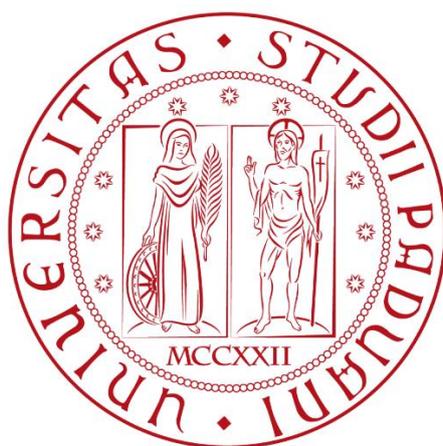


# UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia "Galileo Galilei"  
Corso di laurea in Fisica



## SCIVOLAMENTO DI GOCCE DI FERROFLUIDO SU SUPERFICI MAGNETICHE

**Relatore: Prof. GIAMPAOLO MISTURA**

**Laureando: ALESSANDRO USAI**

Anno Accademico 2016/2017



# INDICE

<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>1 Magnetowetting</b>	<b>4</b>
1.1 Bagnabilità . . . . .	4
1.2 Ferrofluidi . . . . .	6
1.3 Scivolamento . . . . .	9
<b>2 Apparato sperimentale</b>	<b>13</b>
<b>3 Metodo di misura ed analisi dati</b>	<b>18</b>
3.1 Acquisizione delle misure ed analisi . . . . .	18
3.2 Risultati . . . . .	19
<b>Conclusioni</b>	<b>29</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>31</b>



# INTRODUZIONE

La microfluidica è una branca della fluidodinamica dedicata allo studio di sistemi e tecnologie per manipolare e osservare piccole quantità di liquidi (dai  $10^{-9}$  a  $10^{-18}$  litri) usando canali e strutture con dimensioni dalle decine alle centinaia di micrometri [1]. Questa scienza ha la potenzialità di influenzare molte aree distinte, dalla fisica alla chimica, dalle nanotecnologie alle biotecnologie, per i numerosi vantaggi che presenta: l'abilità di usare una piccola quantità di campioni e reagenti, e di gestirne con precisione e accuratezza separazioni e rivelazioni; basso costo; breve tempo di analisi; una ridotta quantità di prodotti di scarto [2]. Il controllo che si esercita sui liquidi e sulle strutture utilizzate per contenerli e veicarli è la chiave di volta in questo ambito di ricerca.

Recentemente si sono cominciati a studiare i ferrofluidi, soluzioni liquide contenenti particelle ferromagnetiche di dimensioni non superiori ai  $100\text{nm}$  che presentano nel complesso comportamenti superparamagnetici [3]. Data la diversità delle loro caratteristiche, essi sono utilizzati in diverse applicazioni a livello industriale come le bobine di altoparlanti, giunti magnetici, inchiostro per stampanti, componenti elettroniche e alcune unità dei dischi di memoria dei computer [4]. Le soluzioni di ferrofluidi con Ph e salinità compatibili col sangue, hanno una vasta potenzialità d'utilizzo a livello biomedico: Possono essere usate per veicolare determinate sostanze nel corpo del paziente tramite l'applicazione di un campo magnetico nella zona d'interesse come nella "targeted tumor therapy" [5], per la radioterapia o per l'imaging vascolare.

In questo lavoro si presenterà uno studio preliminare sul bagnamento e sulle proprietà dinamiche di liquidi magnetici, che è indispensabile per valutarne il loro impiego in possibili applicazioni in microfluidica aperta, in cui la posizione di gocce di ferrofluido è controllata tramite campi magnetici e strutturazione della superficie magnetica.

L'attività sperimentale è stata condotta nei laboratori del gruppo LaFSI del Dipartimento di Fisica ed Astronomia Galileo Galilei di Padova; suo principale obiettivo era quello di comprendere se l'uso dei ferrofluidi potesse riprodurre lo scivolamento di liquidi non magnetici su superfici chimicamente strutturate, aggiungendo eventualmente un fattore di controllo in più tramite la modulazione del campo magnetico.

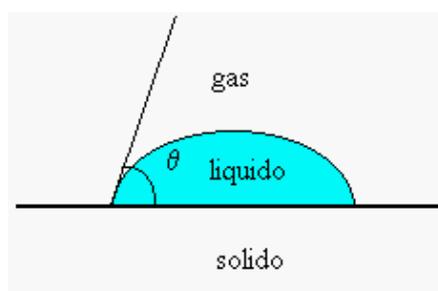
Nel primo capitolo della tesi verranno introdotti vari concetti base, tra cui la bagnabilità di superfici omogenee e di superfici composte da più materiali, i ferrofluidi, la loro sintesi e il loro comportamento sotto l'influsso di campi magnetici. Successivamente si parlerà di sliding, lo scivolamento su superfici omogenee e non. In dettaglio si riporteranno i risultati sperimentali che descrivono lo scivolamento di goccioline di ferrofluido su superfici inclinate sotto l'influsso di un campo magnetico uniforme. Come la loro dinamica venga modificata dall'utilizzo di superfici strutturate magneticamente e come questi comportamenti varino con l'utilizzo di materiali di scivolamento diversi. Si studierà il moto stick-and-slip e le condizioni che lo favoriscono.

# MAGNETOWETTING

In questo capitolo si introdurranno i concetti chiave per comprendere i fenomeni osservati negli esperimenti. Nella prima parte si tratterà in breve delle leggi statiche che descrivono la morfologia di goccioline di liquido depositate su una superficie e le forze che le governano. Verranno poi introdotti i ferrofluidi e discusse le loro proprietà in situazioni statiche. Nella terza ed ultima parte verranno discussi i fenomeni di sliding per gocce normali su superfici omogenee ed eterogenee. Si completerà il capitolo parlando di magnetosliding, ovvero scivolamento di gocce di ferrofluidi su superfici magneticamente strutturate.

## 1.1- Bagnabilità

La bagnabilità è il fenomeno che riguarda il comportamento di una goccia di liquido depositata su una superficie solida in presenza di una fase gassosa o di un'altra fase liquida immiscibile con la prima. La forma che assume la gocciolina è frutto del bilancio di diverse forze. Le **forze di adesione** tendono ad aumentare l'interazione del liquido con la superficie spingendo la goccia ad appiattirsi. Le **forze di coesione** invece tendono a diminuire l'interazione superficiale generando una forma che minimizza il più possibile questo fattore. L'equilibrio tra queste interazioni può essere descritto dall'**angolo di contatto** ( $\theta$ ) definito come l'angolo compreso tra la tangente alla superficie solida e la tangente all'interfaccia liquido-fluido (gocciolina d'acqua-aria nell'esempio) in prossimità del punto d'incontro tra le tre fasi Fig[1].



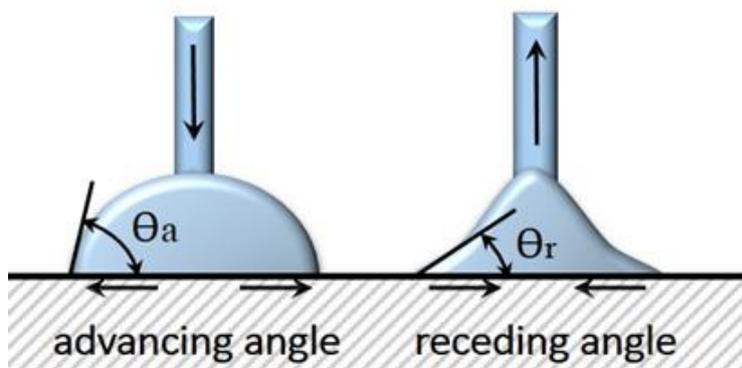
Fig[1]: Angolo di contatto per una gocciolina d'acqua su superficie solida.

Il grado di bagnabilità di una superficie può essere descritto proprio da questo angolo che varia tra  $0^\circ$  (bagnabilità perfetta, in cui la goccia si appiattisce completamente stendendosi il più possibile sulla superficie di contatto) e  $180^\circ$  (assenza di bagnabilità, la goccia forma una sfera). Questa descrizione ci permette di caratterizzare le superfici in idrofobe, con grado di bagnabilità ridotto ( $\theta > 90^\circ$ ) e idrofile, con alto grado di bagnabilità ( $\theta < 90^\circ$ ) Fig[2].



Fig[2]: Esempi di bagnabilità elevata e ridotta.

L'angolo massimo di contatto misurato per un liquido che avanza su di una superficie è detto anche *angolo di avanzamento* ( $\theta_A$ ), mentre l'angolo di contatto minimo misurato per un liquido che recede su di una superficie è detto *angolo di recessione* ( $\theta_R$ ). L'angolo di avanzamento è sempre più grande o al massimo uguale all'angolo di recessione e la differenza tra questi due angoli è chiamata isteresi dell'angolo di contatto. Questi angoli possono essere misurati aumentando (diminuendo) il volume di una gocciolina depositata su una superficie e registrando gli angoli di contatto massimi (minimi) prima dello spostamento, come mostrato in Fig[3].

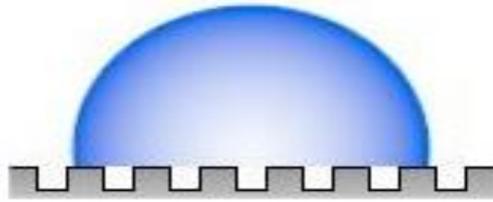


Fig[3]: Metodo del cambiamento di volume per la stima dell'angolo di avanzamento (advancing) e recessione (receding).

Fino ad ora si è trattato di gocce su superfici omogenee, ovvero caratterizzate da un solo grado di bagnabilità. Nel caso di superfici composte da più materiali è possibile che gradi di bagnabilità diversa coesistano, e la goccia bagni appunto differenti porzioni di materiali. Questo fenomeno può essere descritto dal modello di Cassie-Baxter [6]. Secondo questo modello per superfici, composte da due diversi materiali, l'angolo di contatto di una gocciolina in condizioni di equilibrio è definito da:

$$\cos(\theta) = f_1 \cos(\theta_1) + f_2 \cos(\theta_2) \quad (1.0)$$

dove  $f_1$  ed  $f_2$  sono le frazioni di superficie di tipo 1 e 2 bagnate dalla goccia rispetto alla superficie totale bagnata (vale quindi  $f_1 + f_2 = 1$ ) e  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  sono gli angoli di contatto che caratterizzano superfici omogenee di quel tipo Fig[4].



Fig[4]: Goccia di liquido su superficie eterogenea descritta dal Modello Cassie-Baxter

## 1.2- Ferrofluidi

Un liquido magnetico è un liquido contenente nanoparticelle di materiale magnetico in sospensione. Ogni particella si comporta come se fosse un piccolissimo magnete in modo tale da conferire a questi liquidi magnetici - comunemente chiamati ferrofluidi – proprietà straordinarie. Sotto l'influsso di un campo magnetico essi possono assumere forme differenti [4] come mostrato nella figura 5.

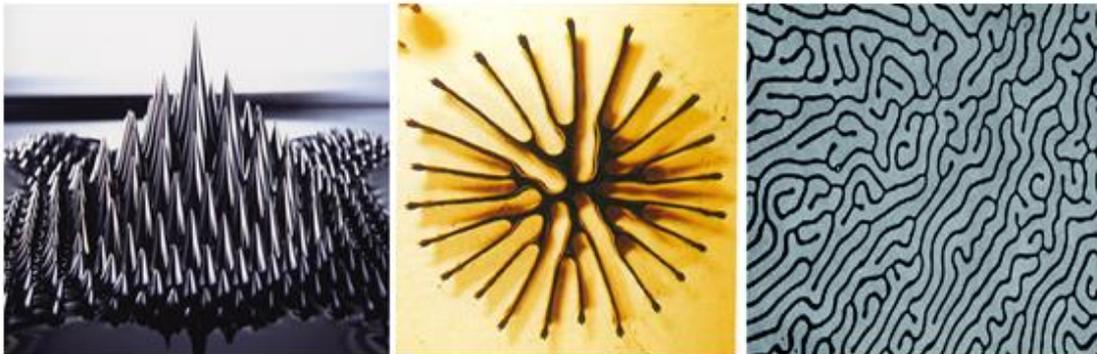


Fig [5]: Da sinistra a destra alcuni esempi di instabilità dei ferrofluidi sottoposti a campi magnetici, che cercano di assecondare con la forma le linee di campo: Pozza di ferrofluido presenta delle spine; strato di medio spessore di ferrofluido immerso in una soluzione trasparente presenta delle diramazioni [4]; strato molto sottile di ferrofluido immerso in soluzione trasparente presenta una conformazione labirintica.

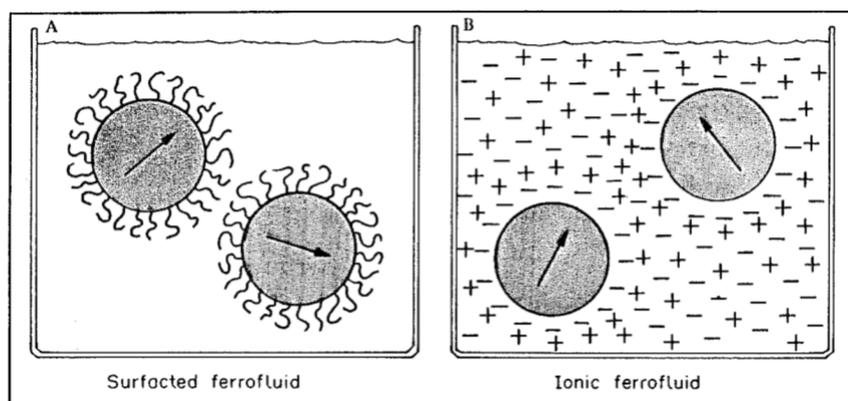
## Capitolo 1 - MAGNETOWETTING

Una delle proprietà più importanti dei ferrofluidi è la loro stabilità. Questa è data dal bilancio di alcune forze che agiscono sulle particelle, che tendono a raggrupparle in grumi o ad alterarne la concentrazione in soluzione. La stabilità dei ferrofluidi è il risultato del bilancio energetico tra:

- Energia magnetica di attrazione tra particelle
- Energia magnetica esterna
- Energia gravitazionale
- Energia d'interazione di Van Der Waals

Prima di tutto, siccome le particelle presentano una densità molto più elevata della soluzione in cui sono disperse, tendono a sedimentarsi sul fondo a causa della forza gravitazionale agente su di loro. Per prevenire questo, le particelle usate devono essere molto piccole in modo che il moto Browniano le tenga in sospensione [4][7]. Inoltre se il ferrofluido è sottoposto ad un campo magnetico generato da una sorgente esterna, le particelle tenderanno a concentrarsi dove il campo magnetico è più forte. Anche in questo caso la dimensione delle particelle deve essere tale che l'agitazione termica pervenga il raggruppamento di particelle nei punti dove il campo magnetico è più forte. In sintesi per avere una soluzione di ferrofluido stabile nel tempo è necessario che la taglia delle nanoparticelle non superi circa 100nm.

Oltre all'agitazione termica e al peso, le particelle sono anche sottoposte a forze attrattive tra loro stesse. Essendo dei piccoli magneti, le particelle di ferrofluido tendono ad attrarsi e riunirsi in gruppi. Inoltre anche se globalmente neutre possono presentare dei dipoli elettrici temporanei che sviluppano delle interazioni con le altre particelle tramite l'energia d'interazione dipolo-dipolo di Van Der Waals. In generale l'agitazione termica non è in grado di contrastare queste forze se le particelle si trovano molto vicine tra loro. Quindi un'addizionale forza di repulsione deve essere aggiunta tra le particelle, prevenendo che la distanza tra due di esse diventi troppo piccola. Questo può essere fatto meccanicamente, o dando loro una carica elettrica, in modo da instaurare una repulsione elettrica tra di esse. Un metodo si basa sull'uso di un surfattante, ossia di molecole a lunga catena, con un'estremità chimicamente affine alle particelle magnetiche e l'altra al mezzo liquido. Le molecole si dispongono così attorno alle particelle magnetiche lasciando la loro coda verso la soluzione colloidale e formando una barriera che previene il contatto entro una determinata distanza, come mostrato in Fig[6][A]. Un metodo alternativo consiste nel controllare la distanza d'interazione tra particelle magnetiche con la loro carica elettrica, producendo dei ferrofluidi ionici. Le particelle magnetiche sono create con una carica elettrica superficiale della stessa polarità, in modo che si respingono tramite interazioni elettriche [4]. La carica delle particelle è controllata nel processo di sintesi chimica e permette quindi un controllo sulla distanza di repulsione Fig[6][B].



Fig[6]: Ferrofluidi prodotti con il surfattante e con il metodo francese, ovvero la sintesi di ferrofluidi ionici.

I ferrofluidi usati in questa tesi sono stati prodotti seguendo l'ultima tecnica elencata. Per una trattazione più specifica sulle tecniche di sintesi si può far riferimento al lavoro di Renè Massart [8].

I ferrofluidi presentano una forte influenzabilità da parte dei campi magnetici. Una goccia di ferrofluido in assenza di gravità, soggetta ad un campo magnetico omogeneo, cerca di allungarsi assecondando le linee di campo. Questo è dovuto al salto di pressione sull'interfaccia tra regione interna alla goccia e regione esterna: sull'interfaccia normale al vettore magnetizzazione si registra una pressione interna inferiore rispetto alle altre zone. L'aumento di curvatura in questo punto serve a bilanciare il salto di pressione e provoca l'allungamento della goccia [1]. Nel caso d'interesse, gocce di ferrofluido sono poggiate su superfici solide, sovrastanti un magnete che produce un campo magnetico  $B$  normale alla superficie d'appoggio. La forza che genera il magnete sulla goccia per unità di volume è data da [9]:

$$f_m = \frac{\chi}{2\mu_o} \nabla(B^2) \quad (1.1)$$

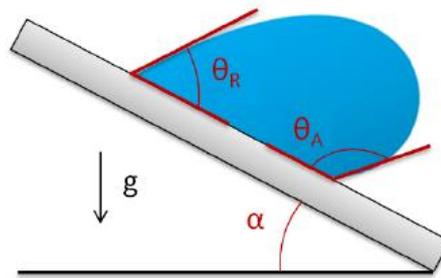
dove  $\chi$  è la suscettibilità magnetica del liquido,  $\mu_o$  è la permeabilità del vuoto e vale  $4\pi \times 10^{-7} H \cdot m$  e  $B$  il modulo del campo magnetico. La forza di gravità insieme alla capillarità hanno un influsso stabilizzante sulla morfologia della goccia [3], quindi nel caso in cui l'interazione magnetica tra goccia e magnete sia bassa si ricadrà nella fenomenologia di liquidi non magnetici con una minima variazione del profilo. All'opposto, se l'interazione tra campo magnetico è sufficientemente forte si presenteranno due conformazioni: La goccia si allunga seguendo le linee di campo (come nel caso in assenza di gravità) se il campo magnetico è uniforme; la goccia si schiaccia sotto l'effetto di una gravità aumentata se il campo magnetico presenta un forte gradiente verticale [10]. La prima fenomenologia rientra nelle instabilità osservate da Rosensweig e di cui si era presentata un esempio nella figura 5. Questa caratteristica può essere sfruttata per dividere la goccia in molte goccioline di egual volume variando il campo magnetico in maniera repentina (un trattazione più completa è fornita da Ching-Yao Chen

in [11] e da Jaakko V.I. Timonen in [12]).

Nel presente lavoro la concentrazione del ferrofluido non permette al campo magnetico usato di influenzare drasticamente la morfologia della goccia e di osservare instabilità, ma servirà solamente ad aumentare l'attrazione della goccia verso il piano d'appoggio, modificandone la bagnabilità e la superficie di contatto.

### 1.3- Scivolamento

Lo scivolamento di una gocciolina su di un piano inclinato è caratterizzato da diverse grandezze che possono essere visualizzate in Fig[7]:



Fig[7]: Vista laterale di una goccia su di un piano inclinato.

Dalla figura si può osservare l'angolo  $\alpha$  di inclinazione, e gli angoli di avanzamento e recessione già accennati nella descrizione statica. Sul piano inclinato la goccia perderà quindi la sua forma simmetrica presentando nella parte frontale un angolo di avanzamento e in quella posteriore un angolo di recessione. Infine il più piccolo angolo di inclinazione a cui la goccia inizierà a scivolare è definito *angolo critico di scivolamento* e verrà denominato  $\alpha_c$ . Queste grandezze e il moto stesso sono definiti da molti fattori propri del liquido (densità, viscosità, tensione superficiale, volume), della superficie (rugosità e composizione chimica) e dell'interazione liquido-superficie. Quindi, a seconda delle caratteristiche del sistema, ci saranno dei casi in cui la goccia rimarrà pinnata nel suo punto d'appoggio nonostante l'inclinazione del piano o casi in cui la goccia comincerà a scivolare giù.

Per quanto riguarda il caso d'interesse, si consideri una superficie omogenea composta da un unico materiale (quindi composizione chimica uniforme) e da rugosità omogenea e isotropa. Le tre forze che agiscono sulla gocciolina nello scivolamento sono:

-Forza peso parallela al piano  $\sim \rho V g \sin \alpha$  (1.2)

-Forza viscosa di drag sulla superficie di scorrimento  $\sim -\eta U V^{1/3}$  (1.3)

-Forze interfacciali  $\sim -\gamma V^{1/3} \Delta\theta$  (1.4)

dove  $\rho$  è la densità,  $\eta$  la viscosità e  $\gamma$  la tensione superficiale solido-liquido della

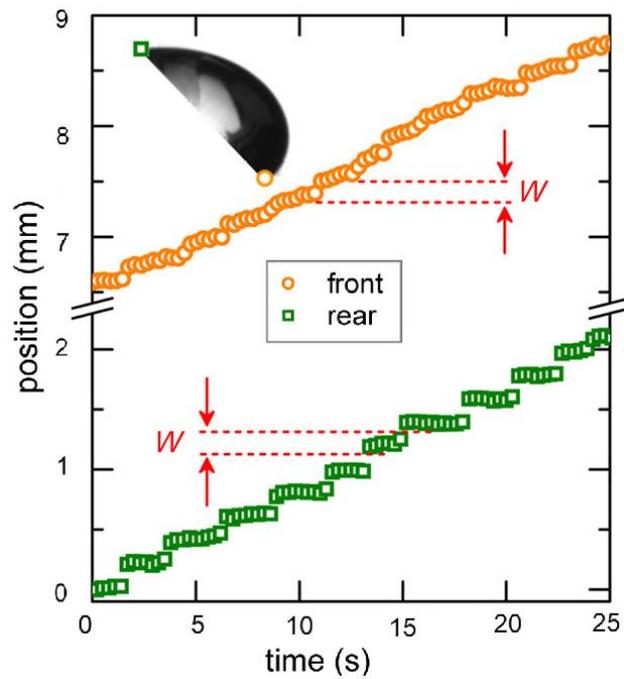
gocciolina,  $\alpha$  l'inclinazione del piano e  $\Delta\theta$  è un parametro adimensionale dipendente dalla distribuzione dell'angolo di contatto lungo il perimetro [13]. L'equilibrio stabilito tra queste tre forze caratterizza il comportamento della goccia. Quest'ultima, per muoversi, dovrà superare una certa barriera energetica, e dopo un breve periodo di transizione raggiungerà una situazione di equilibrio dinamico a velocità costante  $U$  descritta dall'equazione che lega il numero di Bond  $Bo$  al numero capillare  $Ca$ :

$$C_a \simeq Bo_\alpha - Bo_c \quad (1.5)$$

dove  $C_a = \frac{\eta U}{\gamma}$  e  $Bo_\alpha = V^{2/3} \frac{\rho g}{\gamma} \cdot \sin \alpha$  e  $Bo_c$  è una costante dipendente dall'isteresi attraverso  $\Delta\theta$ .

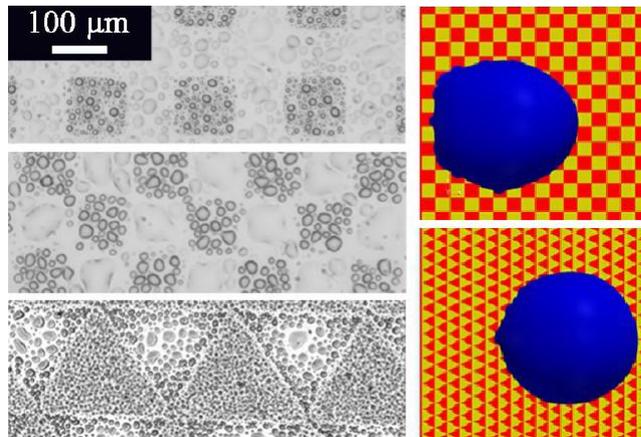
Le grandezze appena descritte tengono conto della velocità assunta dalla gocciolina ( $Ca$ ) e dell'inclinazione del piano ( $Bo$ ) in funzione di alcune caratteristiche fisiche della goccia. L'analisi di esse permette di interpretarne la forma e spiegarne alcuni comportamenti.

Il controllo di gocce su superfici di vario genere è sempre stato uno dei maggiori problemi per lo sviluppo di chip microfluidici. La possibilità di usare superfici eterogenee chimicamente strutturate formate da regioni liofobiche per guidare la goccia lungo certe direzioni ha recentemente attratto molte attenzioni in campo sperimentale e teorico. Esperimenti condotti in questo laboratorio mostrano un moto **stick-and-slip** quando la goccia attraversa strisce di diversa bagnabilità. Il fronte e il retro della goccia si comportano in maniera diversa, l'uno si ferma (si incolla) quando l'altro avanza e viceversa, a seconda delle porzioni di superficie che stanno attraversando. Questo genera un moto altalenante in cui la goccia avanza a scatti. La velocità media di questo moto non lineare è un ordine di grandezza più piccola rispetto al moto su superfici omogenee aventi lo stesso angolo di contatto statico. Questo rallentamento è il risultato di questa transizione di ancoraggio e disancoraggio della linea di contatto che causa una dispersione di energia, immagazzinata nelle deformazioni periodiche del profilo della goccia [14]. La figura 9 mostra un grafico di questo moto particolare:



Fig[9]: Esempio di moto stick-and-slip su superficie chimicamente strutturata, sulle ascisse la posizione del fronte e del retro della goccia in funzione del tempo. Le discontinuità nel grafico rappresentano il passo del moto che coincide con buona approssimazione al passo delle strisce a diversa bagnabilità [14].

Più in generale si è cercato di ricavare una dipendenza tra le caratteristiche delle superfici e la dinamica della goccia su di esse. Alcuni esempi di superfici sono presentati in Fig[10].



Fig[10]: Sulla sinistra sono riportate le immagini di alcuni modelli di superficie a diversa bagnabilità, la condensazione di vapore su queste superfici mostra i punti idrofobi (dove le gocce sono più piccole) e idrofili (gocce grandi); sulla destra invece alcune immagini di schematiche di superfici a diversa bagnabilità (i colori rosso e giallo indicano i materiali diversi) [6].

Alcuni studi mostrano che il numero di Bond critico ( $Bo_c$ ), ossia la forza adimensionale critica necessaria per muovere una goccia, è fortemente influenzato dalla forma e

## Capitolo 1 - MAGNETOWETTING

dall'arrangiamento spaziale dei domini. Lontano da questo valore critico, il regime dinamico della goccia dipende invece principalmente dall'angolo di contatto statico e debolmente dal pattern della superficie [6].

L'oggetto di questa tesi è vedere se il moto di gocce di ferrofluido su superfici magneticamente strutturate, in cui il campo magnetico è modulato in strisce parallele, presenta una dinamica di tipo stick-slip. Il vantaggio rispetto alle superfici chimicamente eterogenee è che il campo magnetico (e quindi il contrasto tra le strisce magnetiche) può essere variato se si usa un elettromagnete.

# APPARATO SPERIMENTALE

Nel seguente capitolo verranno illustrati i due apparati sperimentali, il primo usato per misure di controllo sull'angolo di contatto statico e il secondo, vero protagonista della tesi, usato per le misure di magnetosliding di ferrofluidi. Si espone brevemente anche come si sono caratterizzati gli angoli di scivolamento delle goccioline di ferrofluido su diverse superfici con il medesimo apparato.

### **Ferrofluido e Superfici**

Il ferrofluido utilizzato è stato sintetizzato e caratterizzato dal gruppo del Prof. Ali Abou-Hassan dell'Università Pierre & Marie Curie di Parigi e successivamente diluito presso il laboratorio LaFSI del dipartimento di Fisica e Astronomia Galileo Galilei. Si tratta di una soluzione acquosa contenente nanoparticelle di maghemite ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) di diametro medio  $7.5\text{nm}$  e acido nitrico. Al ferrofluido è stato associato il codice FF-D64 ed è stato fornito a concentrazione  $7.5M$  misurata tramite assorbimento atomico. Il ferrofluido è stato sintetizzato con il metodo di Massart descritto in precedenza.

Sono stati sintetizzati  $5\text{ ml}$  di soluzione per quattro diverse concentrazioni di ferrofluido:  $0.3M$ ;  $0.2M$ ;  $0.1M$ ;  $0.05M$ .

Le superfici sintetizzate, apposte su vetrino coprioggetto  $24 \times 60\text{mm}$ , sulle quali si sono fatte le misure di controllo sono:

- Nastro di Teflon
- Parafilm stirato
- Parafilm cotto

L'ultima superficie è stata preparata applicando delle porzioni di parafilm su coprivetrini riscaldati alla temperatura di  $170^\circ\text{C}$ . L'alta temperatura permette di sciogliere leggermente il parafilm che si adagia sul coprivetrino e creare una superficie estremamente uniforme e senza difetti.

Le misure di angolo di scivolamento sono state riprodotte su tutte e tre le superfici, mentre le misure di scivolamento su piastra di ferro uniforme e con pettine sono state svolte solo su parafilm cotto.

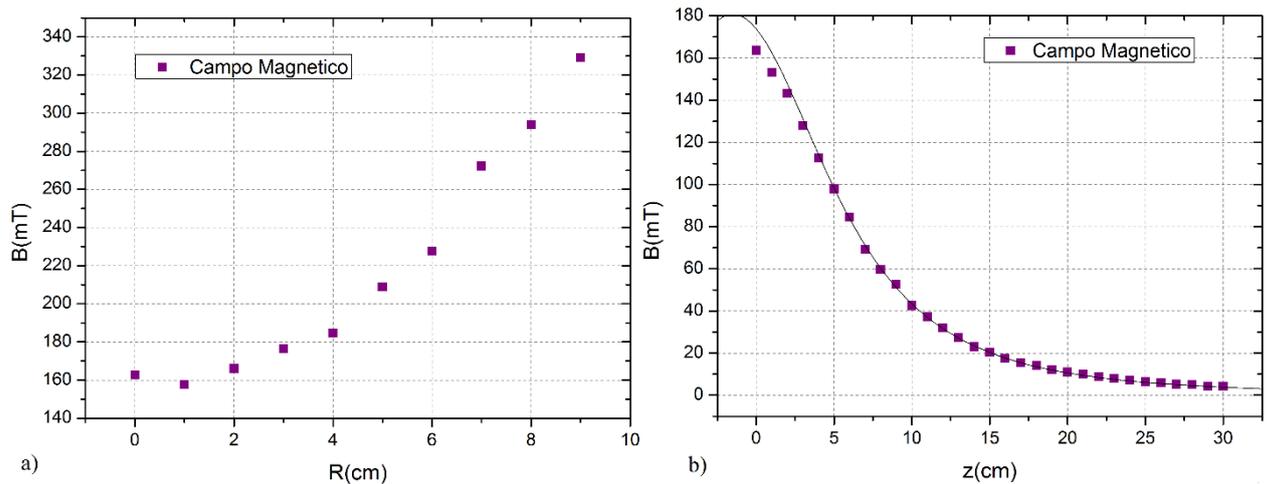
### Magnete

Il magnete permanente utilizzato ha forma cilindrica e presenta le seguenti caratteristiche:

t(mm)	d(mm)	Tipo	Br(T)
30.0 ± 0.1	180.0 ± 0.1	N35	1.10

Tab[1]: Caratteristiche del magnete permanente,  $t$  spessore,  $d$  diametro, tipo di materiale di cui è composto e campo magnetico residuo specificato dal produttore  $Br$ .

Si è misurata la componente del campo magnetico perpendicolare al magnete tramite un gaussmetro Hirts GM04 munito di una sonda Transverse Hall Probe PT1205, avente un'area attiva di  $0.2 \times 0.22 \text{ mm}$  e risoluzione di circa  $1 \text{ mT}$ . In figura 11 è riportato l'andamento del campo magnetico perpendicolare alla superficie ( $B_z$ ) in funzione della distanza radiale dal centro ad altezza fissa di  $1 \text{ mm}$ , mentre in (b)  $B_z$  è graficato in funzione dell'altezza, misurandolo lungo l'asse del cilindro.



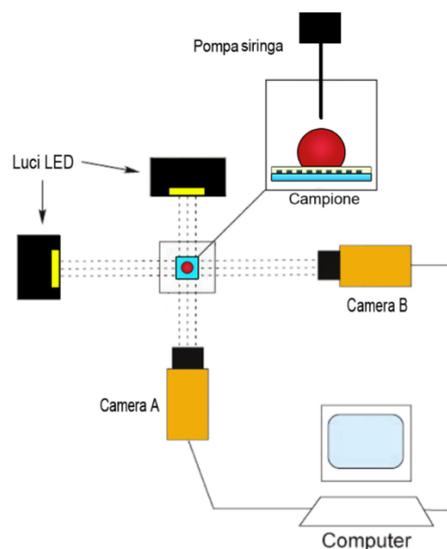
Fig[11]: Valori del campo magnetico ( $B_z$ ) lungo il raggio dal centro ( $R$ ) ad altezza fissa di  $1 \text{ mm}$  in a) e in funzione dell'altezza dal magnete ( $z$ ) in b). Da a) si nota come nei primi centimetri di raggio dal centro il campo sia abbastanza uniforme, in questa regione verranno posizionati i campioni e fatte scivolare le gocce.

Nella figura b) è raffigurata in linea continua la funzione che descrive l'andamento teorico del campo magnetico lungo l'altezza dalla superficie:

$$B_{(z)} = \frac{B_r}{2} \left( \frac{t + z}{\sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + (t + z)^2}} - \frac{z}{\sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + z^2}} \right) \quad (2.1)$$

dove  $Br$  è il campo magnetico residuo,  $t$  lo spessore,  $d$  il diametro del magnete e  $z$  l'altezza dalla sua superficie. I valori di queste grandezze sono riportati nella tabella in cima alla pagina.

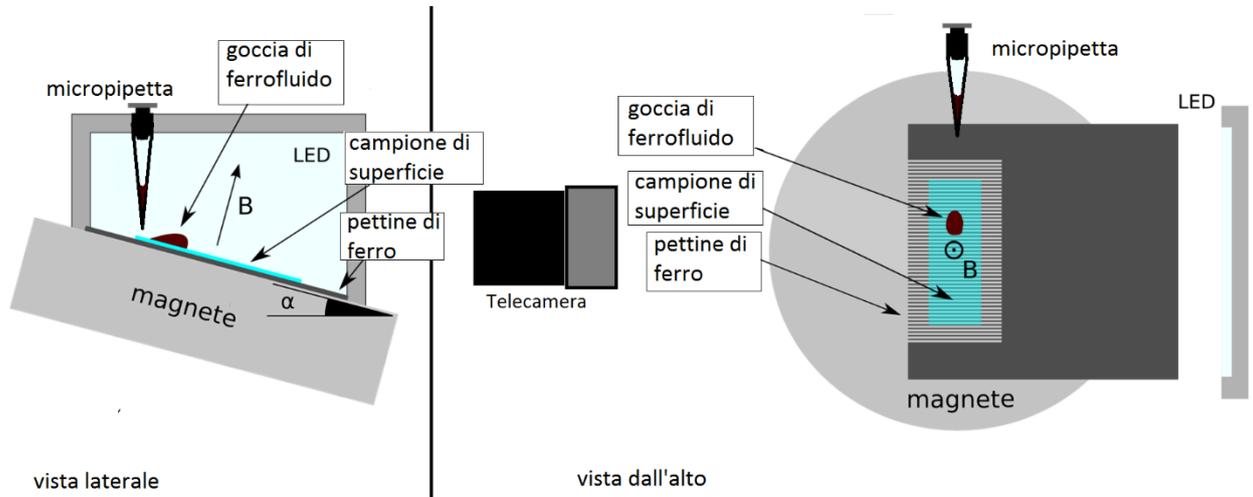
### Apparato per misure statiche



Fig[12]: Schematizzazione semplificata dell'apparato di misura statico.

La figura 12 mostra l'apparato con cui sono state effettuate le misure di controllo. Esso è composto da due telecamere (Manta G-146, Allied Vision Technologies con obiettivo telecentrico per la messa a fuoco) in grado di catturare il profilo della goccia da due diverse angolazioni, due LED a luce collimata per illuminare le foto delle telecamere, un sostegno dove apporre il campione di superficie e una pompa siringa (World Precision Instruments, Inc.) con cui gestire il volume della gocciolina appoggiata su di esso. Le telecamere sono successivamente connesse ad un computer per l'acquisizione delle immagini. Ad ogni immagine scattata, le telecamere registreranno due foto laterali, l'una a 90° rispetto all'altra, dividendole in camera A e camera B.

### Apparato per misure dinamiche



Fig[13]: La figura mostra una schematizzazione dell'apparato sperimentale usato per lo scivolamento, visto lateralmente e dall'alto. Il magnete nella realtà è appoggiato a due supporti rotanti che ne sostengono completamente il peso lasciando il movimentatore angolare libero di inclinare il tutto.

La figura 13 mostra l'apparato con cui sono state effettuate le misure di scivolamento. Esso è composto da una telecamera (Phantom camera v7.3, con risoluzione fino a 800x600 pixel e frame rate impostabile fino ad 8kHz), un led a luce bianca, un sostegno che sorregge e contiene il magnete permanente strutturato in modo da sostenerne tutto il peso e permettere al movimentatore angolare ad esso connesso di ruotare la struttura. Il movimentatore angolare permette di inclinare le superfici ad un angolo qualsiasi con una precisione di lettura di  $0.1^\circ$ . Il tutto è connesso ad un computer per l'acquisizione dei dati.

Sul magnete sono state apposte due piastre di ferro, una uniforme e l'altra sagomata a forma di pettine a passo costante (passo 2.1mm e denti di larghezza 0.5mm). Il campione di superficie è stato posizionato sopra a una di queste due piastre in modo da essere completamente al centro del magnete, la zona con campo magnetico più uniforme. Si è usata una micropipetta da  $10 \div 100 \mu\text{l}$  per depositare manualmente la goccia sulle superfici.

### Software

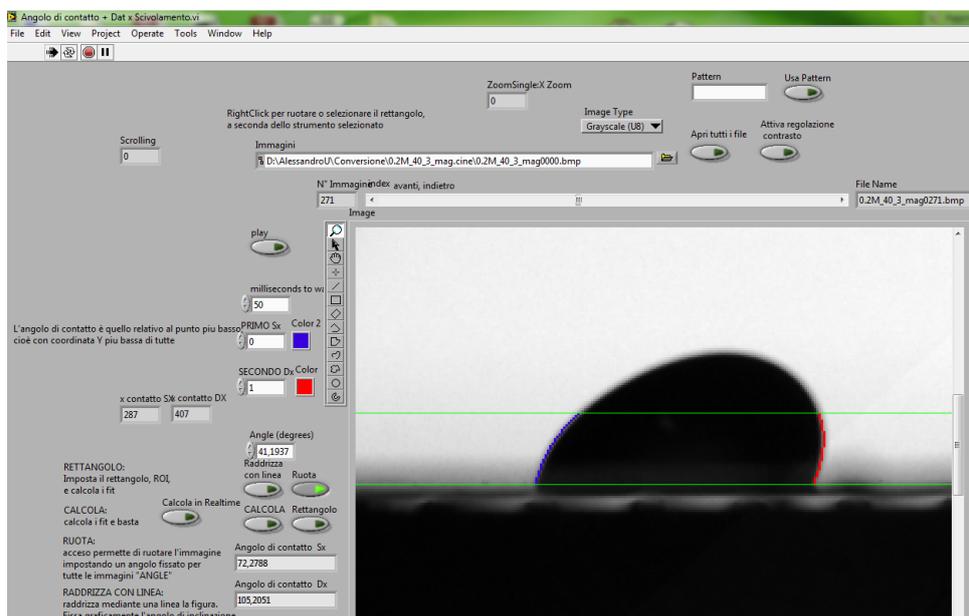
Il software utilizzato per l'analisi dell'angolo di contatto e per le misure di avanzamento – recessione si chiama **Dualcamera\_zscan.vi** e permette di acquisire le foto dalle due telecamere.

Il programma utilizzato invece per acquisire i dati per il magnetosliding è **PCC 2.14b**, per il controllo dei parametri della telecamera phantom e l'acquisizione sequenziale d'immagine.

Il software di cui ci si è serviti per analizzare le immagini statiche è **Angolodiconatto + Dati stat.vi**, mentre si è utilizzato **Angolo di contatto +Dat x Scivolamento.vi** per le

## Capitolo 2- APPARATO SPERIMENTALE

misure di scivolamento. Entrambi i programmi sono stati realizzati in ambiente LabView da E. Chiarello del gruppo LaFSI. Tramite fit polinomiale, essi riconoscono il profilo della goccia ad ogni fotogramma e forniscono in output i dati utili Fig[14].



Fig[14]: Schermata di lavoro del programma **Angolo di contatto +Dat x Scivolamento.vi**. La foto contenente la goccia viene raddrizzata in modo da rendere la superficie di scivolamento orizzontale, l'angolo d'inclinazione a cui si trovava è indicato sotto la dicitura "Angle". Le linee blu e rosse attorno alla goccia sono le curve di fit per calcolare gli angoli di contatto ("Angolo di contatto sx" e "Angolo di contatto dx" nella figura).

# METODO DI MISURA ED ANALISI DATI

In questo capitolo verranno esposte la metodologie di misura utilizzate per l'acquisizione dei dati. Si tratterà in seguito dell'analisi dati e infine dei risultati ottenuti differenziando le misure statiche da quelle dinamiche.

### 3.1- Acquisizione delle misure ed analisi

#### Angolo di contatto

Utilizzando l'apparato statico si sono prese dieci misure di angolo di contatto per tipo di superficie (Teflon, Parafilm stirato, Parafilm cotto). Si è deciso di fissare il volume della goccia a  $20\mu\text{l}$  e si è depositata la goccia su dieci diversi punti della superficie per avere una caratterizzazione più generale ed evitare effetti dovute alle imperfezioni.

#### Angolo di Avanzamento e Recessione

Le misure di angolo di contatto di avanzamento e recessione sono state fatte usando lo stesso apparato per la misura dell'angolo di contatto. Partendo da una goccia iniziale del volume di  $5\mu\text{l}$  si aumenta il volume della goccia di  $0.1\mu\text{l}$  e si scatta una foto ogni volta. Si aumenta il volume finché entrambi i lati della goccia non si saranno spostati e si ripete il processo al contrario, con l'acquisizione totale di circa novanta foto. Questo campionamento è ripetuto per sei posizionamenti diversi della goccia sulla superficie per evitare che le misure siano influenzate dai difetti di quest'ultima. Il tutto viene ripetuto per le tre superfici da analizzare.

#### Angolo di scivolamento

Per questo tipo di misure si è usato il secondo apparato di misura senza magnete, per le gocce di acqua distillata, e con magnete, per le gocce di ferrofluido. Una volta scelto il volume della goccia, questa si è posizionata su un punto della superficie e si aumenta l'angolo d'inclinazione fino ad osservarne lo scivolamento. Si è preso nota del valore dell'angolo mostrato dal display del movimentatore.

Per le misure senza magnete si sono scelti quattro differenti volumi di gocce d'acqua da analizzare:  $30\mu\text{l}$ ,  $50\mu\text{l}$ ,  $70\mu\text{l}$ ,  $90\mu\text{l}$ . Per ogni volume scelto sono state acquisite dieci misure di angolo di scivolamento per diverse posizioni della superficie. Il tutto si è ripetuto per le tre superfici.

Per le misure con magnete si è scelto un solo volume di ferrofluido ( $40\mu\text{l}$ ) ma con quattro diverse concentrazioni:  $0.3M$ ,  $0.2M$ ,  $0.1M$  e  $0.05M$ . Per ogni concentrazione scelta si è fatto scivolare la goccia solo sulla piastra di ferro omogenea, e si sono prese cinque misure su posizioni diverse della superficie. Il tutto si è ripetuto per le tre superfici.

### Misure di magnetosliding

Per queste misure si è usato il secondo apparato di misura, con le caratteristiche scelte per la caratterizzazione dell'angolo di scivolamento del ferrofluido, e solo la superficie di parafilm cotto.

Si inclina il piano di un angolo da cui si è sicuri di vedere le gocce, della concentrazione scelta, scivolare. Si acquisisce una sequenza d'immagini per tutto lo scivolamento della goccia e si ripete la misura per tre volte. Si ripete il tutto per tre inclinazioni, da quella iniziale aumentando la pendenza di 5° ogni volta. Si ripete il tutto per le quattro concentrazioni.

### Analisi Dati

Tramite **Angolodicon tatto+Dati stat.vi** si sono analizzati tutti gli angoli di contatto e gli angoli di avanzamento e recessione. Sono stati posti i valori in tabelle di calcolo Excel e se ne sono fatti i grafici, le medie e le deviazioni standard.

Per gli angoli di scivolamento si sono semplicemente raccolti i valori letti sul display del movimentatore angolare allo scivolamento delle gocce e sono stati raccolti in tabelle di calcolo Excel. Si sono prodotte medie, deviazioni standard e grafici anche in questo caso.

Per le misure di magnetosliding si sono raccolte tutte le immagini e si sono estratti i valori di angolo di avanzamento, recessione, delle posizione del fronte e del retro della goccia tramite **Angolo di contatto +Dat x Scivolamento.vi**. Si sono graficate le posizioni in funzione dei tempi e si è fatto il fit delle rette trovate per stimare la loro pendenza, ovvero la velocità della goccia. Si è fatta la media dei valori di velocità dedotti dalle posizione del fronte e del retro della goccia. Successivamente si è fatta la media delle tre misure di velocità ottenute ad angolo di inclinazione e concentrazione fissati. Solo nel caso del moto stick-and-slip si sono dedotte le informazioni sul passo e sul tempo caratteristico del moto. In questo caso si è utilizzato il programma Origin per le varie computazioni.

## 3.2- Risultati

### Analisi con gocce d'acqua

I risultati della caratterizzazione statica della bagnabilità delle tre superfici sono riportati tabella 2:

	$\theta(^{\circ})$	$\theta_A(^{\circ})$	$\theta_R(^{\circ})$	$\Delta\theta(^{\circ})$
<b>Teflon</b>	116 ± 4	140 ± 4	106 ± 5	34 ± 6
<b>Parafilm stirato</b>	108 ± 2	121 ± 2	90 ± 3	31 ± 4
<b>Parafilm cotto</b>	106 ± 3	111 ± 2	103 ± 3	8 ± 3

Tabella 2: Da sinistra a destra sono riportati i valori dell'angolo di contatto, angolo di avanzamento, angolo di recessione e isteresi dell'angolo di contatto per le tre superfici.

Le gocce da  $20\mu\text{l}$  per cui è stato calcolato l'angolo di contatto mostrano una bagnabilità minore con la superficie di Teflon e maggiore con quella di parafilm cotto. La superficie in Teflon ha la maggiore isteresi di angolo di contatto mentre il parafilm cotto è risultato il materiale con l'isteresi più bassa. Il parafilm stirato ha mostrato comportamenti intermedi tra Teflon e parafilm cotto per tutte e due le analisi.

Inoltre si è notato che la superficie di Teflon presenta una strutturazione, con micro canali paralleli alla direzione del nastro, che modifica gli angoli di avanzamento e recessione: si prendono così due valori di angolo di avanzamento e due valori per l'angolo di recessione, uno lungo la direzione di stesura del nastro ( $\parallel$ ), l'altro perpendicolarmente a questa ( $\perp$ ). I valori corrispondenti sono riportati in tabella 3:

	$\theta_A \parallel (^{\circ})$	$\theta_R \parallel (^{\circ})$	$\Delta\theta \parallel (^{\circ})$	$\theta_A \perp (^{\circ})$	$\theta_R \perp (^{\circ})$	$\Delta\theta \perp (^{\circ})$
<b>Teflon</b>	$138 \pm 3$	$109 \pm 2$	$29 \pm 4$	$143 \pm 3$	$100 \pm 4$	$43 \pm 5$

Tabella 3: Angoli di avanzamento e recessione per la direzione parallela al nastro ( $\parallel$ ) e per la direzione perpendicolare ad esso ( $\perp$ ), vengono forniti i rispettivi valori l'isteresi.

In accordo con la direzione del nastro di Teflon la goccia scivola sulla superficie più facilmente, permettendo di avere un'isteresi di circa  $14^{\circ}$  inferiore a quella ottenuta nella direzione ortogonale a quella del nastro.

Per quanto riguarda gli angoli critici di scivolamento, la tabella 4 mostra i valori per volumi di gocce crescenti e per le tre superfici.

<b>V(<math>\mu\text{l}</math>)</b>	<b>Teflon <math>\alpha_c (^{\circ})</math></b>	<b>Parafilm stirato <math>\alpha_c (^{\circ})</math></b>	<b>Parafilm cotto <math>\alpha_c (^{\circ})</math></b>
<b>30</b>	$19.7 \pm 0.7$	$31 \pm 5$	$12 \pm 2$
<b>50</b>	$13.9 \pm 0.7$	$27 \pm 1$	$8 \pm 1$
<b>70</b>	$11 \pm 1$	$22 \pm 3$	$6 \pm 1$
<b>90</b>	$11 \pm 2$	$16.3 \pm 0.9$	$4.3 \pm 0.7$

Tabella 4: Sono riportati i valori di angolo critico di scivolamento  $\alpha_c$  per quattro volumi della goccia e per le tre diverse superfici.

### **Analisi con gocce di ferrofluido**

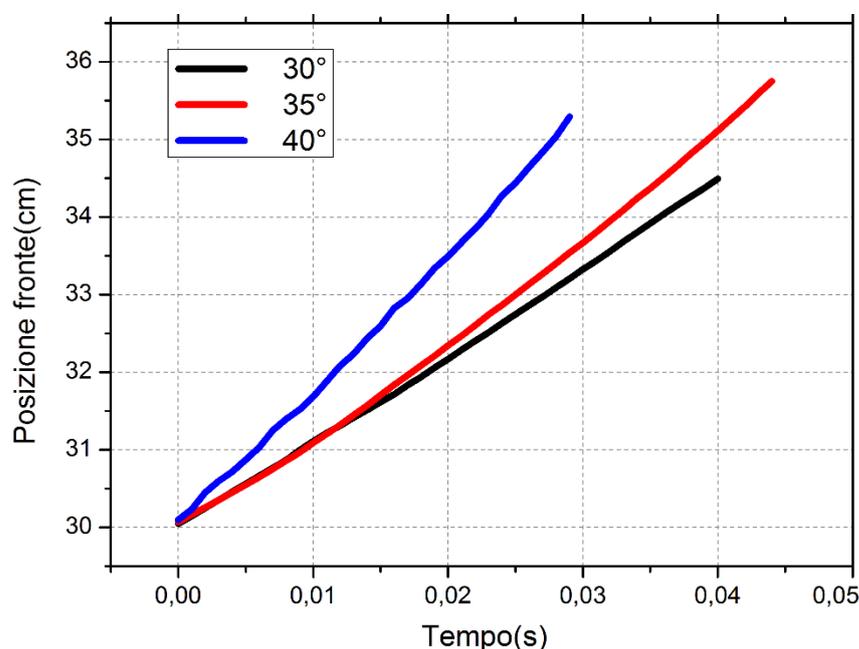
Diversamente dalla misure con l'acqua, le misure fatte con i ferrofluidi sono state svolte a volume fisso e a diverse concentrazioni. Dalle misure esplorative si nota che la concentrazione  $0.3M$  ai volumi scelti resta completamente ancorata alla superficie, anche a valori dell'angolo d'inclinazione prossimi a  $90^{\circ}$ , perciò si è deciso di non fare misure su questa concentrazione. Di seguito è riportata la tabella 5, contenente dei risultati ottenuti con la piastra omogenea:

Concentrazione (M)	Teflon $\alpha_c$ (°)	Parafilm stirato $\alpha_c$ (°)	Parafilm cotto $\alpha_c$ (°)
0.2	34 ± 4	38 ± 2	17 ± 4
0.1	29 ± 2	41 ± 2	15 ± 5
0.05	25 ± 3	39 ± 2	8 ± 1

Tabella 5: In tabella sono riportati i valori di angolo di scivolamento a volume costante ( $35\mu l$ ) per le tre concentrazioni e per le tre superfici.

Dalla tabella si nota come la diversa concentrazione di soluzione di ferrofluido influenzi l'angolo critico di scivolamento. La gocciolina a concentrazioni elevate risente del campo magnetico schiacciandosi verso la superficie di scivolamento e rendendo il movimento più difficile (al punto che, per le  $0.3M$ , non si è osservato proprio lo scivolamento). Anche con il campo magnetico le superfici si sono comportate allo stesso modo tra loro, mantenendo il parafilm stirato la superficie dove le goccioline scivolavano con più difficoltà.

Passando ora agli ultimi risultati sullo scivolamento di ferrofluidi, dopo l'analisi delle immagini si sono ricavate le posizioni del punto frontale e di quello posteriore delle gocce in funzione dei tempi. Si è riportato l'andamento dei fronti per i vari angoli d'inclinazione di un campione di misure scelto ( $0.2M$  omogeneo) in Fig[15]. La velocità aumenta al crescere dell'angolo, come ci si poteva aspettare.



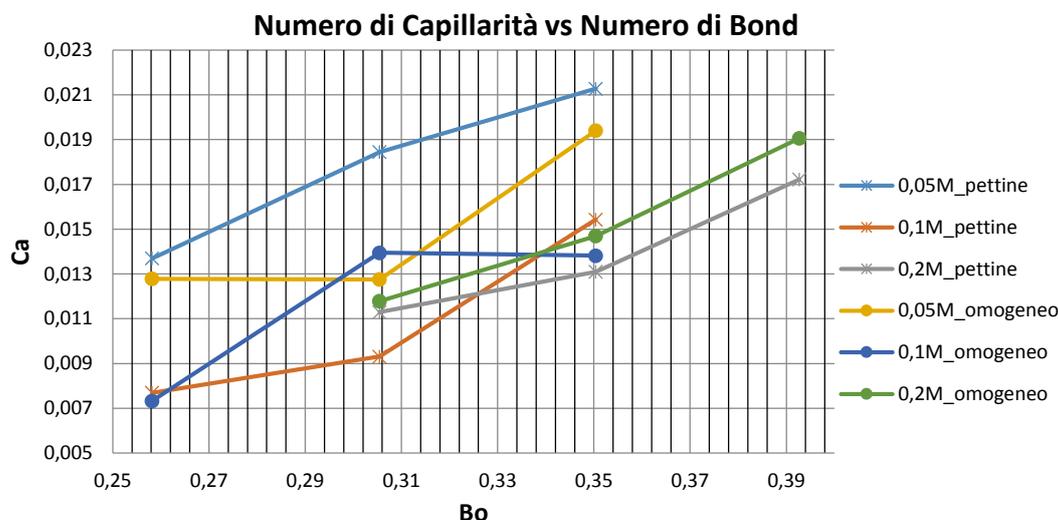
Fig[15]: Nel grafico sono presenti sulle ordinate le posizioni dei fronti delle gocce a tre diverse inclinazioni.

Dopo aver svolto i fit su tutte le curve di pendenza si arriva alla seguente tabella:

<b>Tipo di struttura magnetica</b>	<b>Angolo d'inclinazione (°)</b>	<b>Concentrazioni (M)</b>	<b>Velocità (cm/s)</b>
Piastra con pettine	25	0.05	11.1 ± 0.3
	30	0.05	14.9 ± 0.7
	35	0.05	17.2 ± 0.9
	25	0.1	6 ± 1
	30	0.1	7 ± 1
	35	0.1	12 ± 3
	30	0.2	9 ± 1
	35	0.2	11 ± 2
	40	0.2	13.9 ± 0.6
Piastra omogenea	25	0.05	10.3 ± 0.4
	30	0.05	10 ± 2
	35	0.05	15.7 ± 0.8
	25	0.1	5.9 ± 0.9
	30	0.1	11 ± 2
	35	0.1	11 ± 1
	30	0.2	9 ± 1
	35	0.2	11.9 ± 0.4
	40	0.2	15.4 ± 0.7

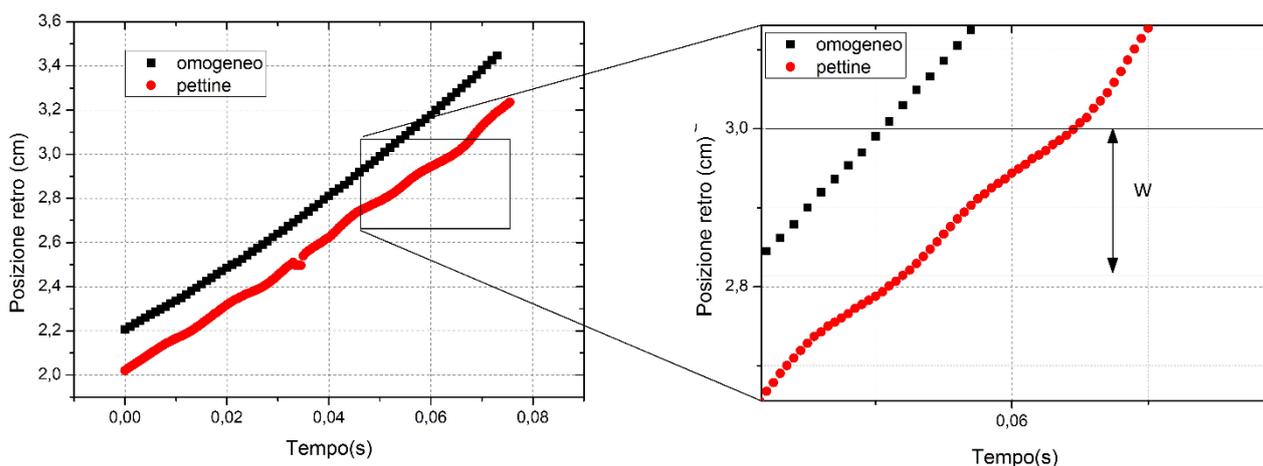
Tabella 6: In questa tabella sono presenti tutti i valori di velocità di scivolamento a tre angoli d'inclinazione differenti, per tre concentrazioni di soluzioni di ferrofluido e per le due differenti strutture magnetiche della superficie.

Si riporta il grafico di queste grandezze attraverso il numero di Bond ( $Bo$ ) e il numero di Capillarità ( $Ca$ ), in modo da avere delle grandezze adimensionale a confronto Fig[16]:



Fig[16]: Nel grafico viene riportato il numero di Capillarità ( $Ca$ ) in funzione del numero di Bond ( $Bo$ ) due quantità adimensionale rappresentanti la velocità della goccia e l'inclinazione del piano rispettivamente.

Dal grafico si nota come non ci sia una netta distinzione tra le misure con pettine e senza, come per quelle fatte con superfici chimicamente strutturate ed omogenee. Pertanto si ipotizza che il campo magnetico modulato dai denti del pettine non produca delle differenze nette come nel caso di strisce di diversi materiali. Si riporta in dettaglio il grafico delle posizioni delle parti posteriori delle gocce in funzione dei tempi per le due differenti strutture magnetiche della superficie del campione di misure a concentrazione 0.2M in Fig[17]:

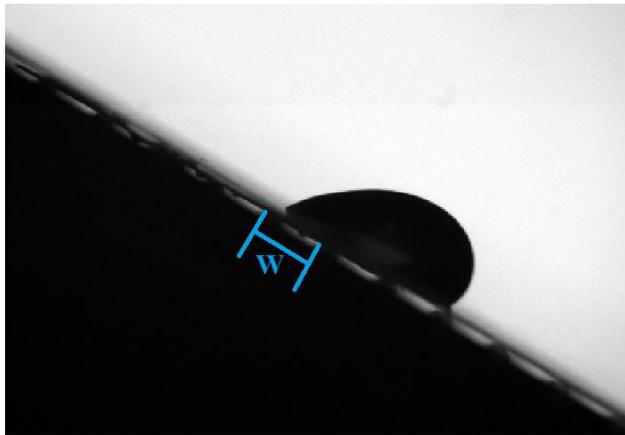


Fig[17]: Il grafico mostra la posizione del retro della goccia in funzione del tempo per la struttura della superficie magnetica omogenea e quella con pettine. A destra l'ingrandimento di una porzione di grafico, si nota l'ondulazione provocata nella goccia che scivola sul pettine e si mostra  $W$ , il passo spaziale tra due minimi della curva.

Dai vari grafici analizzati in laboratorio l'effetto del campo sul moto è più evidente con la soluzione di ferrofluido a  $0.2M$ , unica concentrazione, a questo volume fissato, a presentare il moto stick-and-slip. L'effetto è inoltre più pronunciato nel retro della goccia, pertanto le misure sul passo ( $W$ ) e sul tempo caratteristico sono state fatte solo su questi campioni di misure a  $0.2M$  di concentrazione. In tabella 7 si trovano tutti i valori in dettaglio e nella figura 18 mostra visivamente il passo del pettine sulla superficie inclinata.

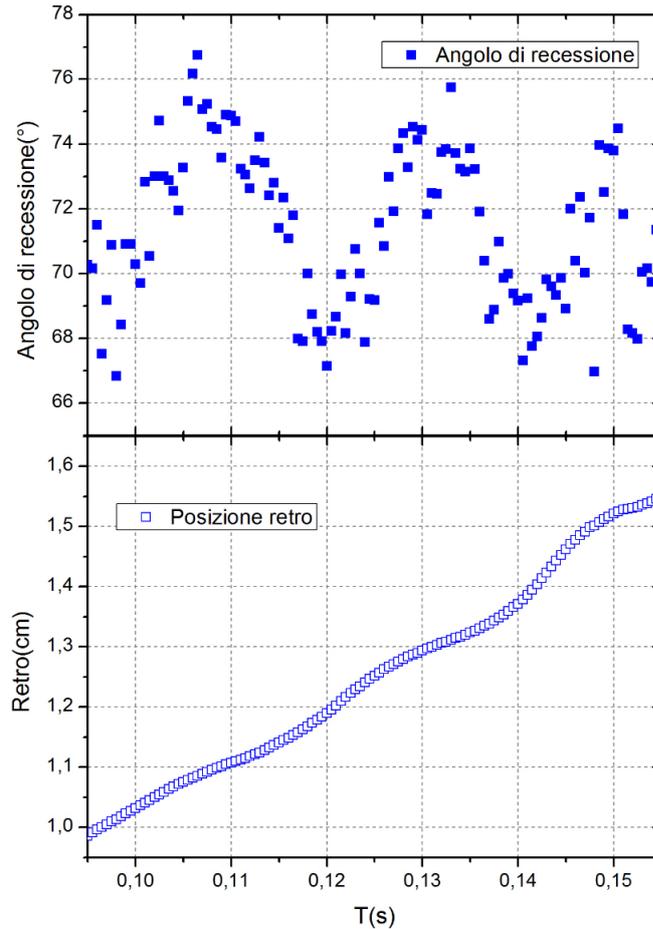
$\alpha$ (°)	Velocità (cm/s)	Tc (ms)	$W_{sper}$ (mm)	$W_{teo}$ (mm)	$\lambda$
30	$9 \pm 1$	$20 \pm 4$	$2.3 \pm 0.4$	2.1	0.5
35	$11 \pm 2$	$21 \pm 4$	$2.3 \pm 0.4$	2.1	0.5
40	$13.9 \pm 0.6$	$19 \pm 4$	$2.2 \pm 0.4$	2.1	0.2

Tabella 7: In tabella sono riportati i tempi caratteristici ( $T_c$ ) e i passi ricavati del moto stick-slip osservato dalle misure delle parti posteriori delle gocce, si riportano le compatibilità  $\lambda$  tra il passo reale del pettine ( $W_{teo}$ ) e quello misurato dai grafici ( $W_{sper}$ ).

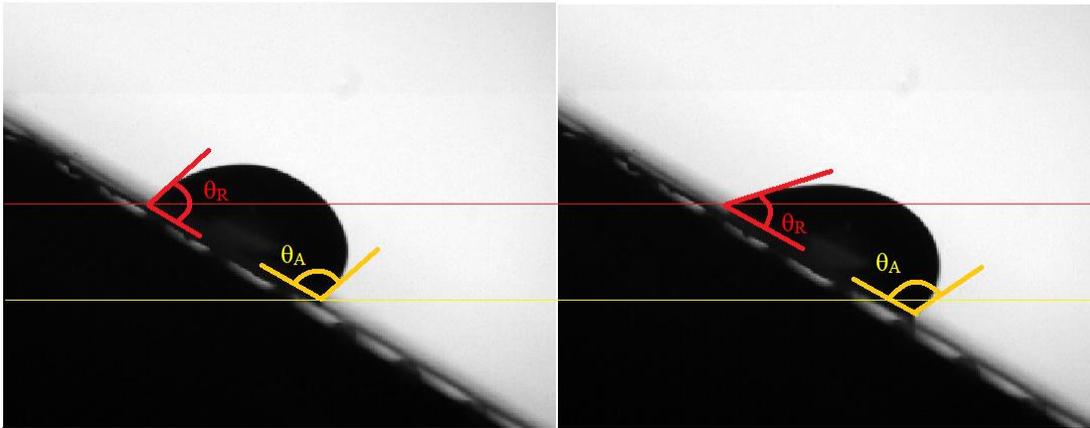


Fig[18]: Foto laterale dello scivolamento di una goccia di ferrofluido su di una superficie inclinata magneticamente strutturata con l'uso di un pettine metallico. L'intervallo descritto da  $W$  rappresenta un esempio visivo del passo del pettine.

E' interessante comparate l'angolo di contatto posteriore e la posizione del retro della goccia in funzione del tempo nel caso della superficie magneticamente strutturata con il pettine Fig[19]. Si vede che anche l'angolo presenta un andamento periodico, con un periodo pari a quello del pettine. In figura 20 un esempio visivo del moto stick-slip, il retro della goccia rimane pinnato (stick) mentre il fronte avanza (slip) con conseguente modifica dei due angoli di contatto.



Fig[19]: In figura il confronto tra angolo di recessione e la posizione del retro della goccia in funzione del tempo.



Fig[20]: Da sinistra due scatti successivi durante il moto stick-and-slip. La parte posteriore della goccia rimane fissa mentre il fronte avanza. Anche ad occhio è visibile la differenza dell'angolo di recessione ( $\theta_R$ ) tra i due fotogrammi, molto più distinta di quella tra i due angoli di avanzamento ( $\theta_A$ ).



# CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi si è cercato di riprodurre con i ferrofluidi lo scivolamento di liquidi non magnetici su superfici chimicamente strutturate e non.

Si è inizialmente caratterizzata la bagnabilità di tre superfici (Teflon, parafilm stirato e parafilm cotto) mediante misure di angolo di contatto e di angolo critico di scivolamento, riguardanti sia gocce d'acqua, sia gocce di ferrofluido a diverse concentrazioni, soggette ad un campo magnetico uniforme. Queste sono state riprodotte per varie superfici di scivolamento e per diverse concentrazioni del ferrofluido. Lo scopo delle misure era quello di accertarsi che i materiali, utilizzati per lo scivolamento, si comportassero come studiato in precedenza da altri sperimentatori e quello di determinare le condizioni favorevoli all'osservazione del moto stick-and-slip su superfici magneticamente strutturate. A questo proposito, si è evidenziato come la superficie di parafilm cotto presenti delle ottime caratteristiche per lo studio di fenomeni di scivolamento. Sono state analizzate tre concentrazioni di ferrofluido, scartando la  $0.3M$ , con la quale non si è osservato lo scivolamento anche ad angoli d'inclinazione elevati.

Si è quindi studiata la dinamica di questi fluidi magnetici sotto l'influsso del campo magnetico modulato da un pettine di ferro o da una piastra di ferro omogenea. Il fenomeno stick-and-slip si è osservato con il pettine solo con la concentrazione di ferrofluido più elevata ( $0.2M$ ) e in maniera meno marcata rispetto allo scivolamento di gocce su superfici chimicamente strutturate. Si nota una modulazione periodica del moto che presenta una periodicità uguale a quella del pettine. Anche la velocità delle gocce su superficie magnetica omogenea e su superficie magnetica modulata non presenta una grande differenza, pertanto l'energia cinetica dispersa dalle deformazioni della goccia nel moto stick-and-slip non è tale da influenzare nettamente il comportamento. Si è pertanto raggiunto lo scopo dell'analisi verificando la presenza, anche se lieve, del moto stick-and-slip. L'analisi sperimentale appena descritta rappresenta uno dei primi studi di magnetosliding effettuato. Future analisi sullo stesso apparato potranno mostrare quale sia la giusta combinazione di fattori (volume, passo dei denti del pettine, concentrazione) adatta ad osservare un effetto più netto.



# BIBLIOGRAFIA

- [1] V. I. Arkhipenko, Y. D. Barkov and V. G. Bashtovoi, *Shape of a drop of magnetic fluid in a homogeneous magnetic field*, Magnitnaya Gidrodinamika, 3, 131-134, 1978.
- [2] G. M. Whitesides, *The origins and the future of microfluidics*, Nature, 442, 365-362, 2006.
- [3] C. P. Bean and J. D. Livingston, *Superparamagnetism*, Journal of Applied Physics 30, S120, 1959.
- [4] J. C. Bacri, R. Perzynski and D. Salin, *Magnetic Liquids*, Endeavour, 12, 76-83, 1988.
- [5] C. Alexiou, R. Schmid, R. Jurgons, C. Bergemann, W. Arnold, and F.G. Perak, *Target tumor therapy with “magnetic drug targeting”*: Therapeutic efficacy of ferrofluid bound Mitoxantrone, Magnetic drug targeting, 594, 233-251, 2002.
- [6] S. Varagnolo, V. Sciocchet, D. Ferraro, P. Fantinel, M. Pierno, G. Mistura, M. Sbragaglia, A. Gupta and G. Amati, *Tuning drop motion by chemical patterning of surfaces*, Langmuir, 30, 2401-2409, 2014.
- [7] M.D. Cowley and R.E. Rosensweig, *The interfacial stability of a ferromagnetic fluid*, Journal of Fluid Mechanics, 30, 671-688, 1967.
- [8] R. Massart, *Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media*, IEEE Transactions on magnetics, 17, 1247-1248, 1981.
- [9] K. Piroird, B. D. Texier, C. Clanet, and D. Quèrè, *Reshaping and capturing Leidenfrost drops with a magnet*, Physics of Fluids, 25, 032108, 2013.
- [10] C. Rigoni, M. Pierno, G. Mistura, D. Talbot, R. Massart, J. C. Bacri, and A. Abou-Hassan, *Static magnetowetting of ferrofluid drops*, Langmuir, 32, 7639-7646, 2016.
- [11] C.-Y. Chen and Z.-Y. Chen, *An experimental study on Rosensweig instability of a ferrofluid droplet*, Physics of Fluids, 20, 054105, 2008.
- [12] J.V.I. Timonen, M. Latikka, L. Leibler, R.H.A. Ras and O. Ikkala, *Switchable static and dynamic self-assembly of magnetic droplets on superhydrophobic surfaces*, Science, 341, 253-257, 2013.
- [13] N. le Grand, AL. Daerr and L. Limat, *Shape and motion of drops sliding down an inclined plane*, Journal of Fluid Mechanics , 541, 293-315, 2005.
- [14] S. Varagnolo, D. Ferraro, P. Fantinel, M. Pierno, G. Mistura, G. Amati, L. Biferale, and M. Sbragaglia, *Stick-Slip Sliding of Water Drops on Chemically Heterogeneous Surfaces*, Physical Review Letters, 111, 066101, 2013.