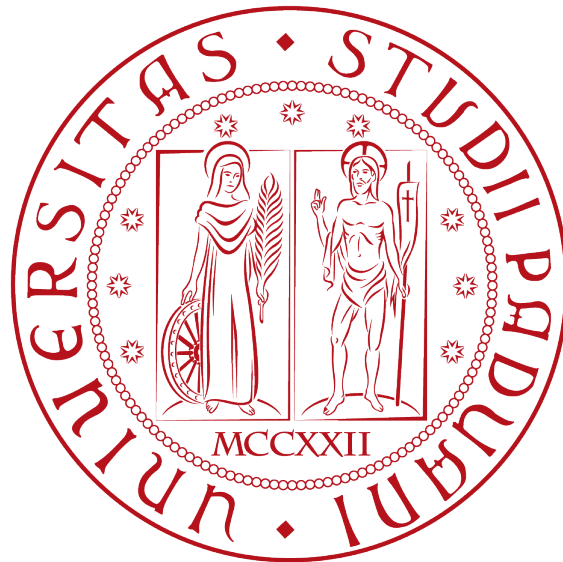


**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”**

**Corso di laurea magistrale in Fisica**



**STUDIO DELLE PROPRIETÀ DI WETTING  
DI FERROFLUIDI**

**Relatore: Prof. GIAMPAOLO MISTURA**

**Laureando: CARLO RIGONI**

Anno Accademico 2014/2015



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Microfluidica Aperta</b>	<b>3</b>
1.1 Morfologia statica di gocce . . . . .	3
1.1.1 Morfologia statica di gocce su superfici omogenee . . . . .	3
1.1.2 Morfologia statica di gocce su superfici eterogenee . . . . .	6
1.2 Dinamica di gocce . . . . .	7
1.2.1 Dinamica di gocce su superfici omogenee . . . . .	7
1.2.2 Dinamica di gocce su superfici eterogenee . . . . .	10
<b>2 Ferrofluidi</b>	<b>13</b>
2.1 Cosa sono i ferrofluidi? . . . . .	13
2.2 Tecniche di sintesi e caratterizzazione . . . . .	18
2.3 Microfluidica dei ferrofluidi . . . . .	22
<b>3 Procedure sperimentali preliminari</b>	<b>29</b>
3.1 Descrizione apparato sperimentale . . . . .	29
3.2 Preparazione delle superfici e caratterizzazione . . . . .	30
3.3 Sintesi e caratterizzazione dei ferrofluidi utilizzati nello studio di tesi . . . . .	33
3.4 Caratterizzazione magneti . . . . .	34
<b>4 Risultati sperimentali</b>	<b>43</b>
4.1 Procedura sperimentale . . . . .	43
4.2 Risultati . . . . .	44
4.2.1 Analisi dati . . . . .	50
<b>Conclusioni</b>	<b>54</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>57</b>





# Elenco delle figure

1.1	Angolo di contatto su superficie omogenea . . . . .	4
1.2	Superfici idrofile, idrofobe e superidrofobe . . . . .	4
1.3	Esperimenti ideali per fenomeni di superficie . . . . .	6
1.4	Modello di Cassie Baxter . . . . .	7
1.5	Esempio di casi di effetto fahiro . . . . .	8
1.6	Angolo di avanzamento e recessione per una goccia in moto . . . . .	8
1.7	Variazioni della linea di contatto per una goccia in moto . . . . .	9
1.8	Esempi di pattern chimicamente strutturati . . . . .	10
1.9	Fenomeno di pinning . . . . .	11
1.10	Grafico prodotto per il moto stick-slip . . . . .	11
2.1	Goccia di ferrofluido deformata da un magnete permanente . . . . .	14
2.2	Nanoparticella di ferrofluido circondata da tensioattivi . . . . .	15
2.3	Paragone nanoparticelle-magneti macroscopici . . . . .	16
2.4	Interazioni in gioco tra le nanoparticelle ferromagnetiche . . . . .	19
2.5	Caratterizzazione delle nanoparticelle ferromagnetiche . . . . .	21
2.6	Forme simulate di gocce di ferrofluido . . . . .	23
2.7	Dipendenza da B delle grandezze caratteristiche . . . . .	24
2.8	Esempio di generazione dell'instabilità di Rosensweig . . . . .	25
2.9	Esempio di deformazione di gocce di ferrofluido per instabilità di Rosensweig su superficie idrofila . . . . .	26
2.10	Esempio di deformazioni di gocce di ferrofluido per instabilità di Rosensweig su superfici superidrofobe . . . . .	27
2.11	Esempio di deformazioni di gocce di ferrofluido per instabilità di Rosensweig su superfici superidrofobe: disposizione spaziale . . . . .	27
3.1	Schema dell'apparato di misura . . . . .	30
3.2	Fotografia dell'apparato di misura . . . . .	31
3.3	Schema della preparazione delle superfici di PDMS . . . . .	32
3.4	Schema della preparazione delle superfici di NOA . . . . .	33
3.5	Schema delle posizioni reciproche tra sonda e magnete in fase di caratteriz- zazione . . . . .	35

3.6	Profili magnetici lungo l'asse di simmetria dei magneti permanenti . . . . .	36
3.7	Profili magnetici paralleli alla superficie dei magneti permanenti . . . . .	37
3.8	Correlazione tra il gradiente in funzione di $z$ e il gradiente in funzione di $r$ .	38
3.9	Confronto dati-teoria per i profili magnetici lungo l'asse di simmetria . . . . .	40
3.10	Confronto tra i dati raccolti con le due sonde e la curva teorica . . . . .	41
4.1	Schema del ciclo di raccolta dati . . . . .	44
4.2	Esempio di immagine di una goccia di ferrofluido deformata dall'interazione con il campo magnetico . . . . .	45
4.3	Esempio di grafici prodotti dai dati raccolti . . . . .	46
4.4	Dipendenza dal gradiente sulle superfici di PDMS . . . . .	47
4.5	Dipendenza dal gradiente sulle superfici di NOA . . . . .	48
4.6	Dipendenza dalla molarità della pendenza delle rette interpolanti . . . . .	51
4.7	Raccolta di immagini a diversi livelli di deformazione . . . . .	52
4.8	Grafico dei dati in funzione della concentrazione su PDMS . . . . .	55
4.9	Grafico dei dati in funzione della concentrazione su NOA . . . . .	56

# Elenco delle tabelle

3.1	Caratteristiche geometriche, di composizione e magnetiche dei magneti utilizzati . . . . .	34
3.2	Caratteristiche dei magneti derivate dai dati sperimentali . . . . .	38
4.1	Fit in funzione del gradiente di campo magnetico . . . . .	49
4.2	Fit della dipendenza delle pendenze delle rette interpolanti i dati in funzione della concentrazione . . . . .	50



# Introduzione

La microfluidica è la scienza che si occupa del comportamento dei volumi di liquido compresi tra i  $10^9$  e i  $10^{-18}$  litri. I fluidi a queste scale hanno infatti comportamenti diversi dai fluidi macroscopici perché le forze interfacciali contribuiscono tanto quanto la forza di gravità. Il settore di ricerca della microfluidica spazia nelle sue applicazioni dalla sintesi di prodotti chimici all'analisi biologica. I vantaggi della microfluidica sono notevoli: la possibilità di controllare con precisione i parametri in gioco, ad esempio pressione e volume, i bassi costi e la possibilità di ripetere l'esperimento con facilità. L'attività di ricerca in questo campo è in continua crescita. Uno dei principali obiettivi della microfluidica è ricreare su scala microscopica tutti quei procedimenti che si svolgono in un normale laboratorio: il cosiddetto Lab On a Chip.

I ferrofluidi sono dispersioni colloidali stabili di nanoparticelle ferromagnetiche in un liquido. Le particelle disperse sono sufficientemente piccole da comportarsi come molecole del fluido di dispersione; sotto l'azione di campi magnetici infatti i ferrofluidi mostrano comportamenti collettivi che coinvolgono tutto il liquido e non solo le particelle disperse. Questa possibilità di controllarne il comportamento mediante un campo magnetico esterno le rende particolarmente interessanti anche per applicazioni microfluidiche. Nonostante le particelle siano di materiale ferromagnetico il comportamento complessivo della maggior parte dei ferrofluidi è approssimativamente quello di un paramagnete. A causa dell'agitazione termica infatti una volta spento il campo magnetico esterno le nanoparticelle magnetizzate tenderanno a disallinearsi in tempo molto breve. Per precisione questa classe di fenomeni, che presentano campo nullo in assenza di campo esterno e risposta molto forte, cioè con suscettività magnetica paragonabile a quella dei ferromagneti, in presenza di campo magnetico esterno, è denominata superparamagnetismo.

Il lavoro di tesi si pone l'obiettivo di studiare il comportamento statico di gocce di ferrofluido sotto l'influsso di campi magnetici. Curiosamente, studi sistematici sul magnetowetting non si trovano in letteratura. La comprensione delle proprietà di wetting dei ferrofluidi è essenziale per un loro utilizzo in dispositivi microfluidici attuati mediante campi magnetici. La Tesi affronta l'argomento partendo da un'introduzione alla microfluidica, poi prosegue con un approfondimento delle caratteristiche dei ferrofluidi e della loro sintesi e caratterizzazione, quindi, descritto l'apparato sperimentale e le tecniche di microfabbricazione si sofferma sulla procedura di misura per approdare infine ai risultati sperimentali e alle loro interpretazioni. L'attività di ricerca è stata svolta presso i laboratori del gruppo LaFSI del

Dipartimento di Fisica e Astronomia Galileo Galilei e in collaborazione con il gruppo del Prof. Alì Abou-Hassan dell'Università Pierre & Marie Curie di Parigi.

# Capitolo 1

## Microfluidica Aperta

In questo primo capitolo approfondiremo gli aspetti legati al comportamento di gocce depositate su superfici solide [3]. Per piccoli volumi di liquido le forze interfacciali sono confrontabili con le forze di volume (ad esempio la forza di gravità). In ordine prima tratteremo la morfologia statica di gocce, andando ad approfondire come questa morfologia cambi nel caso di superfici omogenee e nel caso di superfici eterogenee e soffermandoci anche sulla superidrofobicità. Poi affronteremo brevemente la dinamica, anche in questo caso trattando prima ciò che succede su superfici omogenee e poi su superfici eterogenee e concludendo con una panoramica su quali siano i metodi di controllo del moto di gocce utilizzati finora in microfluidica.

### 1.1 Morfologia statica di gocce

In questa sezione descriveremo gli aspetti teorici e fenomenologici legati alla statica di gocce iniziando dal comportamento di gocce su superfici orizzontali omogenee.

#### 1.1.1 Morfologia statica di gocce su superfici omogenee

Definiamo innanzitutto lo *spreading parameter*  $S$  che quantifica la differenza di energia per unità d'area tra la superficie asciutta e bagnata [3] :

$$S = [E_{\text{substrate}}]_{\text{dry}} - [E_{\text{substrate}}]_{\text{wet}} \quad (1.1)$$

oppure

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (1.2)$$

Dove  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LG}$  sono rispettivamente le tensioni superficiali delle interfacce solido-gas, solido-liquido e liquido-gas. Come è facile intuire, al fine di minimizzare l'energia in gioco, in un sistema con  $S < 0$  (bagnabilità totale) il liquido tenderà a bagnare completamente tutta la superficie disponibile, mentre in un sistema con  $S > 0$  (bagnabilità parziale) si

posiziona in uno stato di equilibrio in cui il liquido prende la forma di una calotta sferica con precise caratteristiche dipendenti dalla superficie e dal liquido utilizzato. In figura 1.1 si può osservare la rappresentazione schematica di una goccia deposta su una superficie piana a bagnabilità parziale. La goccia in equilibrio assume una forma caratterizzata da un angolo di contatto  $\theta$  formato dalla tangente alla superficie del liquido in prossimità del punto di contatto e dalla superficie solida.

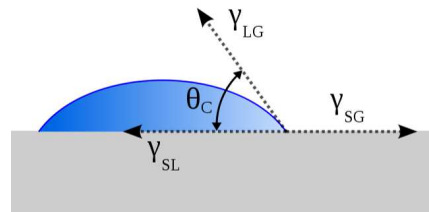


Figura 1.1: Angolo di contatto su superficie omogenea

L'equilibrio meccanico alla linea di contatto è definito da:

$$0 = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta_c \quad (1.3)$$

Dall'equazione all'equilibrio si ricava la **legge di Young**

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1.4)$$

In base al valore dell'angolo di contatto possiamo stabilire una convenzione per classificare le superfici. Prendendo in considerazione come liquido l'acqua distillata definiremo: idrofile le superfici con  $\theta_c < 90^\circ$ , idrofobe le superfici con  $\theta_c > 90^\circ$  e superidrofobe le superfici con  $\theta_c > 150^\circ$ . In figura 1.2 tre esempi di immagini per gocce di acqua depositate su superfici diverse.

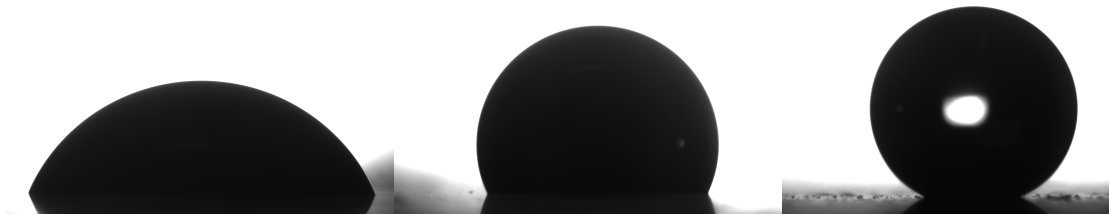


Figura 1.2: Da sinistra a destra esempi di immagini per gocce di acqua depositate su superfici: idrofila, idrofoba, superidrofoba.

Cerchiamo di capire se possiamo stabilire a priori quale sia la bagnabilità di una superficie [3]. Generalmente possiamo dividere le superfici in due categorie:



- Superfici ad alta energia: sono quelle superfici per cui il legame chimico ha un'energia dell'ordine di 1 eV sulle quali quasi tutti i liquidi hanno bassissimo angolo di contatto e quindi una bagnabilità molto elevata. Questo tipo di superfici sono fatte di materiali che sono ionici, covalenti o metallici. La forza interfacciale è data da:

$$\gamma_{SO} \approx \frac{E_{binding}}{a^2} \approx 500 - 5000 mN/m \quad (1.5)$$

Dove con  $\gamma_{SO}$  indichiamo la tensione superficiale solido-vuoto.

- Superfici a bassa energia: sono quelle superfici per cui l'energia di legame chimico è dell'ordine di  $k_B T$  che generalmente hanno una bagnabilità molto bassa. Queste superfici sono generalmente composte da cristalli molecolari e plastiche. In questo caso:

$$\gamma_{SO} \approx \frac{k_B T}{a^2} \approx 10 - 50 mN/m \quad (1.6)$$

La tensione superficiale solido-vuoto non è sufficiente a predire la bagnabilità, è necessario anche valutare le altre due tensioni superficiali per stabilire il segno di  $S$  che è data da:

$$S = \gamma_{SO} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (1.7)$$

Procediamo notando che le interazioni liquido-liquido e solido-liquido sono puramente del tipo di Van der Waals; è quindi possibile associare  $S$  alla polarizzabilità elettrica del solido e del liquido. Per farlo consideriamo un esperimento ideale, schematizzato in figura 1.3 in cui misuriamo il guadagno di energia nelle seguenti situazioni:

1. Due superfici solide separate che vengono messe a contatto.

$$\begin{array}{l} \text{prima:} \quad E = 2\gamma_{SO} \\ \text{dopo:} \quad E = 0 \end{array} \rightarrow 2\gamma_{SO} - V_{SS} = 0 \quad (1.8)$$

Dove  $V_{SS}$  è la forza di interazione di Van der Waals tra le due superfici che è a sua volta legata alla polarizzabilità tramite la relazione:  $V_{SS} = k\alpha_S^2$  con  $k$  costante. Notiamo che l'energia interfacciale nel secondo caso è zero proprio perché stiamo trattando due superfici solide dello stesso materiale.

2. Una superficie solida e una superficie liquida che vengono messe a contatto

$$\begin{array}{l} \text{prima:} \quad E = \gamma_{SO} + \gamma \\ \text{dopo:} \quad E = \gamma_{SL} \end{array} \rightarrow \gamma_{SL} = \gamma + \gamma_{SO} - V_{SL} \quad (1.9)$$

3. due superfici liquide che vengono messe a contatto

$$\begin{array}{l} \text{prima:} \quad E = 2\gamma \\ \text{dopo:} \quad E = 0 \end{array} \rightarrow 2\gamma - V_{LL} = 0 \quad (1.10)$$

Inserendo ora quanto trovato nell'equazione 1.7 troviamo:

$$S = \gamma_{SO} - (\gamma_{SL} + \gamma) = V_{SL} - V_{LL} = k(\alpha_S - \alpha_L)\alpha_L \quad (1.11)$$

Da questa affermazione possiamo ricavare due regole importanti:

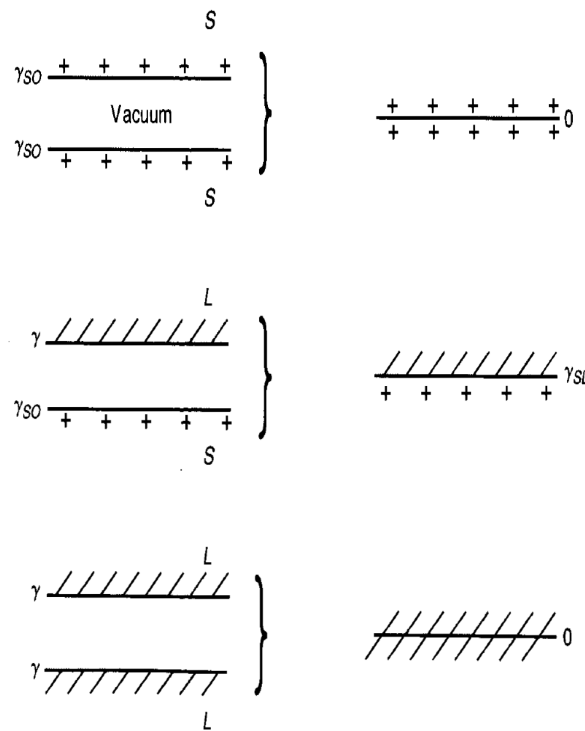


Figura 1.3: Dall'alto in basso tre esperimenti ideali per la valutazione dell'energia in gioco nei fenomeni superficiali. Figura tratta da [3]

1. la bagnabilità di un liquido su un solido è totale se il primo ha una polarizzabilità minore del solido
2. ogni solido ha una tensione superficiale critica caratteristica  $\gamma_C$ . Se il liquido depositato ha una tensione superficiale minore di quella critica bagna completamente il solido altrimenti lo bagna parzialmente

Abbiamo capito che la bagnabilità e quindi l'angolo di contatto sono legate alle proprietà chimiche della superficie e alle proprietà chimiche del liquido. Studiando la variabilità di queste proprietà troviamo che, considerato come liquido di riferimento l'acqua distillata, non esiste nessuna superficie che permetta di raggiungere con le sole caratteristiche chimiche la condizione di superidrofobicità. Vediamo quindi come possiamo spiegare questo fenomeno passando a studiare casi più complessi.

### 1.1.2 Morfologia statica di gocce su superfici eterogenee

Passiamo ora a vedere cosa accade se la superficie su cui facciamo aderire la goccia non è omogenea [4]. Come schematizzato in figura 1.4, nel nostro caso consideriamo una superficie composta da due soli materiali diversi, ma il ragionamento seguito per ricavare le leggi che governano la fisica di tale situazione può essere facilmente esteso anche a superfici più complesse. Il modello che descrive il comportamento statico su superfici eterogenee

è il **modello di Cassie-Baxter**. Il modello, per quantificare i contributi di ogni diversa superficie introduce una formula equivalente alla legge di Young, pesata sulle frazioni di ogni singolo materiale rispetto alla superficie totale:

$$\gamma \cos \theta_{CB} = \Phi_1(\gamma_{1,SV} - \gamma_{1,SL}) + (1 - \Phi_1)(\gamma_{2,SV} - \gamma_{2,SL})$$

con  $\Phi_1$  la frazione di superficie del primo materiale sul totale della superficie occupata dalla base della goccia.

Sostituendo ora  $(\gamma_{1,SV} - \gamma_{1,SL})$  e il corrispondente per 2 con la legge di Young, avremo:

$$\cos \theta_{CB} = \Phi_1 \cos \theta_1 + (1 - \Phi_1) \cos \theta_2$$

con  $\theta_1$  e  $\theta_2$  angoli di contatto per le rispettive superfici omogenee. Un caso particolarmente importante si ha quando è l'aria intrappolata al di sotto della goccia allora se la frazione d'aria sotto la goccia è  $1 - \Phi_1$ , allora  $\gamma_{2,SV} = 0$  e  $\gamma_{2,SL} = \gamma$  ( $S = V$ ) la 1.1.2 diventa:

$$\gamma \cos \theta_{CB} = \Phi_1 \cos \theta_1 - (1 - \Phi_1) \cos \theta_2$$

a questo punto è facile osservare che se  $\phi \approx 0$  allora  $\cos \theta_{CB}$  è circa 1 cioè  $\theta_{CB} > 150$ . Abbiamo in questo modo trovato una spiegazione possibile del fenomeno di superidrofobicità. Un tipico esempio di superficie che soddisfa alla condizione appena descritta è quella per cui avviene l'effetto denominato effetto fahiro; per queste superfici composte da domini idrofobi sulla cima di piccoli pilastri viene soddisfatta la condizione  $\phi \approx 0$ . In figura 1.5 alcuni esempi di superfici superidrofobe.

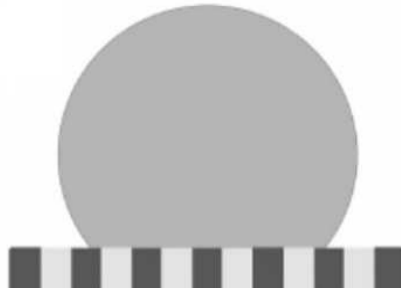


Figura 1.4: Rappresentazione della forma della goccia secondo il modello di Cassie Baxter.

## 1.2 Dinamica di gocce

### 1.2.1 Dinamica di gocce su superfici omogenee

Partiamo osservando cosa succede per gocce depositate su superfici inclinate. Come si può vedere dalla rappresentazione della goccia in figura 1.6, in un piano inclinato l'angolo di contatto non è più uniforme lungo la linea di separazione tra goccia, superficie e aria. Il problema, in ogni caso, ha ancora una simmetria definita dalla direzione della forza di gravità. Definiamo allora, per il caso di una goccia su un piano inclinato, due diversi angoli di contatto particolari nei punti estremi dell'asse di simmetria:

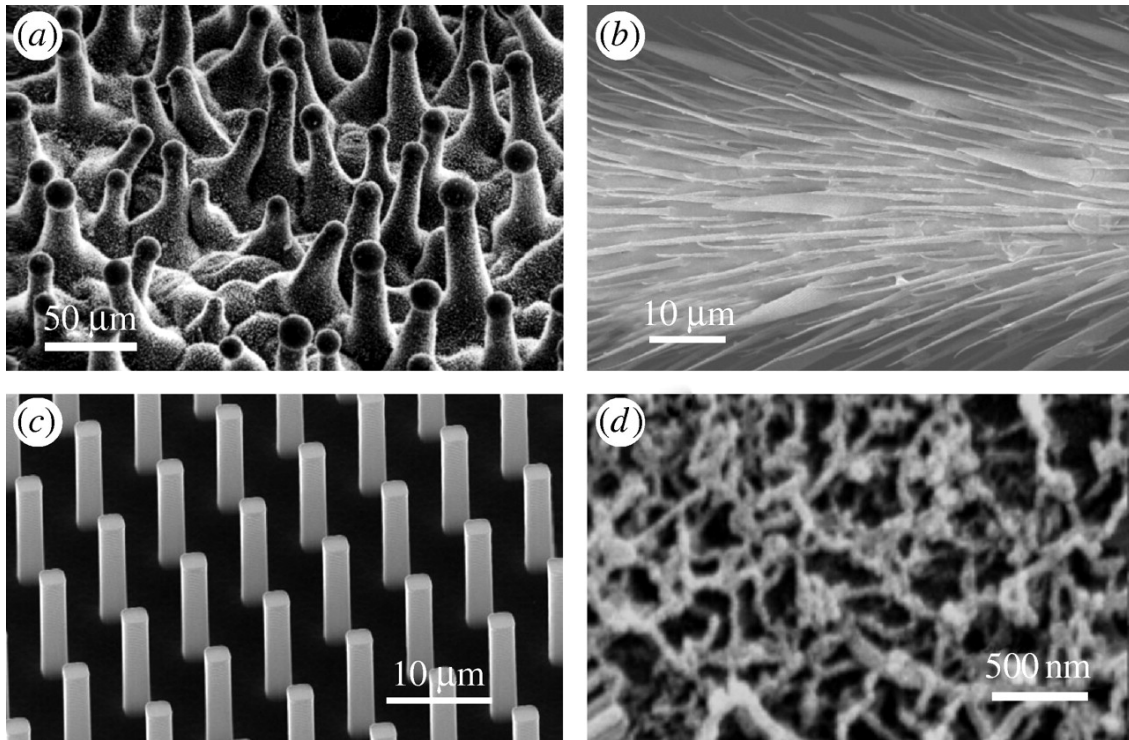


Figura 1.5: esempi di superfici superidrofobiche: a) in botanica la foglia di loto, b) nel mondo animale sulle zampe di alcuni insetti, c) superficie sintetica a effetto fachiro, d) superficie sintetica ad alta porosità (fibre). Figura tratta da [5].

- **Angolo di avanzamento**, che di qui in avanti indicheremo con  $\theta_A$
- **Angolo di regressione**, che indicheremo con  $\theta_R$

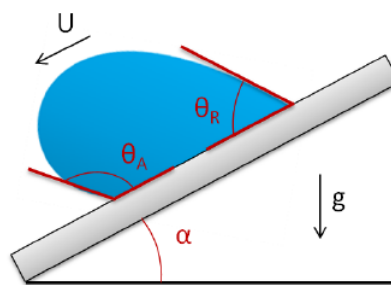


Figura 1.6: Angolo di avanzamento e recessione per una goccia in moto

Cerchiamo ora di capire, con una serie di osservazioni qualitative, come cambi il moto delle gocce a seconda della variazione di inclinazione del piano e del loro volume [6].

La prima osservazione da fare è che  $\theta_A > \theta_R$  ed entrambi variano al variare di  $\alpha$ ; si definisce quindi **isteresi dell'angolo di contatto** la differenza  $\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$ . Ad alte inclinazioni si può notare come il profilo della goccia nei pressi della zona di recessione cambi concavità: l'angolo di recessione quindi tende progressivamente a zero all'aumentare di  $\alpha$ .

Definiamo inoltre l'**angolo critico**  $\alpha_C$  come l'angolo di inclinazione del piano per cui

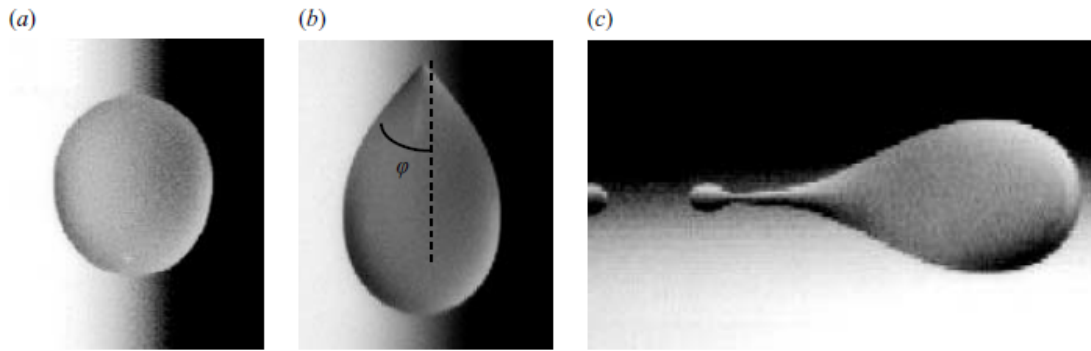


Figura 1.7: In successione i tre stadi di deformazione della linea di contatto: a) linea di contatto ovale, b) linea di contatto angolata, c) vista ruotata di  $90^\circ$ , linea di contatto a cuspidine con formazione della coda. Figura tratta da [6]

la goccia da ferma inizia a muoversi: questo parametro dipende anche dalle dimensioni della goccia. Prima di muoversi la linea di contatto è bloccata. Il fenomeno è denominato **pinning** e assume una forma ben precisa che rispecchia la superficie sottostante alla goccia. L'inizio del moto è determinato dal fatto che diventa dominante la forza di gravità rispetto a quella di adesione.

Vediamo ora cosa succede quando, iniziato il moto, si osserva la goccia a diverse velocità. In figura 1.7 si possono osservare foto scattate a velocità di discesa via via maggiori. Si nota subito che la linea di contatto assume forme diverse. Al di sopra di una certa velocità critica  $U_c$ , infatti, si inizia a formare una coda angolata che, man mano che la velocità sale, assume sempre di più la forma di una cuspidine. Lo stadio finale a cui si arriva è la rottura della goccia con la conseguente formazione di una serie di goccioline più piccole, che la goccia “madre” semina lungo il moto.

Illustrata la fenomenologia, vediamo di trovare una legge del moto per la discesa della goccia lungo il piano. Le forze in gioco sono di tre tipi:

- la forza di gravità:  $\rho V g \sin \alpha$
- la forza di attrito della superficie:  $-\eta U V^{1/3}$
- la forza interfacciale:  $-\gamma V^{1/3} \Delta_\theta$

dove  $\rho$  è la densità del liquido,  $\eta$  è la viscosità,  $U$  è la velocità della goccia e il fattore adimensionale  $\Delta_\theta$  dipende dalla distribuzione degli angoli di contatto lungo la linea di contatto.

Definiamo inoltre due numeri adimensionali:

- *capillary number*:  $Ca = \eta U / \gamma$  che quantifica il rapporto tra i contributi della forza viscosa e quella capillare.

- *Bond number* :  $Bo_\alpha = Bosin\alpha = V^{2/3}(\rho g/\gamma)sin\alpha$  che invece quantifica il rapporto tra contributo della forza gravitazionale e quella capillare.

La legge del moto della goccia sarà allora

$$Ca \simeq Bo_\alpha - Bo_c$$

con  $Bo_c$  costante del moto dipendente da  $\Delta\theta$

### 1.2.2 Dinamica di gocce su superfici eterogenee

Lo studio della dinamica su superfici eterogenee è tuttora ambito di ricerca. Nel seguito descriveremo brevemente i risultati di precedenti lavori [7], [8], [9] che si riferiscono a pattern a strisce parallele, pattern con base triangolare, pattern a base quadrata rappresentati in figura 1.8.

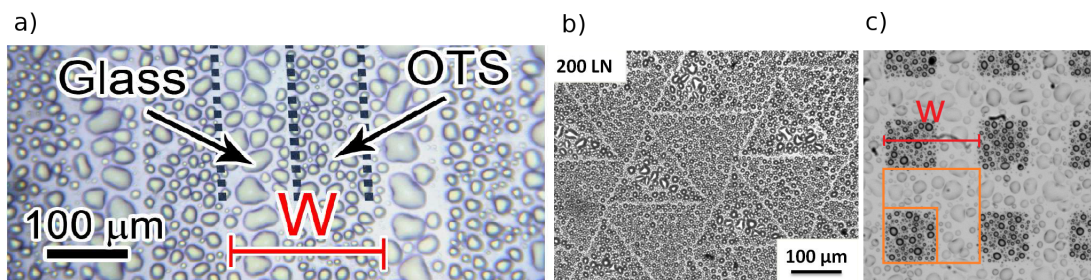


Figura 1.8: Immagini al microscopio di vapore condensato sui pattern chimici: a) esempio di pattern a strisce parallele; b) esempio di pattern a domini triangolari, c) esempio di pattern a domini quadrati. Figure tratte da [7] e [9]

Le superfici sono approssimativamente composte per metà da vetro (idrofilo) e per metà da octadeciltriclorosilano (OTS, idrofobo), e hanno grandezze tipiche dell'ordine di alcune centinaia di  $\mu m$ .

Come si può notare in figura 1.9 dal punto di vista statico, sulle superfici inclinate, si osservano modificazioni della linea di contatto. Questa infatti si adatta al pattern sottostante assumendo contorni seghettati o rettilinei.

Anche la dinamica della goccia cambia; infatti la velocità delle gocce dipende da composizione e orientamento del pattern. Nel caso delle strisce, per angoli appena superiori all'angolo critico e per moti perpendicolari alla disposizione delle stesse, si instaura un nuovo tipo di moto chiamato stick-slip. Il moto stick-slip, di cui si può osservare un esempio di grafico spazio/tempo in figura 1.10, è un moto non lineare che si osserva in particolar modo sul fronte e sulla coda della goccia e che consiste in successive accelerazioni e decelerazioni, pinning e depinning sul pattern. Il moto stick slip è caratterizzato da una lunghezza  $W$  che corrisponde alla periodicità del pattern su cui la goccia si muove. Inoltre, a causa della dissipazione dovuta al moto non lineare, la velocità media si riduce di un fattore 10

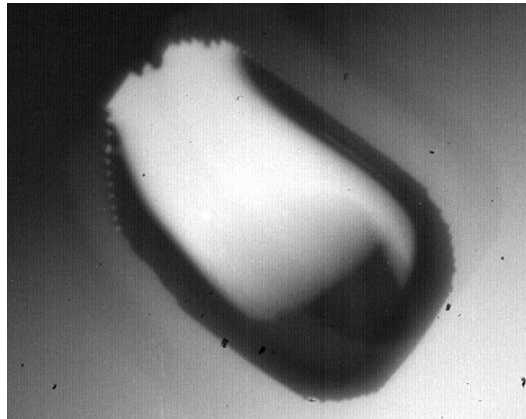


Figura 1.9: Pinning di una goccia su pattern a strisce ad una inclinazione di 37 gradi

rispetto ad una equivalente<sup>1</sup> superficie omogenea.

Oltre al fenomeno denominato stick-slip si osservano altre modificazioni per la dinamica a livello ad esempio dell'angolo critico per cui la goccia inizia a muoversi.

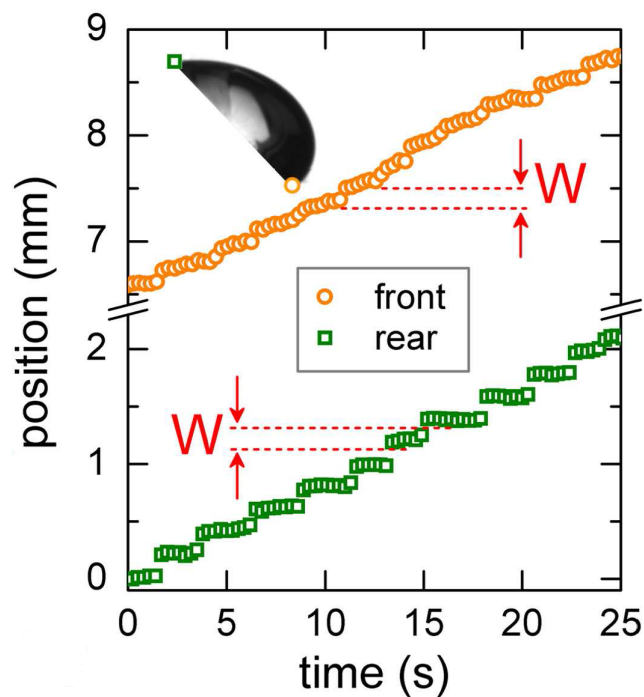


Figura 1.10: Esempio del grafico spazio/tempo del moto stick slip, su pattern a strisce parallele. Figura tratta da [7]

<sup>1</sup>Per superficie equivalente si intende, in questo caso, una superficie che abbia lo stesso angolo di contatto statico di quella in esame





## Capitolo 2

# Ferrofluidi

In questo capitolo faremo una breve introduzione ai ferrofluidi. Partendo dalla definizione e dalla descrizione delle caratteristiche principali, passeremo poi all'analizzare i metodi di sintesi e di caratterizzazione di questi fluidi. Concluderemo il capitolo con una esposizione dei risultati in campo teorico e sperimentale per quanto riguarda la microfluidica dei ferrofluidi.

### 2.1 Cosa sono i ferrofluidi?

I ferrofluidi [2] [10] sono dispersioni colloidali stabili di nanoparticelle ferromagnetiche in un liquido. Le particelle disperse sono sufficientemente piccole da comportarsi come molecole del fluido di dispersione; sotto l'azione di campi magnetici infatti i ferrofluidi mostrano comportamenti complessivi che coinvolgono tutto il liquido e non solo le particelle disperse. In figura 2.1 si può osservare un esempio di comportamento di queste particolari sostanze. L'azione del campo magnetico induce forti deformazioni delle superfici e rende possibile modificazioni morfologiche su scale di grandezza diverse. Queste deformazioni, largamente studiate in letteratura anche negli ultimi anni [11], prendono il nome di instabilità di Rosensweig e rappresentano uno degli aspetti più interessanti di studio sperimentale e teorico legato ai ferrofluidi. Le applicazioni di questi particolari tipi di fluidi sono moltissime [12] e vanno dalle applicazioni aerospaziali [13], a quelle industriali fino a quelle mediche per la cura dei tumori [14]. Quello dei ferrofluidi è di conseguenza un campo fortemente interdisciplinare e ricco di possibilità applicative. Come vedremo più avanti le stesse caratteristiche che li rendono così interessanti sono quelle che li rendono particolarmente interessanti anche per applicazioni microfluidiche.

I ferrofluidi sono formati da tre principali componenti: liquido di sospensione, sostanza dispersiva (tensioattivo o equivalente) e particelle ferromagnetiche. Il liquido di sospensione più utilizzato è l'acqua ma la varietà tra cui scegliere è sconfinata: sostanze oleose, liquidi organici, cristalli liquidi ecc. La scelta del liquido di sospensione è strettamente legata

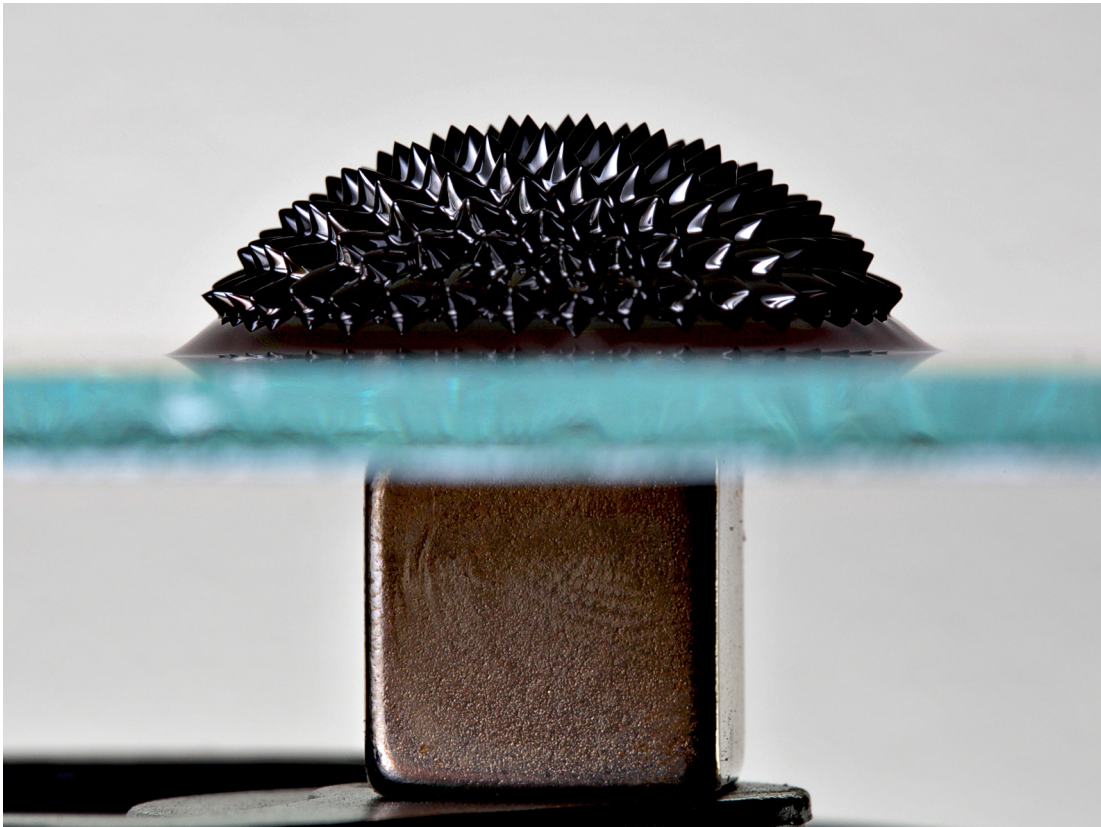


Figura 2.1: Goccia di ferrofluido deformata da un magnete permanente

all'utilizzo che si vuole fare del ferrofluido. Un altro elemento è la sostanza dispersiva. Per fare in modo che le nanoparticelle ferromagnetiche non formino agglomerati, ogni nanoparticella deve essere circondata da una sostanza che attivi una repulsione. La scelta più classica è quella di utilizzare un tensioattivo (ferrofluido sterico) ma è possibile scegliere anche particelle cariche, ad esempio, facendo sciogliere un acido nel liquido di sospensione per cui uno dei due prodotti di dissoluzione si leghi selettivamente alle nanoparticelle ferromagnetiche (ferrofluido ionico). La scelta di utilizzare un ferrofluido ionico porta a notevoli vantaggi in quanto rende possibile, aggiungendo o togliendo ioni dalla soluzione, regolare l'intensità della repulsione. Inoltre nel caso di ferrofluidi ionici è molto più semplice creare ferrofluidi a base acquosa.

Infine anche le nanoparticelle giocano un ruolo importante nel determinare le caratteristiche dei ferrofluidi. Le nanoparticelle possono essere di natura diversa (Cobalto, Magnetite...) e di dimensioni diverse che comunque solitamente si attestano intorno ai 10 nm. La figura 2.2 mostra uno schema esemplificativo di come la sostanza dispersiva e le nanoparticelle ferromagnetiche interagiscono.

Nonostante le particelle siano di materiale ferromagnetico il comportamento complessivo della maggior parte dei ferrofluidi è approssimativamente quello di un paramagnete. A causa dell'agitazione termica infatti una volta spento il campo magnetico esterno le nanoparticelle magnetizzate tenderanno a disallinearsi in tempi molto brevi. Inoltre avendo forma

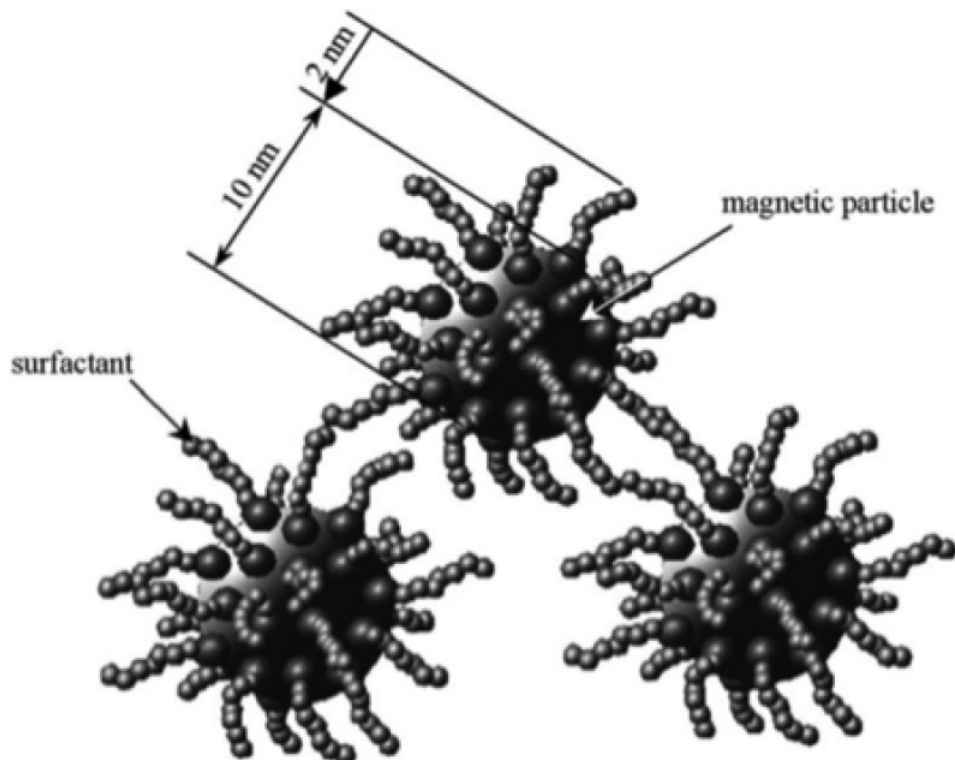


Figura 2.2: Nanoparticella di ferrofluido circondata da tensioattivi. Figura tratta da [15]

approssimativamente sferica, coppie di dipoli si possono avvicinare (nel limite concesso dalla sostanza dispersiva) e allinearsi con i dipoli opposti in modo da annullare il campo magnetico complessivo (un tipico esempio di questo fenomeno si ha con il comportamento delle sbarrette magnetiche come si vede in figura 2.3 (a)). Per precisione questa classe di fenomeni, che presentano campo nullo in assenza di campo esterno e risposta molto forte, cioè con suscettività magnetica paragonabile a quella dei ferromagneti, in presenza di campo magnetico esterno, è denominata superparamagnetismo [16]. Di recente è stato trovato un modo per ovviare al problema dell'agitazione termica e ottenere ferrofluidi ferromagnetici [17]. Il problema è stato risolto utilizzando come liquido di sospensione un cristallo liquido e dando una forma specifica a disco alle nanoparticelle ferromagnetiche. In questo modo le particelle non hanno più la tendenza ad avvicinarsi per annullare i campi magnetici ma come nel caso macroscopico 2.3 (b) tendono ad allinearsi. Inoltre la scelta di usare un cristallo liquido nematico consente di avere già un ordine complessivo del liquido che diminuisce l'effetto di agitazione termica 2.3 (c).

### Stabilità dei ferrofluidi

Il problema più grosso da affrontare nella sintesi dei ferrofluidi è la stabilità della dispersione colloidale. Prima di passare alle tecniche di sintesi nella prossima sezione vediamo brevemente quali siano le condizioni di stabilità per le soluzioni colloidali di ferrofluido:

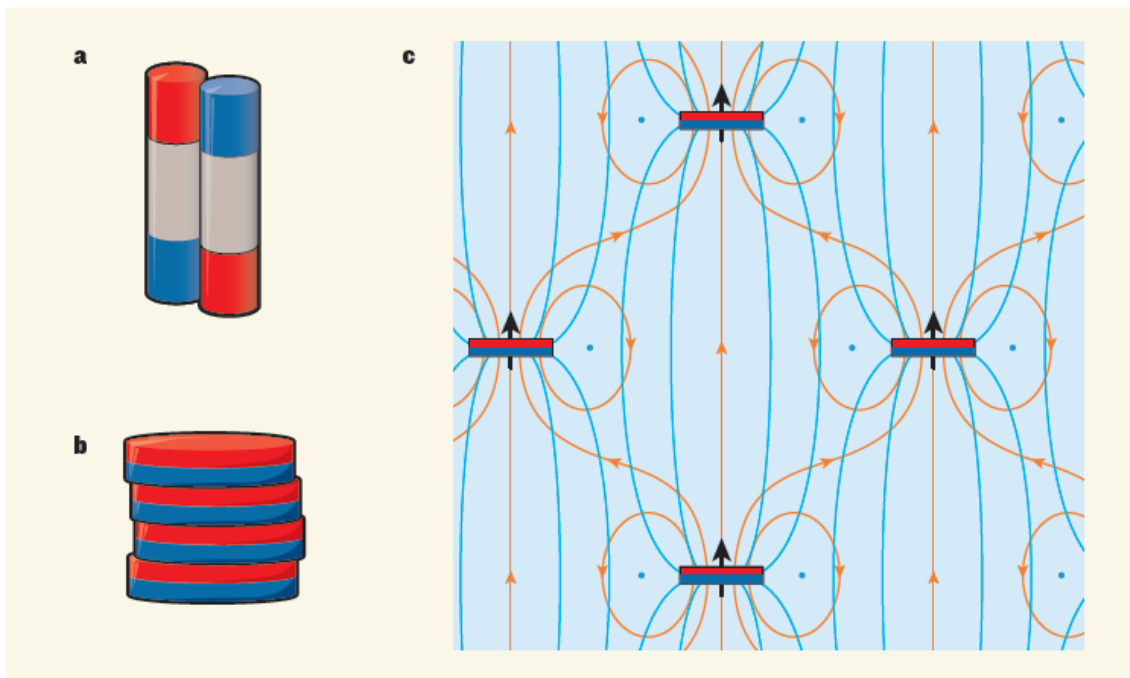


Figura 2.3: a) Tipico caso di allineamento a dipoli opposti per due sbarrette magnetiche, questo caso si può assimilare a quello che succede in assenza di un campo magnetico esterno per ferrofluidi con nanoparticelle di forma sferica; b) tipico caso di allineamento di dipoli per dischi magnetici sovrapposti; c) visualizzazione grafica di quello che succede per un ferrofluido ferromagnetico. Figura tratta da [17].

queste condizioni riguardano soprattutto la dimensione massima che possono assumere le nanoparticelle.

Partiamo facendo semplici considerazioni di tipo dimensionale [2]. Le grandezze in gioco a livello delle nanoparticelle sono:

- energia termica =  $k_B T$
- energia magnetica =  $\mu_0 M H V$
- energia gravitazionale =  $\Delta \rho V g L$

dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann pari a  $1,38 \times 10^{-23} N \cdot m \cdot K^{-1}$ ,  $T$  è la temperatura assoluta in gradi kelvin,  $\mu_0$  è la permeabilità magnetica del vuoto con valore  $4\pi \times 10^{-7} H \cdot m$ ,  $M$  la magnetizzazione del mezzo,  $H$  il campo magnetico esterno applicato,  $V = \pi 6d^3 m^3$  è il volume per una particella sferica di diametro  $d$  e  $L$  è l'elevazione nel campo gravitazionale. Iniziamo considerando il fenomeno di sedimentazione in un gradiente di campo dovuto alla presenza di una sorgente magnetica esterna. Le nanoparticelle sono attratte dalle regioni dove il campo magnetico è più intenso. In contemporanea, l'agitazione termica induce la diffusione delle stesse per moto statistico contrastando l'addensamento in una particolare regione. L'energia magnetica  $\mu_0 M H V$  rappresenta il lavoro reversibile necessario per muovere una particella da una zona del fluido in cui il campo magnetico è  $H$  ad una al di fuori dell'influsso del campo:

$$W = - \int_H^0 \mu_0 \frac{dH}{ds} V M ds \approx \mu_0 M H V \quad (2.1)$$

Presupposto che esistano regioni al di fuori dell'influsso del campo magnetico, la stabilità del fluido è garantita da un maggior contributo dell'energia termica rispetto a quella magnetica. Di conseguenza la condizione di stabilità diventa:

$$\frac{\text{thermal energy}}{\text{magnetic energy}} = \frac{k_B T}{\mu_0 M H V} \geq 1 \quad (2.2)$$

Isolando il volume e poi ricordando la formula per il volume di una sfera si trova una condizione per il raggio:

$$d \leq \left( \frac{6k_B T}{\pi \mu_0 M H} \right)^{1/3} \quad (2.3)$$

Sostituendo ora con valori tipici di campo magnetico  $H$  e magnetizzazione della magnetite a T ambiente si ottiene un valore limite massimo per  $d \approx 10nm$ . Oltre al contributo del campo magnetico alla sedimentazione vanno aggiunti anche i contributi del campo gravitazionale (che si rivela essere di dimensioni trascurabili in confronto agli altri) e dei contributi di interazione di dipolo magnetico e delle forze di Van Der Waals. Esaminiamo rapidamente gli altri contributi.

Contributo gravitazionale:

$$\frac{\text{gravitational energy}}{\text{magnetic energy}} = \frac{\Delta \rho g L V}{\mu_0 M H V} \approx 0,05 \quad (2.4)$$

Dove sono stati sostituiti i valori tipici per una quantità macroscopica (ad esempio le dimensioni di un becher)  $L = 0,05m$ ,  $\Delta\rho = \rho_{solid} - \rho_{fluid} = 4300kg \cdot m^{-3}$ .

L'energia di interazione dipolo-dipolo può essere valutata con:

$$E_{dd} = \frac{\pi \mu_0 M^2 d^3}{9 (l + 2)^3} \quad (2.5)$$

Con  $l$  la distanza tra le particelle. Se consideriamo l'energia di contatto  $l = 0$  e paragoniamo il contributo di dipolo a quello termico otteniamo:

$$\frac{\text{thermal energy}}{\text{dipole - dipole energy}} = \frac{k_B T}{1/12 \mu_0 M^2 V} \geq 1 \quad (2.6)$$

Che corrisponde di nuovo ad una condizione sulla dimensione massima delle nanoparticelle pari a:  $d \approx 10nm$ .

L'attrazione di Van Der Waals si instaura spontaneamente tra particelle neutre a causa della presenza delle oscillazioni elettriche di dipolo-dipolo. Una stima dell'energia di attrazione di Van Der Waals è data dal modello di Hamaker:

$$E_{VDW} = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l + 2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l + 2)^2} \right] \quad (2.7)$$

Va notato che l'energia di Hamaker è proporzionale a  $l^{-1}$  per sfere vicine e  $l^{-6}$  per sfere distanti. In particolare la dipendenza  $l^{-1}$  ci indica che è necessaria energia "infinita" per separare due sfere a contatto. Per garantire la stabilità del ferrofluido è necessario quindi impedire il contatto tra le nanoparticelle. Per fare questo viene aggiunta una interazione repulsiva a corto raggio garantita dalla sostanza dispersiva.

Come già accennato ci sono due metodi per garantire una forza repulsiva a corto raggio: repulsione sterica e repulsione elettrica. La repulsione sterica si ottiene legando le teste apolare di tensioattivi alle nanoparticelle e lasciando le code polari a contatto con il solvente nel caso di un solvente polare come l'acqua. La repulsione elettrica si ottiene facendo aderire alle nanoparticelle specifici ioni in modo che a corto raggio l'azione di schermatura data dagli ioni della soluzione venga meno e si instauri la forza repulsiva.

Considerata ora l'azione combinata di attrazione magnetica, attrazione di Van Der Waals e repulsione sterica si ottiene una interazione netta che è la somma di tutti i contributi. In figura 2.4 si possono vedere che ruolo giocano i vari contributi nel caso di particelle di magnetite di dimensione media 10 nm. E' importante notare anche che la repulsione sterica e di conseguenza la repulsione elettrica devono essere sufficientemente forti per impedire l'aggregazione e la conseguente sedimentazione. Nel caso in figura 2.4 si vede ad esempio che le code dei tensioattivi utilizzati devono avere una lunghezza pari o superiore ai 2 nm per iniziare ad avere un effetto repulsivo efficace.

## 2.2 Tecniche di sintesi e caratterizzazione

Abbiamo visto che uno dei fattori più importanti quando si parla di ferrofluidi è la stabilità della dispersione colloidale. Al fine di ottenere una dispersione colloidale stabile è

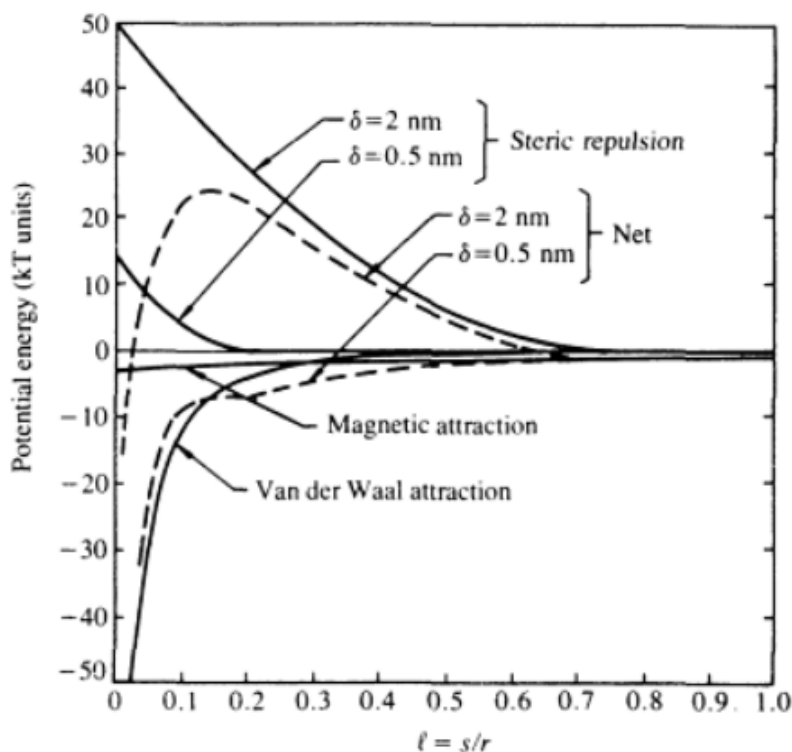


Figura 2.4: Grafico esemplificativo dei contributi di attrazione - repulsione per la stabilità dei ferrofluidi (magnetite,  $d = 10 \text{ nm}$ )

fondamentale predisporre tecniche di sintesi particolari. Per i ferrofluidi esistono tecniche di produzione a livello industriale e tecniche più raffinate utilizzate per scopi di ricerca. Storicamente il primo metodo per la sintesi di ferrofluidi è stato il seguente. Il primo passaggio consiste nel macinare materiale magnetico per un arco di tempo molto lungo, in modo da ottenere particelle di dimensione submicrometrica. Successivamente si aggiungeva alla polvere così creata un tensioattivo disciolto in soluzione. Aspettando che il tensioattivo si leghi alle nanoparticelle si ottiene il ferrofluido. Questa tecnica si è rivelata nel tempo lunga e dispendiosa. La tecnica che attualmente viene usata più frequentemente è quella scoperta da Renè Massart nel 1979 [18].

Approfondiamo quindi la tecnica di Massart per la sintesi di ferrofluidi. Prima di tutto è necessario mescolare nella giusta proporzione due soluzioni di cloruro ferrico (40 ml 1 M) e cloruro ferroso (10 ml, 2 M, in HCl 2 M) e una soluzione di ammoniaca (500 ml, 0,7 M). La proporzione tra cloruro ferrico e ferroso rispetta in massa quella necessaria per creare la magnetite ( $Fe_3O_4$ ). Eseguita questa operazione si genera un precipitato gelatinoso che viene isolato. Ci sono due modi per trattare il precipitato:

- Soluzione alcalina: il precipitato viene peptizzato aggiungendo una soluzione 1 M di idrossido di tetrametilammonio
- Soluzione acida: si aggiunge una soluzione 2 M di acido perclorico e effettuata una centrifugazione si diluisce con acqua il prodotto.

Con la tecnica descritta è molto semplice ottenere soluzioni molto concentrate di ferrofluido a base acquosa, mentre è molto più complesso ottenere soluzioni ad elevata concentrazione con la tecnica meccanica. La tecnica di Massart serve per sintetizzare ferrofluidi del tipo ionico dove la stabilità delle soluzioni è garantita dalla repulsione elettrostatica.

Un fattore da considerare è che con questa tecnica ( ma anche con la tecnica meccanica ) si ottengono dimensioni delle nanoparticelle della grandezza corretta (circa 10 nm) ma purtroppo la dispersione è troppo elevata per considerare ininfluenza la variazione di diametro. Le dispersioni colloidali in cui non si possono considerare le particelle tutte della stessa grandezza vengono dette polidisperse. Visto che il comportamento dei ferrofluidi dipende fra le altre cose anche dalla dimensione delle nanoparticelle la ricerca di un metodo per isolare un campione monodisperso è cruciale. Vediamo come possiamo raggiungere questo scopo. Una tecnica per ottenere un ferrofluido monodisperso è presentata in [19]. Da qui in avanti faremo riferimento al caso di un ferrofluido ionico acido. La procedura di isolamento per dimensione si basa sulle proprietà termodinamiche di dispersioni acquose di nanoparticelle. La stabilità dei ferrofluidi ionici è assicurata dalla repulsione elettrostatica tra le nanoparticelle ricoperte da ioni. Se viene aggiunta soluzione elettrolitica la forza di repulsione viene via via più schermata dalla maggiore presenza di ioni in soluzione; ad un certo punto si osserva una transizione di fase nel campione. Tale transizione è una tipica flocculazione: si separa all'interno della dispersione una fase solida che inizia a precipitare. Per queste transizioni si osserva, sia dal punto di vista teorico che sperimentale, che la fase concentrata contiene particelle più grandi delle fase diluita.

Per fare in modo che le superfici delle nanoparticelle precipitate non vengano disattivate e possano essere successivamente ridiluite bisogna avere l'accortezza di usare come soluzione elettrolitica lo stesso acido con cui si è generata la dispersione colloidale iniziale.

A questo punto la procedura da seguire è abbastanza semplice: partendo dalla soluzione iniziale si aggiunge acido monitorando il PH della soluzione; non appena si osserva la transizione di fase si accentua la precipitazione inserendo un campo magnetico esterno. Una volta separati i due campioni si diluisce il precipitato facendo tornare in soluzione le nanoparticelle e si replica la procedura su entrambe le soluzioni così ottenute. CPassiamo ora a mostrare come si possano caratterizzare questi diversi campioni.

Principalmente gli aspetti da caratterizzare in una soluzione di ferrofluido sono due: la frazione di materiale magnetico nella soluzione e la distribuzione del diametro delle nanoparticelle.

Per quanto riguarda la frazione volumetrica di materiale ferromagnetico all'interno della soluzione la caratterizzazione si effettua tramite una titolazione del ferro. Passiamo ora alla determinazione della distribuzione del diametro delle particelle.

La distribuzione della dimensione delle particelle è solitamente ben descritta da una legge log-normale [19]

$$p(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp \left[ -\frac{1}{2\sigma^2} \left( \ln \frac{D}{D_0} \right)^2 \right] \quad (2.8)$$



dove  $D_0$  è il valore più probabile e  $\sigma$  la deviazione standard. Il valor medio  $\langle D \rangle$  per il diametro può essere molto diverso dal valore più probabile e i due valori sono legati da:

$$\langle D \rangle = D_0 \exp(0.5\sigma^2) \quad (2.9)$$

Per determinare i parametri della legge appena descritta si può procedere con due diverse tecniche sperimentali: microscopia TEM e curve di magnetizzazione. La determinazione tramite microscopia TEM si effettua andando semplicemente ad analizzare le immagini, di cui si può vedere un esempio in figura 2.5(a) misurando il diametro particella per particella. Le curve di magnetizzazione possono essere ricavate tramite un magnetometro a campione vibrante [20]. Una volta ricavata la curva di magnetizzazione, di cui si può vedere un esempio in figura 2.5 (b), si interpolano i dati sfruttando il formalismo di Langevin per cui:

$$M = m_s \phi \left( \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right) \quad (2.10)$$

dove  $\xi = \mu_0 m_s V H / k_B T$  è il parametro di Langevin con  $\mu_0$  la permeabilità magnetica del vuoto,  $m_s$  la magnetizzazione di saturazione del materiale magnetico,  $H$  il campo magnetico,  $k_B$  la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $V$  il volume delle particelle e  $\phi$  la frazione volumetrica delle particelle in sospensione. Nel caso di un campione polidisperso è necessario pesare l'espressione di Langevin con la distribuzione log-normale di cui abbiamo accennato sopra.

Interpolando i dati ottenuti con la curva di Langevin pesata si può risalire alla distribuzione dei diametri delle nanoparticelle. Un'ultima osservazione da fare sull'utilizzo di queste due tecniche è che non presentano completo accordo ma che solitamente il diametro medio ricavato dalla microscopia TEM è circa il 10% più grande rispetto a quello ricavato dalla magnetizzazione e che la deviazione standard risulta sempre minore con la tecnica TEM rispetto a quella ricavata dalla curva di magnetizzazione [21].

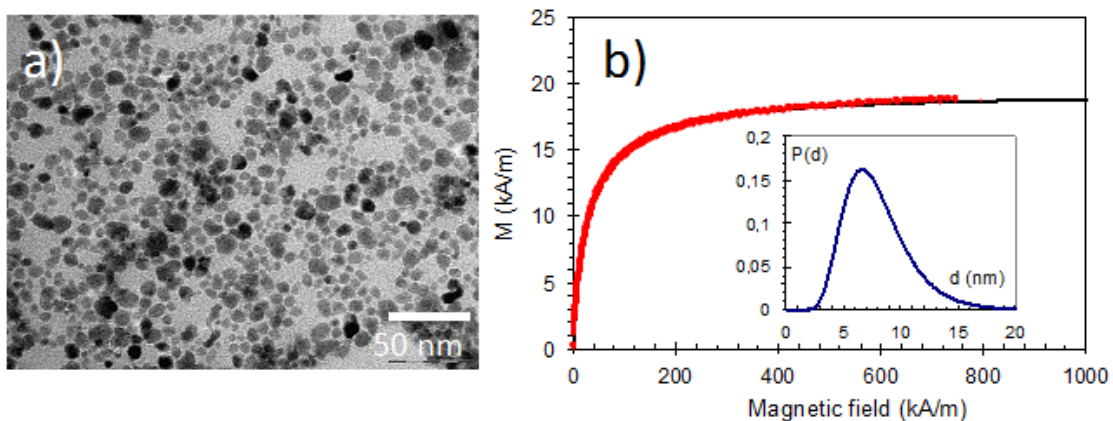


Figura 2.5: Tecniche di caratterizzazione: a) immagine a microscopio TEM delle nanoparticelle ferromagnetiche; b) curva di magnetizzazione per il ferrofluido

## 2.3 Microfluidica dei ferrofluidi

Concludiamo l'introduzione sui ferrofluidi approfondendo quali siano stati finora gli sviluppi dello studio degli stessi nel campo della microfluidica. Come vedremo la ricerca al riguardo è si iniziata già da tempo ma presenta una forte spinta soprattutto negli ultimi anni da quando le possibilità di controllo del moto delle gocce si sono sviluppate nel dettaglio. L'argomento è quindi fortemente attuale e presenta ancora ampie possibilità di sviluppo. Prima partiremo da quali siano stati gli studi effettuati finora per quanto riguarda la bagnabilità di gocce di ferrofluido e l'equilibrio su piani orizzontali, poi passeremo ad approfondire l'effetto Rosensweig alla scala microfluidica per infine analizzare quali siano le tecniche di controllo del moto sperimentate finora.

Lo studio della bagnabilità dei ferrofluidi sotto l'influsso del campo magnetico è detto magnetowetting. Fino a questo punto sono state effettuate varie ricerche al riguardo [22], [23], [24], [25], [26] di cui a seguire saranno riassunti i risultati ottenuti. Innanzitutto ci si è interessati delle forme di equilibrio delle gocce di ferrofluido; gli studi effettuati prendono in causa solamente l'influsso di campi magnetici uniformi e i risultati ottenuti mostrano una dipendenza della forma delle gocce dal modulo del campo magnetico applicato. In particolare i primi studi effettuati al riguardo [22] [23] partendo da osservazioni sperimentali cercano di ricavare le forme di equilibrio delle gocce in dipendenza di campo magnetico e gravitazionale con simulazioni teoriche. I risultati ottenuti visualizzabili in figura 2.6 sono messi in relazione ai numeri di Bond gravitazionale e magnetico:

$$B_g = \frac{\rho g h^2}{\sigma} \quad , \quad B_m = \frac{\mu_0 H_0^2 h}{\sigma} \quad (2.11)$$

In generale quello che si osserva dalle simulazioni è che le gocce tendono ad aumentare l'altezza e diminuire il diametro all'aumentare del modulo del campo magnetico uniforme. Come vedremo questa osservazione è del tutto generica ed è valida su qualsiasi superficie siano depositate le gocce. Ricordiamo che fino a questo punto sono stati considerati solamente campi magnetici uniformi. Di recente il magnetowetting ha subito un'ulteriore spinta probabilmente a causa del fatto che manca ancora oggi uno studio sistematico sulle proprietà di wetting dei liquidi magnetici. Gli ultimi tre articoli presi in esame poco sopra sono stati scritti negli ultimi 5 anni e hanno come obiettivo proprio il colmare questa lacuna. Purtroppo sono ancora ben distanti dal dare una descrizione completa e proprio per questo una degli obiettivi della tesi è cercare di dare una descrizione più approfondita del fenomeno rispetto ai risultati già ottenuti. In [24] N.T. Nguyen et al. prendono in considerazione le variazioni di tre parametri fondamentali per la descrizione della morfologia delle gocce in funzione del campo magnetico; queste tre grandezze sono: l'angolo di contatto  $\theta$ , l'altezza  $h$  e il diametro di base  $D$ . I risultati dell'esperimento indicano che per un ferrofluido molto simile a quello utilizzato nel corso dell'attività di tesi (1,8 vol. % di  $Fe_3O_4$  con nanoparticelle di 10 nm di diametro) una dipendenza lineare delle 3 caratteristiche in funzione del campo magnetico. In particolare come si può vedere in figura 2.7, si osserva all'aumentare del campo magnetico un aumento del diametro di base e una diminuzione sia

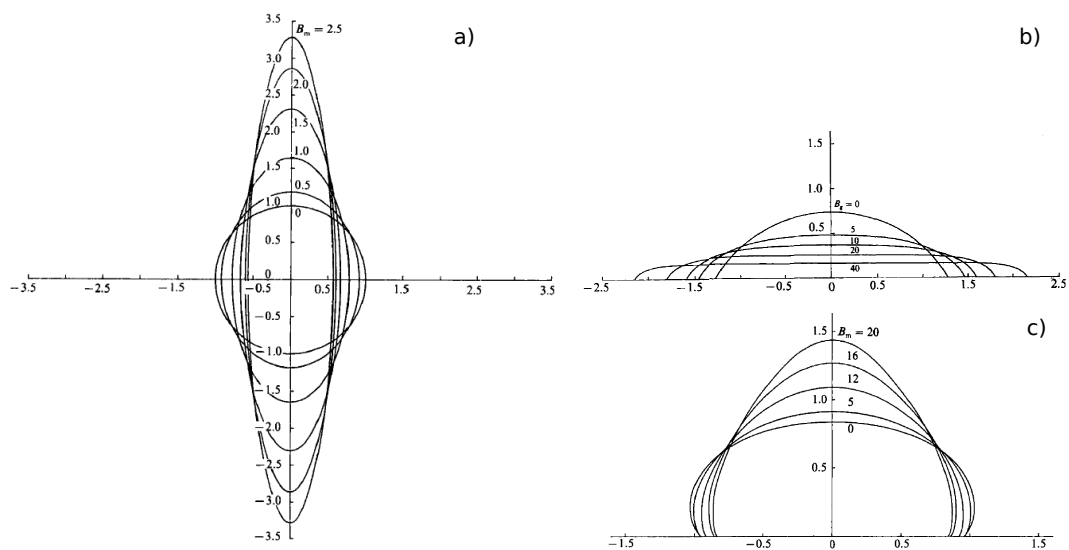


Figura 2.6: Forma delle gocce di ferrofluido al variare di campo magnetico e gravitazionale: a) goccia libera con  $B_g = 0$  e  $B_m$  variabile; b) goccia depositata su una superficie idrofila con  $B_m = 0$  e  $B_g$  variabile; c) goccia depositata su una superficie idrofoba con  $B_g = 5$  e  $B_m$  variabile. Figura tratta da [22]

dell'altezza sia dell'angolo di contatto. Questi risultati, contrastanti con i risultati trovati in [22] e [23], vengono giustificati spiegando che la discrepanza è principalmente dovuta al fatto che il campo usato nel corso degli esperimenti non può essere considerato uniforme in confronto alle dimensioni della goccia.

In [26] sempre N.T. Nguyen analizza il comportamento di *marbles* di ferrofluido sotto l'influsso di campi magnetici. In particolare conferma anche nel caso di comportamento di tipo superidrofobo l'andamento trovato in precedenza sulla superficie idrofile dei tre parametri  $\theta$ ,  $h$  e  $D$  in funzione del campo magnetico.

Riassumendo si trova che in presenza di campi magnetici le gocce di ferrofluido si deformano in modo non banale a seconda se sottopongono le gocce a campi magnetici uniformi o non uniformi. Scopo dello studio di tesi è anche quello di dare una valutazione quantitativa a questi fenomeni. Legato strettamente al fenomeno del magnetowetting è lo studio dell'instabilità di Rosensweig nel caso microfluidico.

L'instabilità di Rosensweig [27] è un'instabilità all'interfaccia tra il ferrofluido e un altro fluido (ad esempio l'aria). L'instabilità di cui possiamo osservare immagini esplicative in figura 2.8 sorge quando raggiunto un determinato valore di campo magnetico esterno sulla superficie si iniziano ad osservare delle increspature ordinate e ad un successivo aumento di  $B$  tutta la superficie del liquido si organizza in un pattern di punte e depressioni estremamente ordinato dal punto di vista geometrico.

Questa instabilità è stata studiata anche nel caso di gocce di ferrofluido depositate su superfici di tipo diverso [11] [28]. Sia nel caso di superfici idrofile che nel caso di superfici superidrofobe si osserva che raggiunto il valore critico di campo magnetico la goccia

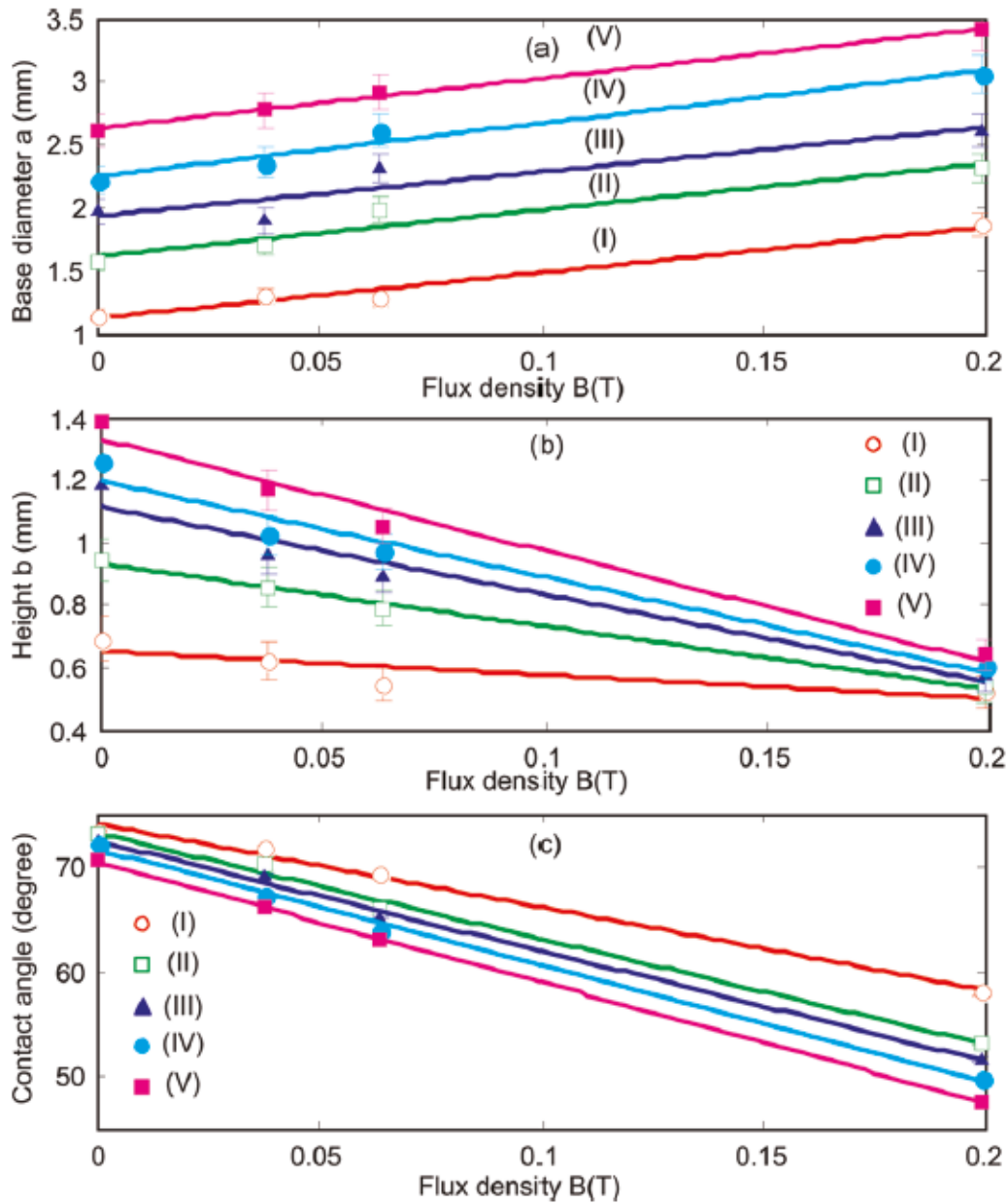


Figura 2.7: Variazione delle tre caratteristiche chiave per la descrizione della morfologia delle gocce in funzione del campo magnetico. Dall'alto verso il basso: diametro di base, altezza e angolo di contatto. Le gocce sono state posate su una superficie idrofila. Figura tratta da [24]

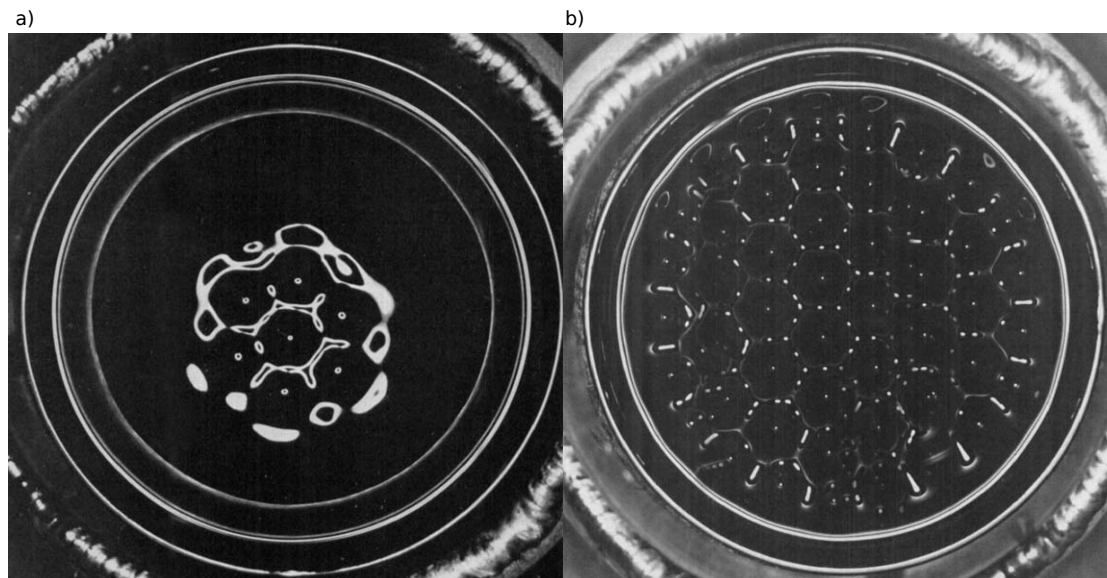


Figura 2.8: Immagini dell'esperimento originale di Cowley e Rosensweig: a) immagine della superficie del liquido subito dopo il raggiungimento del valore limite di campo magnetico, come si può vedere appare un pattern a simmetria esagonale preciso limitato al centro del contenitore; b) immagine della superficie dopo un piccolo aumento del 2 % di campo magnetico dal valore limite, il pattern è esteso a tutta la superficie esposta all'aria e ha una chiara simmetria esagonale. Figura tratta da [27]

inizia a dividersi e man mano che si aumenta il campo magnetico il numero di gocce figlie aumenta sempre di più; possiamo osservare questo fenomeno nelle figure 2.9, 2.10, 2.11 in immagini esplicative dei due studi citati. In figura 2.10 si può osservare un'altra cosa interessante: si nota infatti che avvicinandosi dal basso al valore critico di campo magnetico la goccia tende ad alzarsi fino a formare un cono appuntito; questa osservazione va considerata in particolare in relazione allo studio di tesi e perché completa gli studi fatti sul magnetowetting citati in precedenza. Una volta raggiunto questo stadio basta un lieve aumento di  $B$  per raggiungere l'instabilità e la relativa suddivisione in gocce più piccole secondo uno schema rappresentato in figura 2.11.

Sono moltissime negli ultimi anni le ricerche effettuate nell'ambito del controllo del moto di liquidi magnetici. La maggior parte degli studi usa un magnete permanente di dimensioni paragonabili a quelle della goccia per guidare la goccia stessa sulla superficie spostando il magnete al di sotto di essa. Questo tipo di studi sono stati effettuati: su superfici idrofile [24], su superfici idrofobe [29], su superfici superidrofobe [30], nel caso di *marbles* [26] nel caso di gocce di ossigeno liquido comprendendo l'effetto Leidenfrost [31] [32] fino ad arrivare a uno studio sull'utilizzo di magneti per il controllo sincrono e logico di gocce per creare chip a operatori logici [33]. Alla luce di quanto elencato si capisce che i ferrofluidi si prestano ottimamente al controllo del moto, anche di precisione, alla scala microfluidica. Il fatto che ad esempio si riescano a creare anche chip logici è indicativo delle potenzialità in gioco.

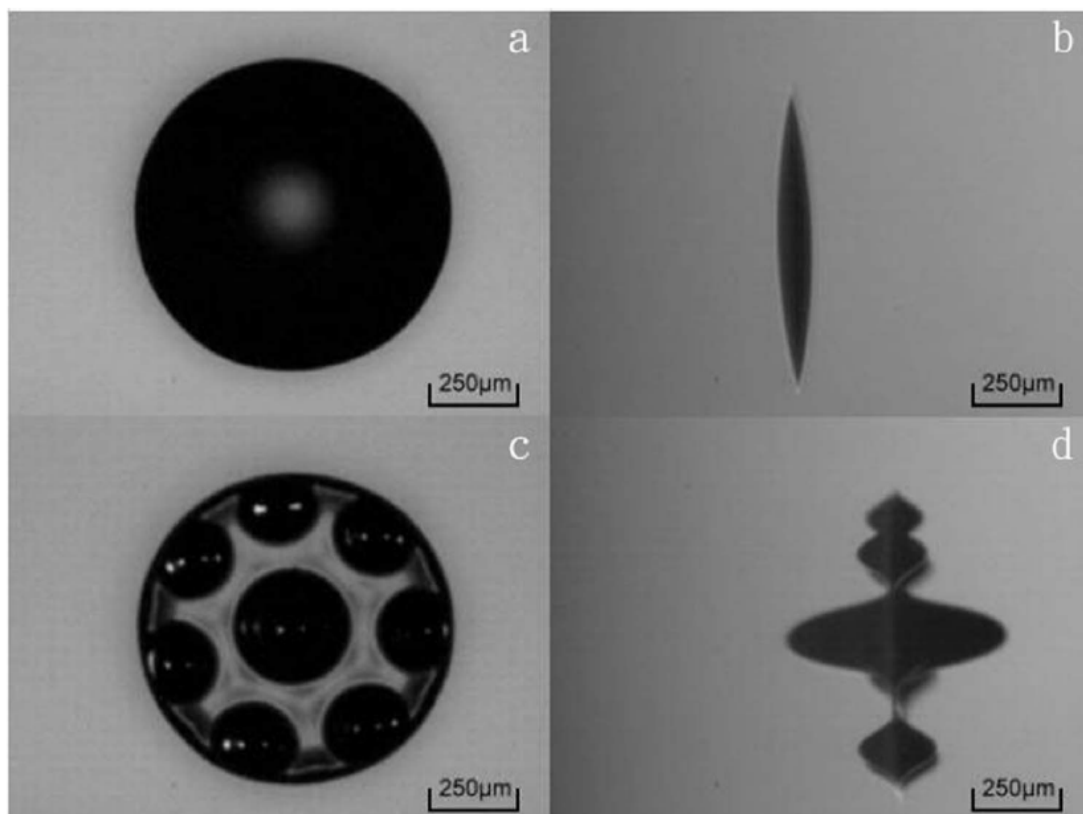


Figura 2.9: Immagini relative ad una goccia, depositata su una superficie di vetro, con diametro iniziale  $D \approx 900 \mu m$ . a) e c) vista dall'alto, b) e d) vista laterale (con forza gravitazionale diretta verso sinistra). a) e b) rappresentano la goccia prima del raggiungimento del campo critico ; c) e d) rappresentano la goccia una volta che la stessa si è suddivisa dopo il raggiungimento de campo critico, si può osservare come la geometria sia molto ordinata con una goccia centrale più grande e sette più piccole intorno (questo è solo uno dei possibili schemi ordinati che è possibile ottenere). Figura tratta da [28]

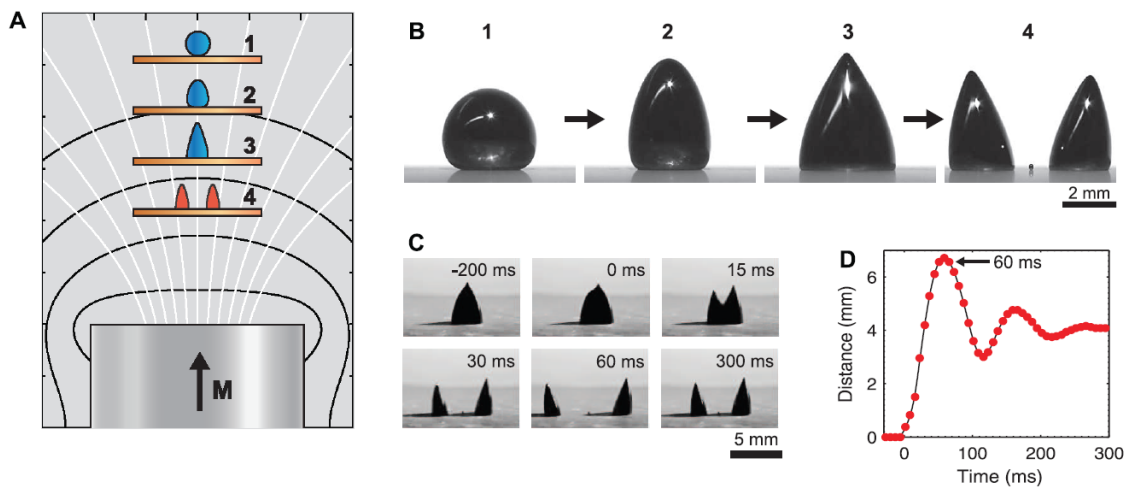


Figura 2.10: Immagini che rappresentano il caso di separazione iniziale in due gocce di una goccia depositata su superficie superidrofoba: A) vista schematica di come viene effettuato l’esperimento, da 1 a 4 aumento del campo magnetico e raggiungimento del valore critico tra i momenti 3 e 4; B) immagini di gocce da  $20\mu\text{l}$  sempre negli stessi step da 1 a 4; C) sequenza temporale dell’evento di instabilità con oscillazione della distanza tra le gocce suddivise; D) analisi quantitativa della distanza in funzione del tempo delle gocce suddivise subito dopo la separazione. Figura tratta da [11]

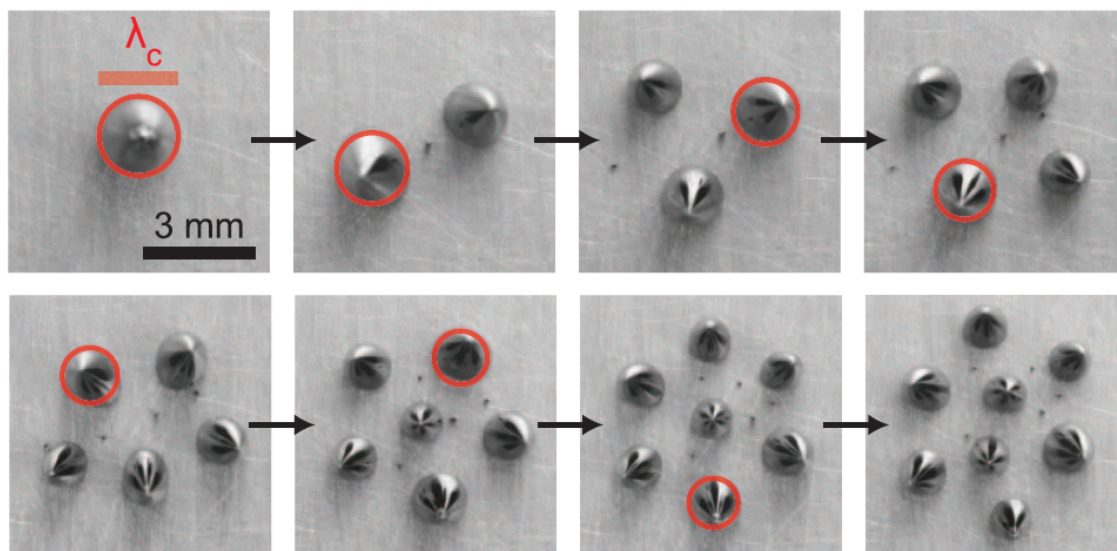


Figura 2.11: Immagini relative alla suddivisione in gocce all’aumentare del campo magnetico su superfici superidrofobe. Come si può notare man mano che le gocce si dividono mantengono sempre una disposizione geometricamente ordinata. Figura tratta da [11]

Da quanto visto finora risalta in modo particolare l'assenza di uno studio quantitativo sistematico sulle proprietà di wetting dei ferrofluidi alla scala microfluidica. Inoltre abbiamo visto che, nonostante venga considerato in modo qualitativo in alcuni studi, l'influsso del gradiente del campo magnetico non è mai stato considerato dal punto di vista quantitativo, dando sempre per scontato che il maggiore protagonista in gioco per quanto riguarda i fenomeni microfluidici dei ferrofluidi sia il modulo del campo magnetico. Al fine di fornire basi più complete riguardo alla conoscenza del comportamento dei ferrofluidi alla scala microfluidica, lo studio di tesi si propone di colmare il vuoto quantitativo riguardo alle proprietà statiche di wetting e di cercare di capire nel dettaglio quale sia il ruolo del gradiente di campo magnetico nei fenomeni osservati.



## Capitolo 3

# Procedure sperimentali preliminari

Per questo studio si è sviluppata una nuova metodologia che combina misure di wetting con l'applicazione di campi magnetici. In questo capitolo prenderemo in considerazione tutte quelle procedure sperimentali messe a punto per poter effettuare le misure finali e per potere dare una base solida alla ricerca sperimentale. Partendo dalla descrizione dell'apparato sperimentale, passeremo poi a descrivere il metodo di preparazione delle superfici e alla sintesi e caratterizzazione dei ferrofluidi utilizzati per la ricerca di tesi. Infine descriveremo la procedura di caratterizzazione dei magneti utilizzati per effettuare le misure.

### 3.1 Descrizione apparato sperimentale

L'apparato sperimentale è stato assemblato, a partire da una base già esistente, nel corso della prima parte dell'attività di tesi in laboratorio. L'apparato di misura consiste di:

- due telecamere Manta G-146 (Allied Vision Technologies) con obiettivi telecentrici e illuminazione led che permettono di raccogliere immagini delle gocce in due viste perpendicolari;
- uno strumento per la movimentazione dei magneti permanenti;
- una pompa siringa di precisione World Precision Instruments, Inc. ;
- un sistema con movimentatori di precisione per il sostegno della superficie su cui si effettua la misura.

L'apparato completo è schematizzato in figura 3.1 e mostrato in figura 3.2 e permette di ottenere una più che buona riproducibilità delle misure grazie al sistema di precisione per il deposito della goccia.

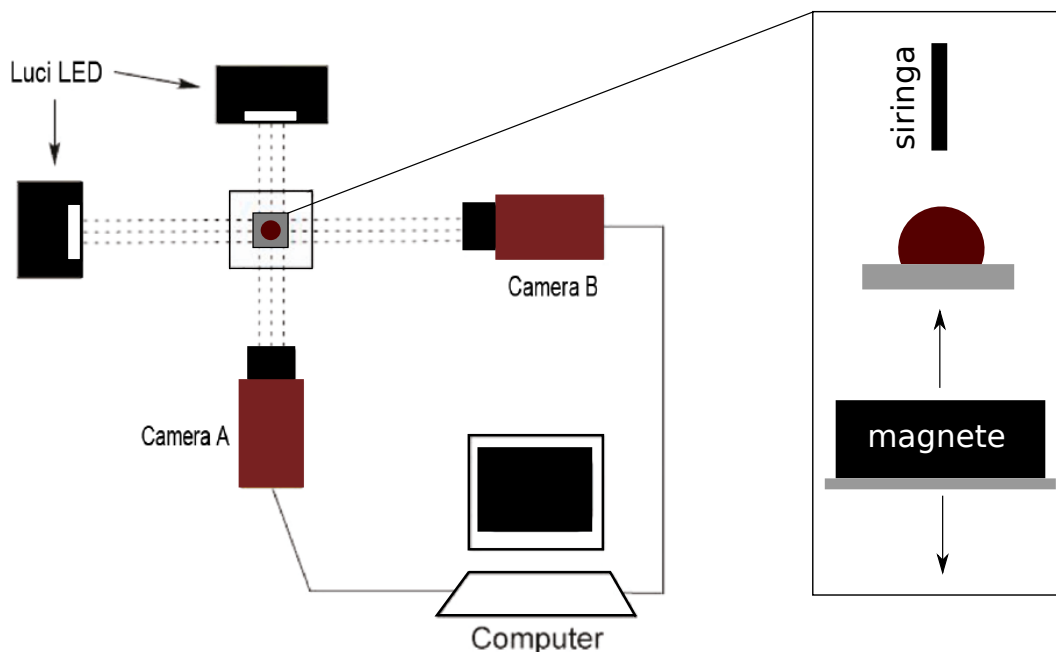


Figura 3.1: Disposizione delle telecamere Manta per la raccolta di immagini delle gocce.

Le due telecamere Manta G-146, che hanno una risoluzione massima di 1388x1038 pixel, dotate di obiettivo telecentrico consentono di ottenere immagini con un rapporto di conversione fisso pari a 425 pixels per mm. L'illuminazione è fornita da una luce LED collimata. Lo strumento per la movimentazione dei magneti permanenti è composto da un motore passo passo e una vite senza fine a passo costante che permettono di ottenere spostamenti verticali anche al di sotto del decimo di millimetro (2000 passi corrispondono a 1 mm). La goccia viene depositata sul vetrino con una pompa siringa mobile (World Precision Instruments, Inc.) con la seguente procedura: si produce la goccia di un dato volume alla punta della siringa, poi con un movimentatore micrometrico verticale si avvicina lentamente la superficie orizzontale fino a che la goccia aderisce alla stessa. Data la sua semplicità e versatilità questo apparato si presta ottimamente alla misura di angoli di contatto, altezza e diametro di base delle gocce anche nelle condizioni più particolari. Infatti quando le gocce diventano troppo grandi per essere contenute nell'immagine è sufficiente cambiare l'obiettivo mantenendo immutate le impostazioni finali di tutto il resto dell'apparato (ricordandosi di cambiare la conversione px - mm ).

## 3.2 Preparazione delle superfici e caratterizzazione

Per l'attività di tesi sono state preparate due tipi di superfici:

- superfici di PDMS

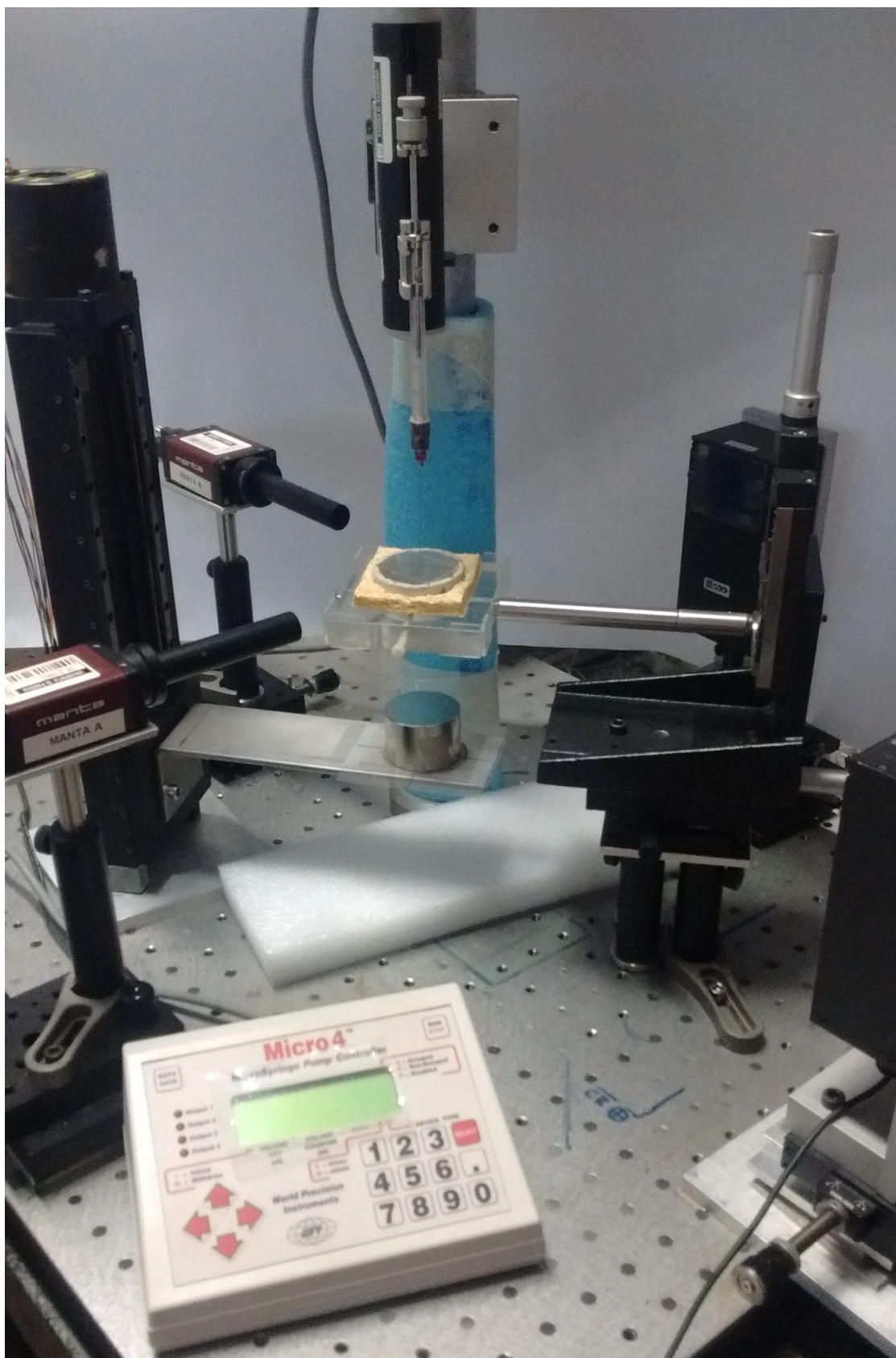


Figura 3.2: Fotografia apparato di misura

- superfici di NOA

Vediamo brevemente i passaggi richiesti per la preparazione di queste superfici. Partiamo dalle superfici di PDMS. Il PDMS (Poli-DiMetilSilossano) è un polimero organico a base siliconica, di formula chimica  $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ . Il PDMS presenta molte utili qualità, tra le quali: buona elasticità, non tossico, biocompatibile, poco costoso e trasparente al visibile. Il PDMS una volta polimerizzato ha caratteristiche idrofobe con angolo di contatto nominale per gocce di acqua distillata pari a  $107^\circ$ . Il PDMS all' inizio si trova in forma liquida, altamente viscosa, non polimerizzata. Per poter procedere con la polimerizzazione il PDMS liquido viene mescolato con un catalizzatore, in rapporto di peso 10:1. A causa dell'elevata viscosità mentre si mescola si creano delle bolle nel liquido che porterebbero a distorsioni dello stampo finale, quindi per eliminarle si procede con un degasaggio in basso vuoto. Una volta effettuato il degasaggio si versa una goccia di PDMS al centro di un mezzo vetrino precedentemente preparato e pulito in modo accurato. Infine per creare uno strato piano di spessore uniforme di PDMS si effettua un ciclo di spin-coating. A questo punto il campione è stato preparato nel modo corretto e si può procedere a polimerizzare il PDMS inserendo i campioni in forno a  $80^\circ C$  per circa 40 minuti. Una sintesi dei passaggi più importanti per la preparazione delle superfici di PDMS si può vedere in figura 3.3

Passiamo ora alla descrizione della preparazione delle superfici di NOA. Il NOA (Norland



Figura 3.3: schema della preparazione delle superfici di PDMS

Optical Adhesive) è un adesivo ottico, trasparente e liquido che polimerizza se esposto a luce ultravioletta. In particolare è stato usato il NOA 61 che ha la caratteristica di polimerizzare se esposto ultravioletti nel range 320-380 nm con picco attorno ai 365 nm. Il NOA rispetto al PDMS richiede meno passaggi per essere utilizzato. Viene solitamente conservato al buio e a temperatura controllata attorno ai  $4^\circ C$ . Per preparare i campioni di NOA, è sufficiente versare il prodotto sul mezzo vetrino preparato e pulito in precedenza, effettuare un processo di spin-coating per ottenere uno strato uniforme e poi esporre i campioni a radiazione ultravioletta tramite una lampada. Il NOA una volta polimerizzato ha caratteristiche idrofile con angolo di contatto nominale per gocce di acqua distillata attorno ai  $70 - 75^\circ$ . Una sintesi dei passaggi più importanti per la preparazione delle superfici di NOA si può vedere in figura 3.4

Una volta effettuate queste procedure i campioni sono pronti per l'utilizzo. Ogni campione può essere riutilizzato più volte per le misure a patto che alla fine di ogni utilizzo venga pulito correttamente con un lavaggio di acqua distillata, acetone e isopropanolo.

Al fine di utilizzare le superfici in modo corretto si è resa necessaria anche una caratteriz-



Figura 3.4: schema della preparazione delle superfici di NOA

zazione delle stesse. Per fare questo sono stati misurati gli angoli di contatto di gocce di ferrofluido in assenza di campo magnetico su tutti i campioni preparati. I risultati, come previsto si sono rivelati compatibili con quelli ottenuti utilizzando gocce di acqua in quanto il ferrofluido utilizzato per l'attività di tesi è a base acquosa. Per il PDMS il risultato della caratterizzazione fornisce un angolo di contatto pari a  $112 \pm 2^\circ$ ; per il NOA il risultato della caratterizzazione fornisce un angolo di contatto pari a  $67 \pm 3^\circ$ .

### 3.3 Sintesi e caratterizzazione dei ferrofluidi utilizzati nello studio di tesi

Un altro aspetto fondamentale da considerare tra le procedure sperimentali preliminari è la sintesi e la caratterizzazione dei ferrofluidi utilizzati nello studio di tesi. 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. Il ferrofluido è una soluzione acquosa contenente nanoparticelle di maghemite ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) di diametro medio 7,5 nm e con acido nitrico ( $HNO_3$ ) come sostanza disperdente, al ferrofluido è stato associato il codice FF-D64 ed è stato fornito a concentrazione 7,5 M misurata tramite assorbimento atomico. Il ferrofluido è stato sintetizzato con la procedura di Massart [18]. Segue il dettaglio della procedura di sintesi: il primo passo consiste nell'aggiungere idrossido di ammonio (1 L, 20% da VWR) ad una miscela di cloruro ferrico e ferroso (rispettivamente 0.9 M e 1.5 M). In questo modo si ottiene la magnetite, che poi è lavata con acqua distillata e acidificata con una soluzione di acido nitrico (360 mL, 2 M). La magnetite è ossidata a maghemite aggiungendo una soluzione di nitrato ferrico (800 mL, 1.3 M) e scaldando la soluzione così ottenuta ad  $80^\circ C$  per 30 min. A questo punto le nanoparticelle vengono lavate (con una soluzione di acido nitrico e con acetone) e poi successivamente disperse in acqua distillata. Queste nanoparticelle sono cariche positivamente con  $NO_3$  come contro-ioni. Le nanoparticelle risultanti consistono di domini ferromagnetici monocristallini di maghemite con un diametro di circa 7,5 nm. La determinazione del diametro è stata effettuata tramite l'utilizzo di un magnetometro a campione vibrante.

Infine con una dialisi è stata ottenuta la concentrazione finale delle nanoparticelle. A partire dal ferrofluido altamente concentrato sono state ricavate diverse soluzioni in modo da poter esplorare in modo completo un ordine di grandezza di concentrazioni. Il ferrofluido

Sigla magneti	forma	h [mm]	D [mm]	tipo	$B_r$ [T]
X-S	cilindro	$3 \pm 0.1$	$9 \pm 0.1$	N35	1,17-1,21
M-S	"	$10 \pm 0.1$	$10 \pm 0.1$	N45	1,32-1,37
M	"	$20 \pm 0.1$	$12 \pm 0.1$	N35	1,17-1,21
L	"	$30 \pm 0.1$	$45 \pm 0.1$	N45	1,32-1,37
Flat	"	$5 \pm 0.1$	$60 \pm 0.1$	N42	1,29-1,32
rec S	parallelepipedo	$3 \pm 0.1$	$75 \times 100 \pm 0.1$	N35	1,17-1,21
rec L	"	$15 \pm 0.1$	$100 \times 100 \pm 0.1$	N40	1,26-1,29

Tabella 3.1: Caratteristiche geometriche, di composizione e magnetiche dei magneti utilizzati

è stato diluito con una soluzione di acido nitrico  $10^{-2}M$ . Le soluzioni ottenute hanno le seguenti concentrazioni:  $0,2M$ ,  $0,415M$ ,  $0,83M$  e  $2.07M$ .

### 3.4 Caratterizzazione magneti

In tabella 3.1 sono elencate le caratteristiche geometriche e magnetiche dei magneti utilizzati nel corso del lavoro di tesi. Per prima cosa, ad ogni magneti è stata associata una sigla che verrà utilizzata da qui in avanti in ogni riferimento. I magneti utilizzati sono cinque cilindrici e due a forma di parallelepipedo. Le sigle relative al tipo indicano due caratteristiche importanti dei magneti: la lettera indica la temperatura massima entro al quale si può utilizzare il magneti, nel nostro caso la lettera N corrisponde a una temperatura di  $80^\circ C$ , il numero, legato alla magnetizzazione, invece indica la quantità di “energia magnetica” per volume contenuta nel materiale magnetico.  $B_r$  è il campo magnetico residuo: il legame tra campo magnetico residuo e magnetizzazione residua è semplicemente:  $B_r = \mu M_r$ ; dove  $M_r$  è la magnetizzazione residua,  $\mu$  è la permeabilità magnetica e  $B_r$  è il campo magnetico residuo.

E' stato caratterizzato il campo magnetico prodotto dai sette i magneti e dalle loro sovrapposizioni con un gaussmetro Hirts GM04 munito di una sonda Transverse Hall Probe PT1205. Vista la dimensione finita della sonda, di area attiva  $0,2 \times 0,22$  mm, e la risoluzione del gaussmetro di circa 1 mT il produttore consiglia di associare ad ogni misura effettuata un errore del 10 %. Per caratterizzare al meglio i magneti è stato scelto di campionare il campo magnetico nella sua componente perpendicolare alla superficie dei magneti  $B_z(z)$  lungo l'asse di simmetria e la componente parallela alla superficie  $B_r(r)$  lungo i diametri dei magneti. In figura è rappresentato uno schema delle due conformazioni scelte per il campionamento, a sinistra la conformazione per il campionamento lungo l'asse z, a destra quella per il campionamento lungo il diametro. Nelle figure 3.6 e 3.7 sono rappresentati alcuni esempi di profili magnetici ottenuti con la sonda. La figura 3.6 contiene due grafici separati per chiarezza di visualizzazione. In questi due grafici sono mostrati i profili magnetici della componente  $B_z(z)$  lungo l'asse z. Il profilo del magneti L è mostrato in entrambi i grafici per garantire un confronto più chiaro tra le due serie. La prima serie



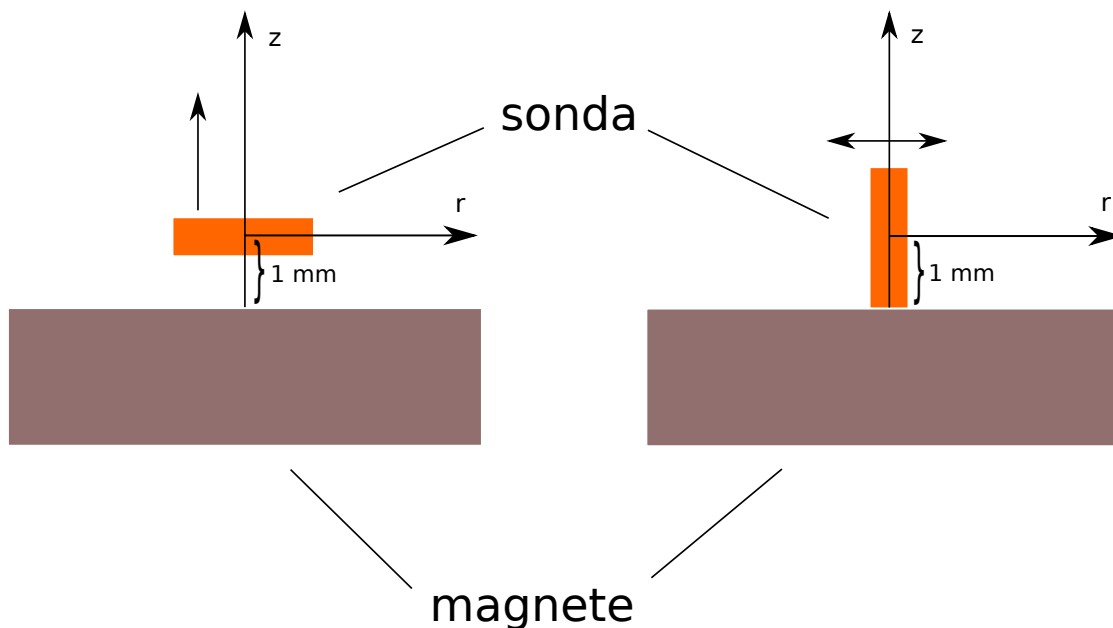


Figura 3.5: Schema delle posizioni reciproche tra sonda e magnete in fase di caratterizzazione.

di profili contenuta nel grafico a) fa riferimento ai magneti di piccole dimensioni ad elevato gradiente di campo magnetico; la seconda serie di profili nel grafico b) fa riferimento invece a profili di magneti di grandi dimensioni dal basso gradiente spaziale. La figura 3.7 invece contiene alcuni dei grafici corrispondenti alle misure dei profili magnetici della componente parallela alla superficie  $B_r(r)$  lungo i diametri dei magneti cilindrici e lungo una linea passante per il centro e perpendicolare ai lati per il magnete a forma di parallelepipedo. Dall'alto in basso e da sinistra a destra i profili fanno riferimento a magneti a dimensioni crescenti e a gradienti decrescenti. Il fatto che esista una zona negativa di campo magnetico dipende esclusivamente dalla direzionalità del campo misurato dalla sonda di hall.

In tabella 3.2 sono elencate le caratteristiche magnetiche misurate sperimentalmente di tutti i magneti e di loro sovrapposizioni. Il valore del campo magnetico a 1 mm è frutto di una misura diretta con la sonda, il valore di  $dB/dz$  è frutto di una interpolazione lineare effettuata tra i dati raccolti nel range 1-2 mm di distanza dalla superficie mentre il valore di  $dB/dr$  è frutto di un'interpolazione lineare nel range attorno all'asse di simmetria. Il motivo per cui si è deciso di sovrapporre i magneti è quello di aumentare la varietà delle caratteristiche in gioco e di ottenere magneti con campo simile ma gradiente molto differente. È interessante inoltre notare la correlazione tra i valori di  $dB/dz$  e quelli di  $dB/dr$ . In figura 3.8 è evidenziata la correlazione; sull'asse orizzontale sono rappresentati i valori di  $dB/dz$  mentre sull'asse verticale i valori di  $dB/dr$  riportati in tabella 3.2. È stata effettuata una interpolazione lineare con i seguenti risultati: intercetta  $10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-4}$ , pendenza  $0,547 \pm 0,005$  e  $\chi$  quadro ridotto 0,9993. Per i magneti cilindrici si è cercato infine di confrontare i dati ricavati sperimentalmente con la previsione teorica. L'andamento della componente normale del campo magnetico lungo l'asse di simmetria  $z$  all'aumentare

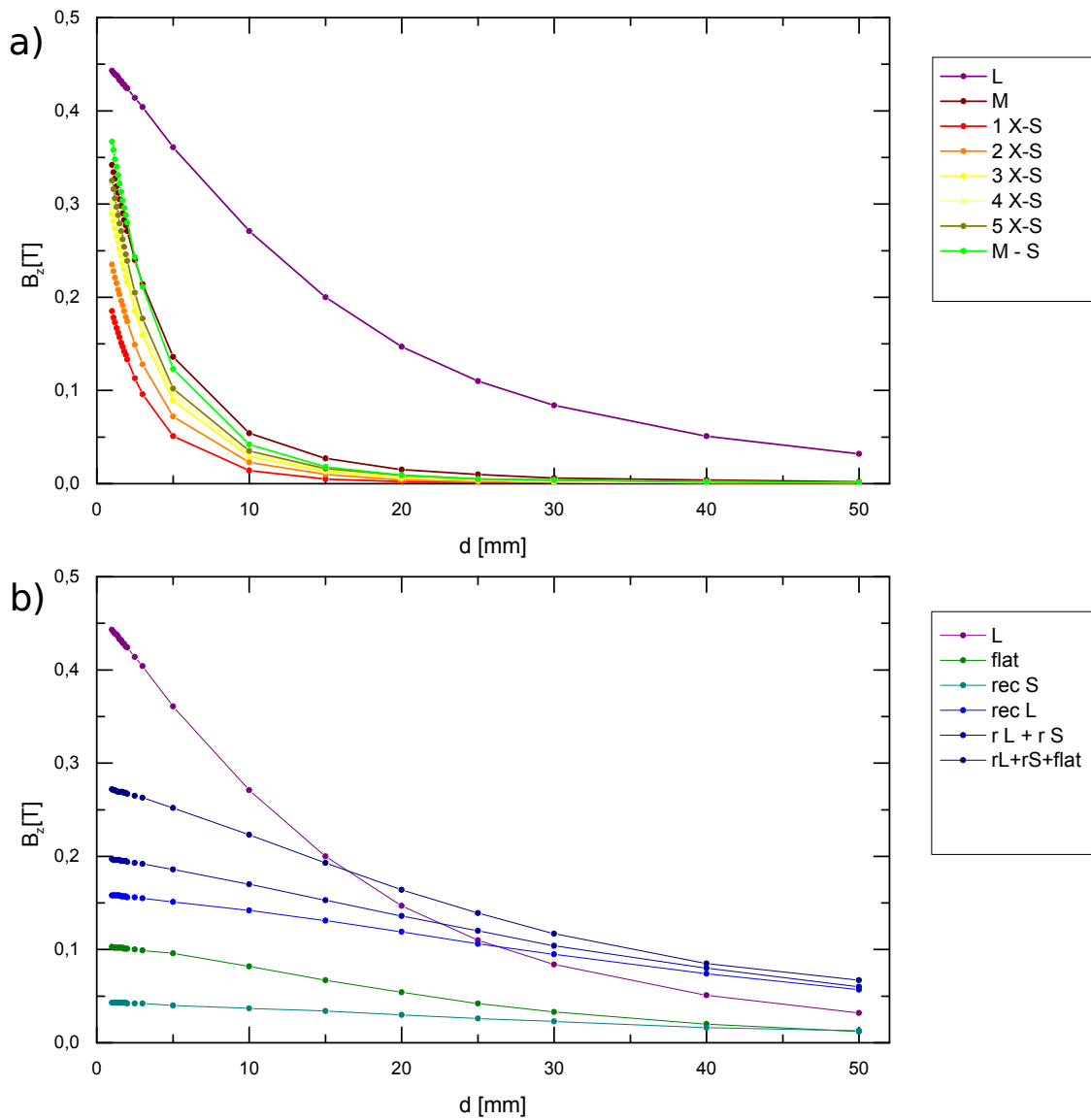


Figura 3.6: Andamento della componente normale del campo  $B_z$  misurata lungo l'asse di simmetria in funzione della distanza dalla superficie del magnete: a) magneti ad alto gradiente spaziale, di piccole dimensioni dello stesso ordine di grandezza delle gocce; b) magneti dal basso gradiente spaziale di grandi dimensioni rispetto alla dimensione della goccia



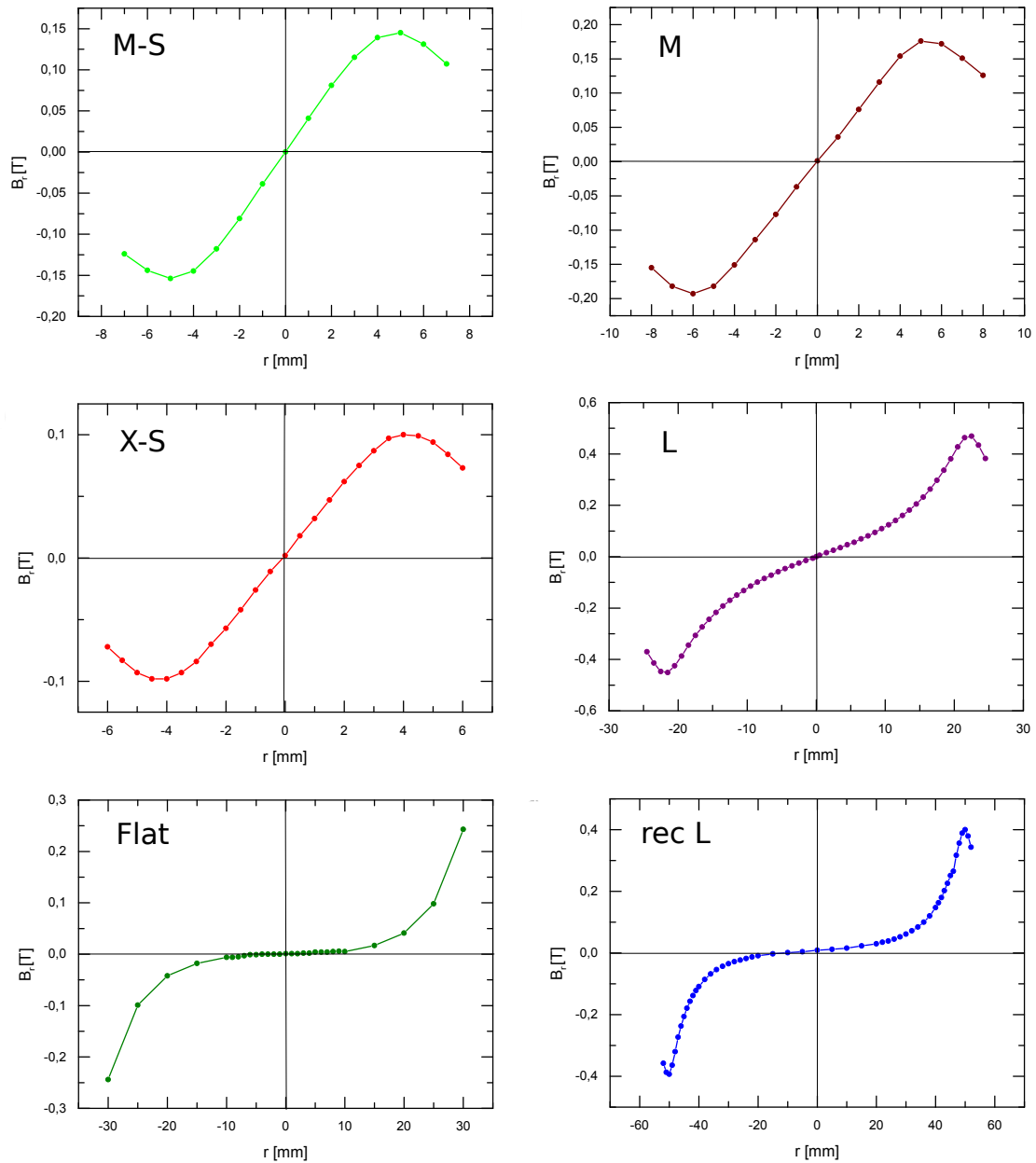


Figura 3.7: Andamento della componente parallela alla superficie dei magneti del campo  $B_r(r)$  misurata in funzione della distanza dal centro del magnete (il segno della pendenza dipende esclusivamente dalla direzione iniziale della sonda e si può invertire: a) magnete M-S; b) magnete M; c) magnete X-S; d) magnete L; e) magnete Flat; f) magnete rec L (in questo caso la misura è effettuata lungo una linea parallela ai lati passante per il centro)

Sigla magnete	$B(1mm)$ [T]	$dB/dz(1mm)$ [T/mm]	$dB/dr$ [T/mm]
X-S 1	0,18	0,0513	0,0290
X-S 2	0,23	0,0608	0,0332
X-S 3	0,29	0,0737	0,0402
X-S 4	0,30	0,0773	0,0422
X-S 5	0,32	0,0866	0,0472
M-S	0,36	0,0874	0,0394
M	0,34	0,0715	0,0382
L	0,44	0,0195	0,0101
Flat	0,10	0,00176	0,00082
rec S	0,043	0,00064	0,00034
rec L	0,15	0,00193	0,00091
rec L + rec S	0,19	0,00233	0,00132
rec L + rec S + flat	0,27	0,00442	0,00231

Tabella 3.2: Caratteristiche dei magneti derivate dai dati sperimentali. NOTA: si ricorda che l'errore associato alle misure di modulo di campo magnetico è di circa il 10 %

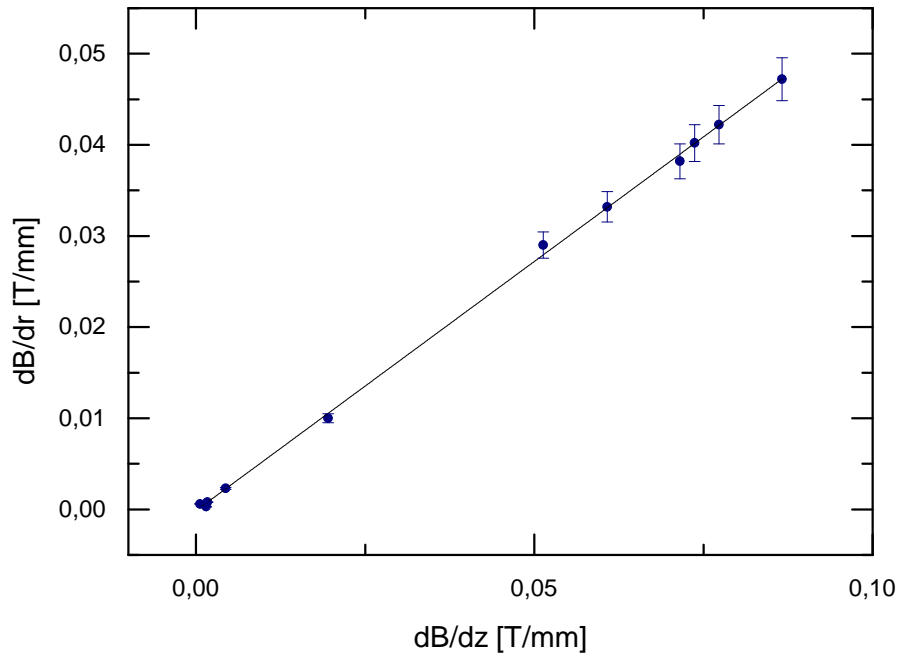


Figura 3.8: Grafico relativo alla correlazione tra gradiente lungo l'asse e parallelo alla superficie dei magneti.

della distanza dalla superficie è espresso dalla formula:

$$B(z) = \frac{B_r}{2} \left( \frac{H+z}{\sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 + (H+z)^2}} - \frac{z}{\sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 + z^2}} \right) \quad (3.1)$$

dove  $D$  e  $H$  sono rispettivamente il diametro e l'altezza del magnete e  $B_r$  è il campo magnetico residuo del magnete. In figura 3.9 è esposto un confronto tra gli andamenti misurati e calcolati di alcuni magneti. Si può notare che per tutte le serie, con l'eccezione di quella relativa al magnete *Flat*, non c'è un buon accordo tra i dati sperimentali e la curva teorica specialmente nei punti più vicini al magnete. E' importante sottolineare invece che, nonostante la discrepanza riguardo alla misura del modulo, la pendenza della curva sperimentale e di quella teorica sono molto simili e che quindi possiamo considerare le misure di gradiente di campo magnetico affidabili.

Possiamo provare a ipotizzare quali siano le origini delle differenze osservate nelle misure del modulo del campo magnetico. Una prima spiegazione è sicuramente quella legata all'impossibilità di ottenere misure puntuali a causa delle dimensioni finite della sonda e del posizionamento non dettagliato dell'area attiva all'interno della stessa. Inoltre il fatto che i dati di caratterizzazione raccolti per il magnete *Flat*, che sappiamo avere un basso gradiente di campo magnetico, siano più vicini alla previsione teorica, potrebbe indicare che la misura con la sonda è affetta da un ulteriore errore sistematico quando si misurano alti gradienti di campo: con la sonda infatti si misura un effetto Hall integrato su tutto il volume dell'area attiva, quindi misurando alti gradienti non c'è la garanzia che il campo sia uniforme nel volume di misura. Quest'ultimo effetto implicherebbe una stima al ribasso del campo letto dalla sonda e un conseguente errore sistematico sui dati raccolti. Paradossalmente un effetto di questo tipo potrebbe riflettere meglio la situazione sperimentale in cui si trovano le gocce che sono state successivamente sottoposte ai campi magnetici dei magneti permanenti caratterizzati. Le gocce infatti avendo esse stesse una dimensione finita non sono sottoposte agli effetti del campo magnetico alla loro base ma risentono dell'effetto su tutto il volume proprio come le sonde. Bisogna notare che l'area attiva della sonda ha dimensioni diverse da quella della goccia ma che comunque secondo il ragionamento appena fatto la misura della sonda è quella che si avvicina di più alla situazione sperimentale.

Per comprendere meglio l'origine della discrepanza tra curva sperimentale e previsione teorica è stato deciso di effettuare ulteriori misure con un diverso gaussmetro. Per le nuove misure è stato utilizzato un gaussmetro LakeShore 460 3-channel con sonda a tre assi. La sonda ha un area attiva di 0,5 mm di diametro posizionata aderente alla superficie della sonda. La componente di errore di misura più elevata è ancora quella dovuta al posizionamento della sonda rispetto al magnete che è effettuato, come nel caso della prima sonda, con dei movimentatori micrometrici. In definitiva si è quindi scelto di associare anche a queste misure un errore del 10 %. In figura 3.10 è mostrato l'andamento della componente del campo parallela all'asse di simmetria del magnete  $L$  misurato con la prima

e la seconda sonda e simulato con la curva teorica. Come si vede in quest'ultima figura le misure effettuate con il nuovo strumento sono compatibili con i dati già raccolti in precedenza e con la curva teorica. Ancora una volta i dati si dispongono sistematicamente sotto i valori del modello teorico, sembra quindi rafforzata l'ipotesi riguardo alla misura di alti gradienti di campo magnetico di cui abbiamo accennato sopra. Il fatto che questi dati siano sistematicamente sopra i precedenti è probabilmente causato dalla diversa posizione dell'area attiva all'interno della sonda. Osserviamo inoltre che l'andamento dei nuovi dati ha ancora la stessa pendenza sia dei precedenti sia della curva teorica a 1 mm di distanza dal magnete, quindi è stata ancora rafforzata la validità delle misure di gradiente.

In definitiva è stato quindi deciso di usare nel corso dell'analisi i dati in tabella 3.2 proprio perché sono quelli che sperimentalmente rispecchiano di più la situazione a cui sono sottoposte le gocce durante la fase sperimentale (area attiva della sonda nella posizione più plausibile per il centro della goccia).

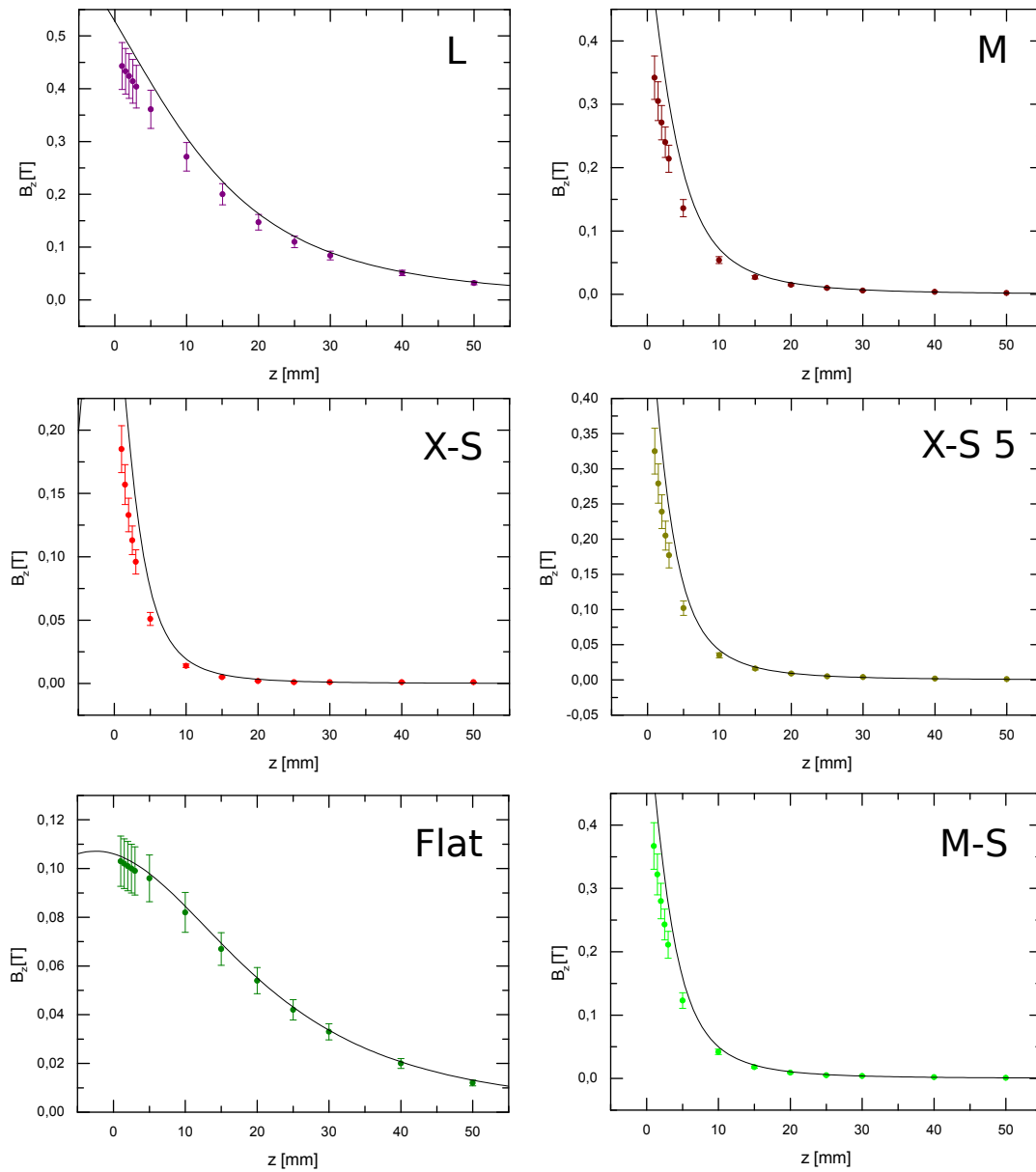


Figura 3.9: Selezione di grafici relativi ai profili magnetici con corrispettiva curva di previsione di andamento teorico

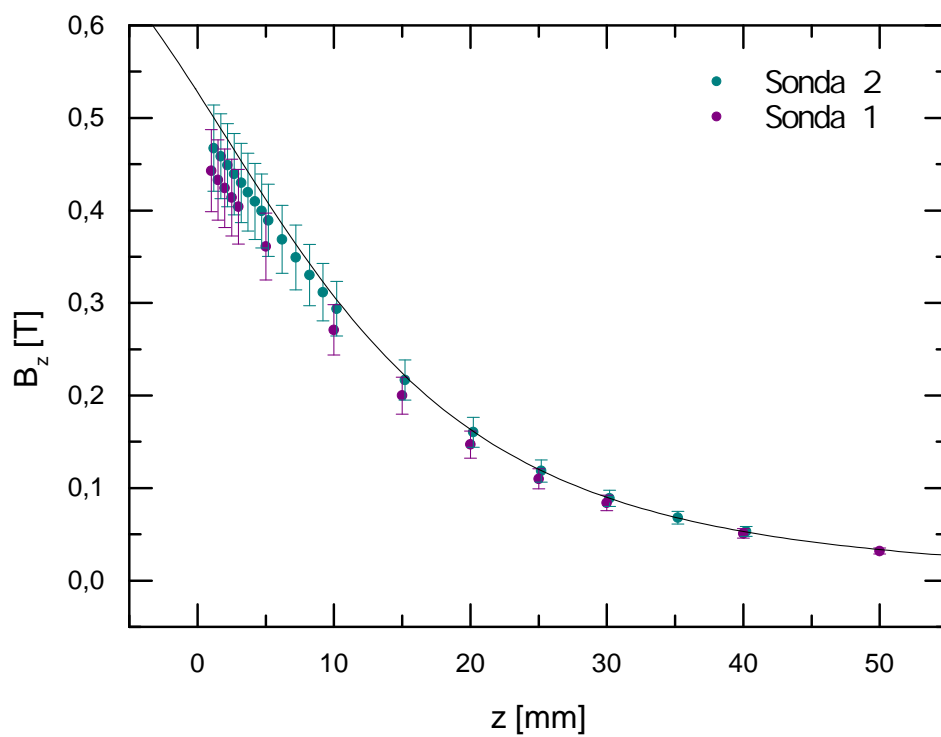


Figura 3.10: Confronto tra i dati raccolti con le due sonde e la curva teorica per l'andamento della componente parallela all'asse di simmetria del magnete  $L$

## Capitolo 4

# Risultati sperimentali

In questo capitolo si presenteranno i dati di magnetowetting dei campioni descritti nel capitolo precedente; in particolare verrà descritto come sono stati raccolti i dati e quali conclusioni si possono ricavare dai dati stessi.

### 4.1 Procedura sperimentale

Utilizzando vari magneti permanenti è possibile sottoporre le gocce a diversi campi magnetici e così ottenere uno dei primi studi sistematici sul magnetowetting. A tal fine sono stati raccolti dati riguardanti ferrofluidi a base acquosa con nanoparticelle di dimensione media 7,5 nm a 4 diverse concentrazioni che spaziano su un ordine di grandezza da 0,2 M a 2 M. Per ogni concentrazione le gocce sono state fatte interagire con 13 magneti permanenti diversi con moduli di campo magnetico variabile tra 0,04 a 0,4 T e gradienti variabili tra  $6 \cdot 10^{-4}$  e  $9 \cdot 10^{-2}$  T/mm. L'analisi è stata infine condotta su 2 diverse tipologie di superfici: una idrofoba di PDMS e una idrofila di NOA. Per tutte le misure sono state utilizzate gocce di volume  $\approx 2,5 \mu L$ .

La figura 4.1 illustra la procedura di misura messa a punto per le misure di magnetowetting. A seguire si descrivono i passaggi nel dettaglio. Il primo passo è creare la goccia all'estremità della siringa. Poi senza aspettare troppo tempo per evitare fenomeni di evaporazione, si avvicina lentamente la superficie alla goccia fino a quando avviene la deposizione. Allontanando la superficie la goccia rimane sulla stessa e si stacca dalla siringa. Una volta depositata la goccia sulla superficie a magnete lontano, si avvicina il magnete fino ad arrivare a contatto al di sotto del vetrino campione (cioè a 1 mm di distanza dalla goccia). A questo punto si effettua la misura raccogliendo una immagine da entrambe le viste di cui un esempio si può vedere in figura 4.2. Successivamente si allontana di nuovo il magnete e si pulisce la superficie dalla goccia depositata. Il ciclo viene iterato in modo da raccogliere un numero sufficiente di misure in ogni diversa situazione sperimentale (solitamente almeno 10 misure per set up sperimentale).

Nel corso della raccolta dati sono stati affrontati diversi inconvenienti il maggiore dei quali

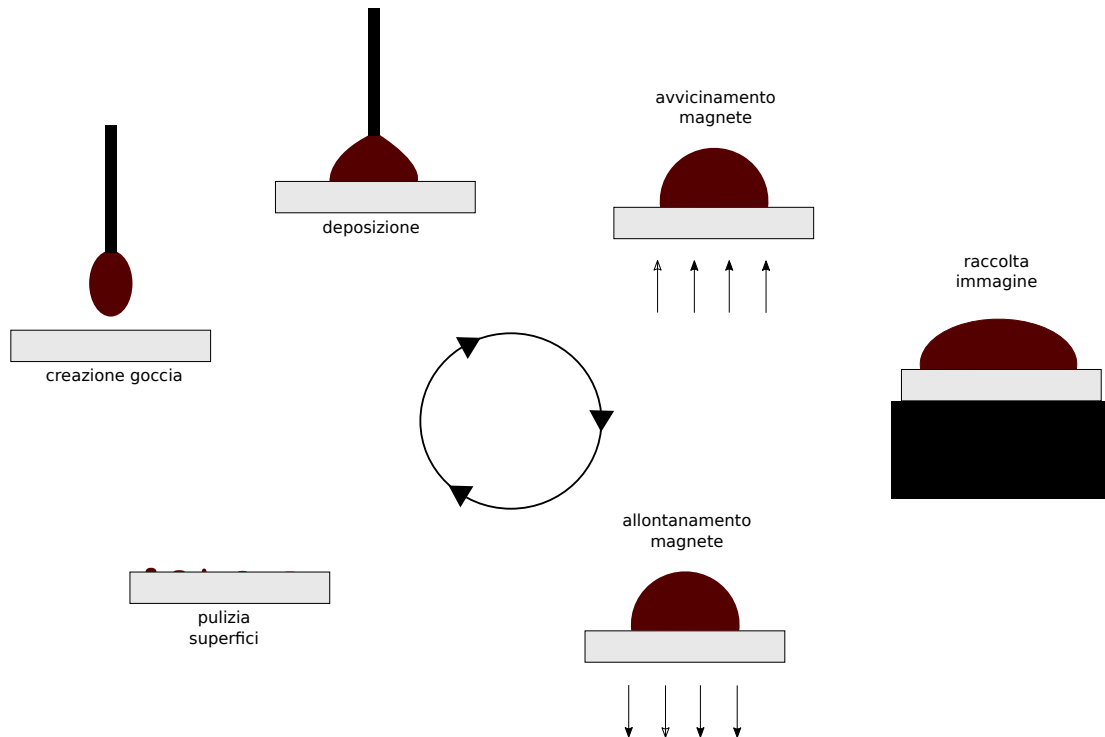


Figura 4.1: Schema del ciclo di raccolta dati. Notare che le dimensioni sono puramente casuali e non rispecchiano i rapporti in grandezza tra i vari elementi in gioco

è che i ferrofluidi ad elevata molarità ( $\geq 2$  M) presentano una viscosità maggiore rispetto ai corrispettivi meno concentrati. L'elevata viscosità è problematica soprattutto in fase di creazione e deposizione della goccia. Spesso infatti parte della goccia resta attaccata alla cima della siringa e l'ago si intasa rendendo necessario iniziare la procedura da capo. Questo inconveniente ha limitato le misure a elevata concentrazione, infatti si è deciso di non andare oltre la concentrazione 2 M, ultima concentrazione per cui la riproducibilità è garantita.

## 4.2 Risultati

Procediamo ora a esporre i risultati sperimentali. In figura 4.3 si può osservare un esempio dei grafici prodotti dai dati raccolti in una serie per una singola concentrazione ( in questo caso è stata scelta la concentrazione 2,07 M). La figura contiene 6 grafici. La prima colonna rappresenta i grafici relativi a angolo di contatto, altezza e diametro di base della goccia in funzione del modulo del campo magnetico; la seconda colonna rappresenta gli stessi parametri però in funzione del gradiente spaziale del campo stesso. Nei primi tre grafici si vede chiaramente che i dati si dispongono in tre zone ben distinte racchiuse dalle linee chiuse di colore diverso in cui le gocce si comportano in modo simile. E' interessante notare che ad ogni zona corrispondono dati raccolti con magneti dalle caratteristiche geometriche



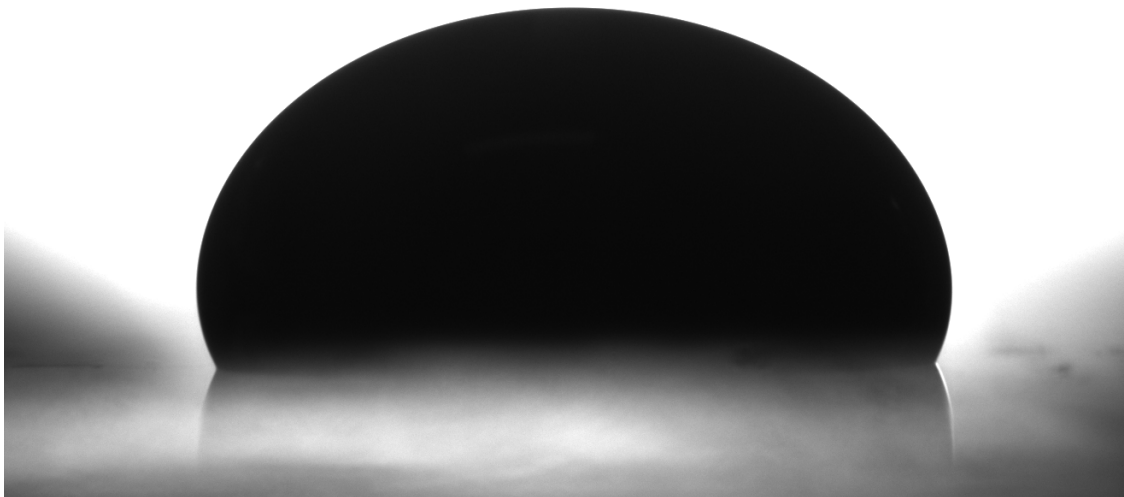


Figura 4.2: Esempio di immagine di una goccia di ferrofluido deformata dall'interazione con il campo magnetico

simili: la zona di colore blu è corrispondente a dati raccolti utilizzando campo magnetici generati da magneti di grandi dimensioni rispetto alla goccia, la zona di colore verde racchiude il solo dato del magnete L che possiede caratteristiche intermedie e la zona di colore rosso è associata a misure effettuate con i magneti più piccoli. E' evidente quindi che non possiamo ricavare una correlazione diretta tra il modulo del campo magnetico e la deformazione della goccia. Se invece osserviamo i tre grafici relativi ai dati in funzione dei gradienti di campo magnetico vediamo che, almeno per quanto riguarda altezza e diametro, i dati sembrano disporsi lungo una retta. Il gradiente sembra giocare quindi un ruolo fondamentale sulla deformazione. In assenza di una teoria per quantificare l'andamento si sono interpolati i dati con una retta ai minimi quadrati.

Procediamo ora ad analizzare il comportamento dell'altezza e del diametro di gocce di ferrofluido a concentrazioni diverse in funzione del gradiente di campo magnetico. Nelle figure 4.4, 4.5 è possibile osservare le due coppie di grafici relativi alle misure di altezza e diametro di base per tutte le concentrazioni e sulle superfici di NOA e PDMS. I dati sono tutti esposti in funzione del gradiente di campo magnetico. Ogni grafico contiene quattro serie di dati relative alle quattro concentrazioni utilizzate. La dipendenza lineare dal gradiente risulta evidente per tutte le concentrazioni studiate, sia per altezza che per il diametro su entrambe le superfici di NOA e PDMS. In tabella 4.1 sono esposti i valori legati all'interpolazione della retta al variare della concentrazione relativi ai grafici esposti nelle figure 4.4 e 4.5.

Dalla figura e dai risultati delle interpolazioni lineari si può osservare che la pendenza è

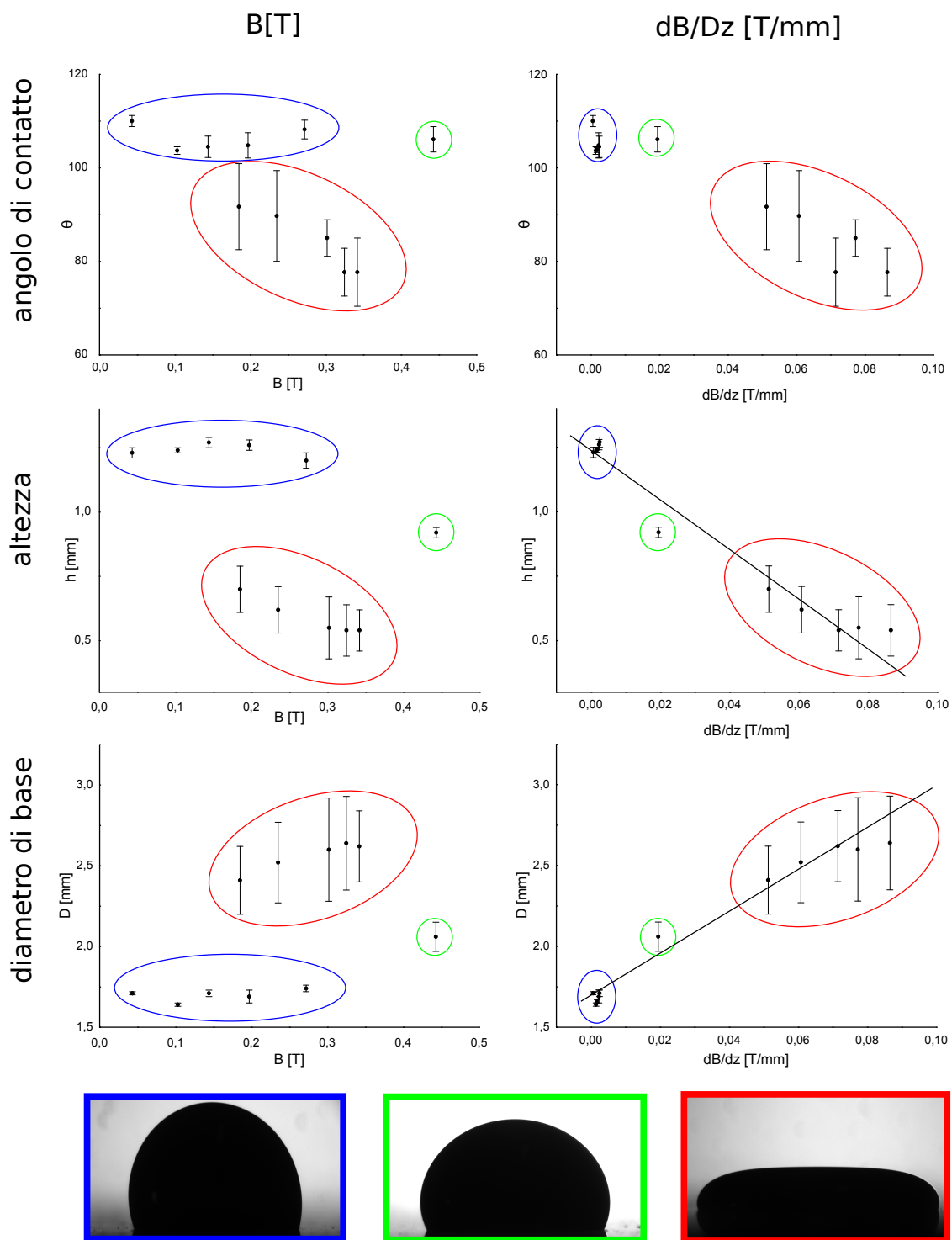


Figura 4.3: Esempio di grafici prodotti dai dati raccolti. In questo caso i dati fanno riferimento alla serie raccolta con ferrofluido a concentrazione 2 M su una superficie di PDMS. A colori uguali corrispondono dati relativi a gocce sottoposte a campi magnetici dalle caratteristiche simili: il blu corrisponde a magneti di modulo che varia in un buon range e di gradiente di campo magnetico basso molto simile gli uni agli altri, il verde corrisponde al magnete con modulo più elevato e gradiente a metà del range generale infine il rosso corrisponde ai magneti con più alto gradiente spaziale. In basso tre esempi di immagini relative ai tre gruppi diversi di magneti; si nota che il comportamento è differente e qualitativamente distinguibile nei tre casi

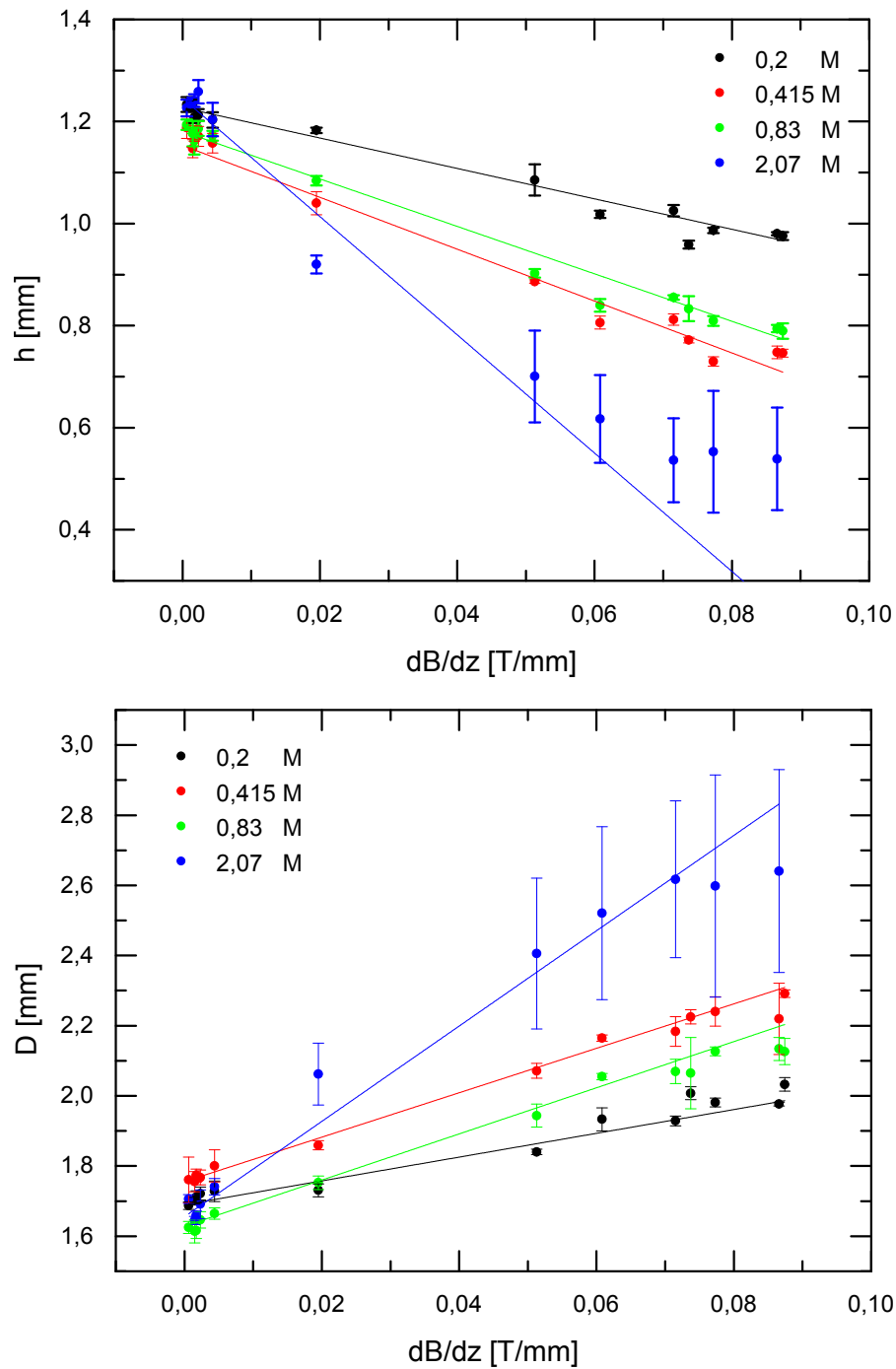


Figura 4.4: Altezza e diametro di base di gocce di ferrofluido in funzione di  $dB/dz$  [T/mm] per le superfici di PDMS. Le linee rette di colore consistente con i dati sono fit lineari i cui parametri si possono trovare in tabella 4.1

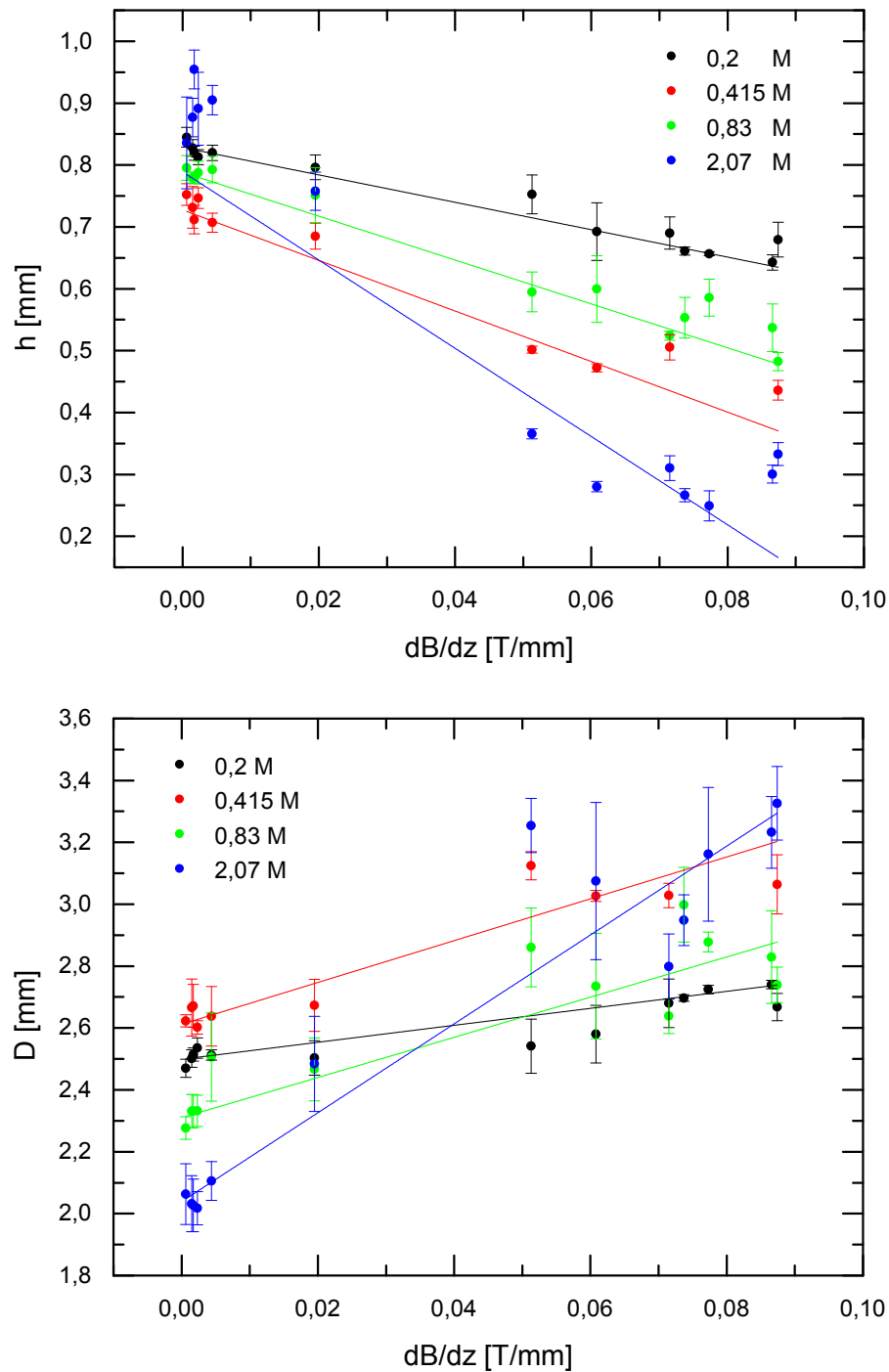


Figura 4.5: Altezza e diametro di base di gocce di ferrofluido in funzione di  $dB/dz$  [T/mm] per le superfici di NOA. Le linee rette di colore consistente con i dati sono fit lineari i cui parametri si possono trovare in tabella 4.1

<b>PDMS altezza</b>			
Concentrazione	intercetta	pendenza	$\chi^2$ ridotto
0.2 M	$1,22 \pm 0,01$	$-3,0 \pm 0,2$	0,9639
0.415 M	$1,15 \pm 0,02$	$-5,0 \pm 0,3$	0,9664
0.83 M	$1,18 \pm 0,01$	$-4,6 \pm 0,2$	0,9781
2.07 M	$1,24 \pm 0,02$	$-11 \pm 1$	0,8819
<b>PDMS diametro</b>			
Concentrazione	intercetta	pendenza	$\chi^2$ ridotto
0.2 M	$1,68 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,2$	0,9672
0.415 M	$1,75 \pm 0,01$	$6,3 \pm 0,2$	0,9898
0.83 M	$1,62 \pm 0,01$	$6,6 \pm 0,2$	0,9861
2.07 M	$1,65 \pm 0,01$	$14 \pm 3$	0,7218
<b>NOA altezza</b>			
Concentrazione	intercetta	pendenza	$\chi^2$ ridotto
0.2 M	$0,828 \pm 0,005$	$-2,21 \pm 0,07$	0,9883
0.415 M	$0,73 \pm 0,02$	$-4,1 \pm 0,4$	0,9299
0.83 M	$0,788 \pm 0,006$	$-3,1 \pm 0,1$	0,9857
2.07 M	$0,78 \pm 0,08$	$-7 \pm 1$	0,7433
<b>NOA diametro</b>			
Concentrazione	intercetta	pendenza	$\chi^2$ ridotto
0.2 M	$2,50 \pm 0,01$	$2,7 \pm 0,1$	0,9672
0.415 M	$2,61 \pm 0,02$	$6,8 \pm 0,5$	0,9898
0.83 M	$2,31 \pm 0,03$	$6,5 \pm 0,6$	0,9861
2.07 M	$2,03 \pm 0,06$	$14 \pm 1$	0,7218

Tabella 4.1: Parametri dei fit effettuati riguardanti la dipendenza lineare di altezza e diametro di base in funzione del gradiente di campo magnetico

tipo superficie	quantità	intercetta	pendenza	$\chi^2$ ridotto
PDMS	pendenza h	$-2.6 \pm 0,8$	$-3 \pm 1$	0,9672
	pendenza D	$3 \pm 1$	$4 \pm 2$	0,9898
NOA	pendenza h	$-1.8 \pm 0,2$	$-2.1 \pm 0.5$	0,9861
	pendenza D	$1.5 \pm 0,6$	$6 \pm 2$	0,7218

Tabella 4.2: Risultati delle interpolazioni lineari delle pendenze relative a altezza e diametro di base in funzione della concentrazione

legata all'aumentare della concentrazione per entrambi i parametri. Il più basso coefficiente di  $\chi^2$  ridotto per la concentrazione 2 M è indicativo del fatto che a questa concentrazione effettuare le misure è più complicato a causa della forte risposta del sistema al gradiente del campo magnetico. di conseguenza anche piccole variazioni nella posizione reciproca tra magneti e gocce possono condurre a diverse deformazioni. Questo fatto implica un aumento dell'errore associato ai dati e un conseguente aumento del valore del  $\chi^2$  ridotto. Possiamo infine ad analizzare la dipendenza della pendenza delle rette dalla concentrazione. In figura 4.6 è esposto il grafico dell'andamento della pendenza delle rette in h e D in funzione della concentrazione. Un grafico relativo alla dipendenza della pendenza delle rette interpolanti i dati relativi all'altezza delle gocce e un grafico relativo alla dipendenza della pendenza delle rette interpolanti i dati di diametro di base. I risultati dei fit lineari sono riportati in tabella 4.2 . Come ci si poteva aspettare, l'andamento non si discosta di molto tra le superfici di NOA e di PDMS.

#### 4.2.1 Analisi dati

La figura 4.7 riassume la fenomenologia osservata per gocce di ferrofluido su superfici di PDMS in dipendenza di gradiente di campo e della concentrazione. Dall'alto in basso immagini raccolte a dB/dz crescente, da sinistra a destra immagini relative a concentrazioni crescenti. I colori fanno riferimento al tipo di magnete a cui sono state sottoposte le gocce: racchiuse dal colore blu le gocce sottoposte al campo magnetico generato dal magnete *Flat*, racchiuse dal verde le gocce sottoposte al campo magnetico generato dal magnete *L* infine racchiuse dal colore rosso le gocce sottoposte al campo magnetico generato dal magnete *X-S*. Come si può vedere già in questa figura illustrativa i comportamenti risultano più accentuati al crescere della concentrazione (colonne da sinistra a destra) e come si vede nell'immagine i) la goccia viene schiacciata a elevati gradienti di campo magnetico . Si nota anche che ad elevata concentrazione le gocce sottoposte al campo magnetico generato dal magnete *Flat*, come si vede nell'immagine c), si deformano in modo opposto a quelle deformate da alto gradiente aumentando l'altezza in modo visibile. Infine è interessante notare che per il magnete *L* non sembrano esserci grosse variazioni di comportamento ad alte concentrazioni, infatti non è facile distinguere differenze tra l'immagine e) e f).

Cerchiamo ora di ottenere una visione d'insieme sui comportamenti descritti in modo

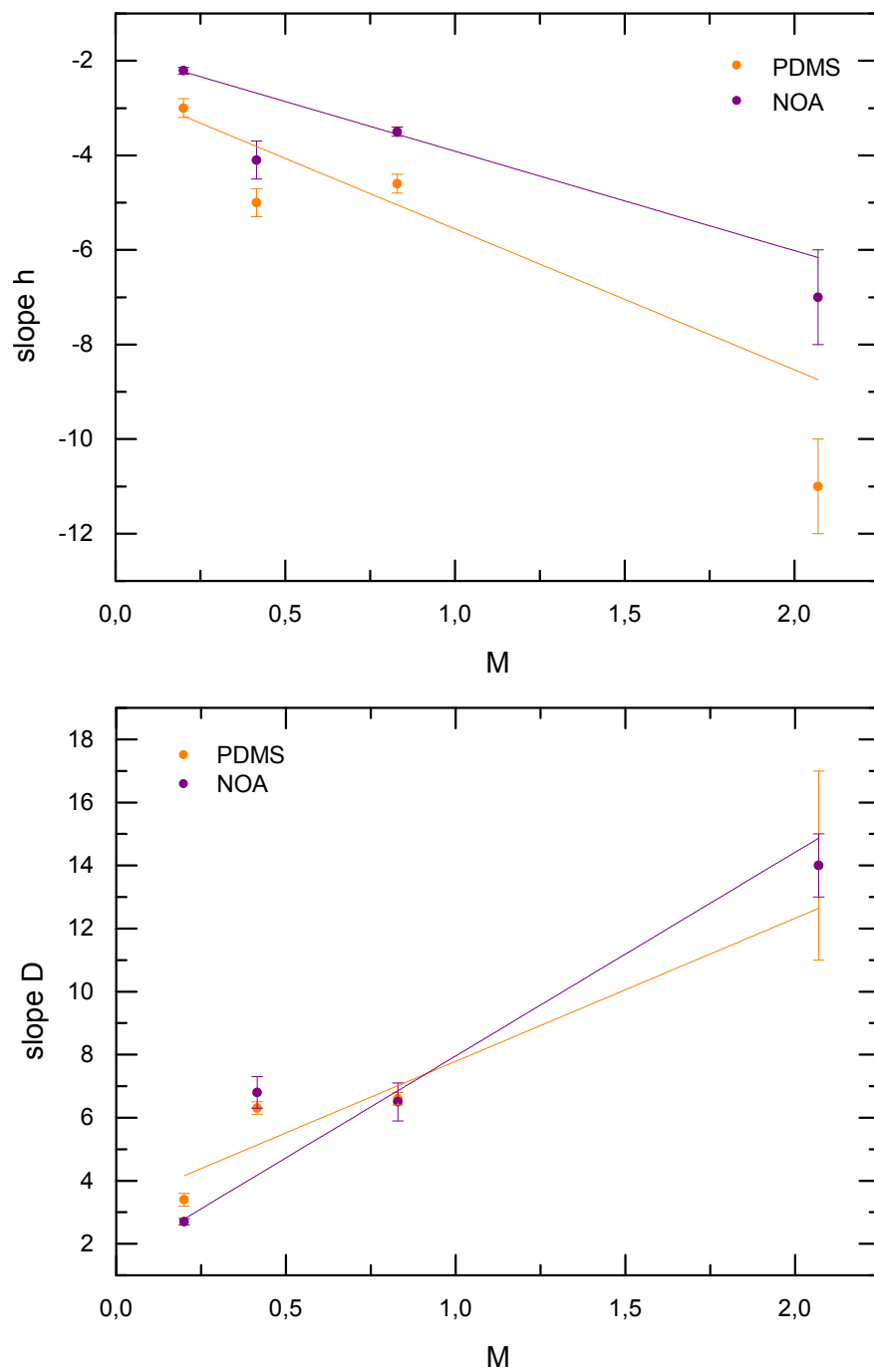


Figura 4.6: Andamento delle pendenze relative a altezza e diametro di base in funzione della concentrazione

parziale fino a questo punto. Le figure 4.8 e 4.9 sono riassuntive di tutte le misure effettuate per lo studio delle proprietà di wetting statico del ferrofluido. Le figure contengono, dall'alto in basso, tre grafici relativi a angolo di contatto, altezza e diametro di base della goccia in funzione della concentrazione per campi magnetici diversi. Il valore del gradiente di campo magnetico è rappresentato mediante colori caldi e freddi. Colori freddi sono associati a magneti con basso gradiente di campo e colori caldi sono associati a magneti con elevato valore di gradiente di campo magnetico.

Partiamo dall'angolo di contatto: dal grafico in alto della figura 4.8 osserviamo che, per

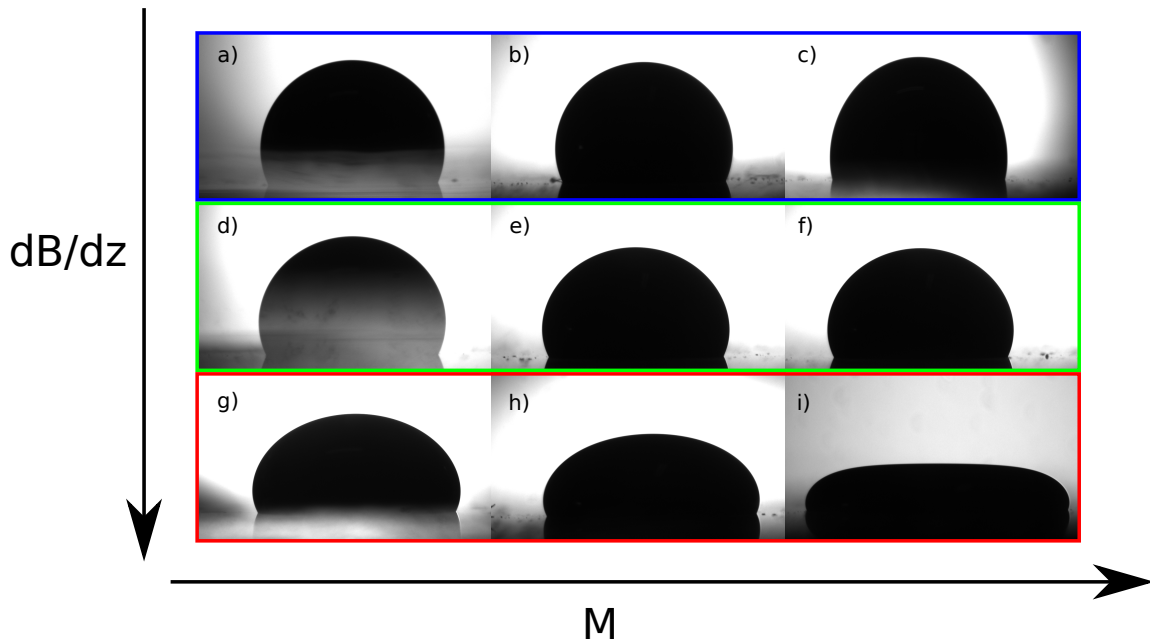


Figura 4.7: Immagini di gocce di ferrofluido a diverse concentrazioni su superfici di PDMS sottoposte a gradienti diversi.

le superfici di PDMS, a elevate concentrazioni l'angolo di contatto sembra essere minore nel caso la goccia venga sottoposta a elevati gradienti di campo (colori caldi). Purtroppo questo comportamento non è stato riscontrato sulle superfici di NOA, infatti non è evidente dal grafico in alto della figura 4.9 nessun comportamento di questo tipo. Non possiamo quindi dedurre una dipendenza univoca del comportamento dell'angolo di contatto dal gradiente di campo magnetico. L'assenza di questo andamento sulle superfici di NOA può essere dovuto al fatto che queste ultime presentavano irregolarità maggiori delle superfici di PDMS che possono agire da centri di pinning alterando l'angolo di contatto. Una nuova campagna di misura su nuove superfici di NOA è prevista a breve per chiarire se il comportamento è dovuto a difetti o è intrinseco.

Proseguiamo con l'interpretazione dei grafici di altezza e diametro di base. Partiamo dall'altezza. Come si può vedere in entrambe le immagini nei grafici di mezzo relativi all'altezza ad alte concentrazioni ci sono due comportamenti nettamente diversi: per i magneti a basso gradiente (colori freddi) la goccia inizia ad alzarsi rispetto allo stato iniziale, per i magneti ad alto gradiente di campo invece la goccia si schiaccia sulla superficie e



quindi abbassa di molto la sua altezza. Per quanto riguarda il diametro invece si osserva che a concentrazioni crescenti, per i magneti a basso gradiente rimane circa costante mentre per i magneti a gradiente elevato aumenta di molto sempre a causa dello schiacciamento della goccia.

Cerchiamo ora di dare una interpretazione fisica a questi due comportamenti. Sotto l'azione di un forte gradiente le nanoparticelle di ferromagnete all'interno risentono di una interazione attrattiva che si traduce in un aumento consistente della forza di gravità "efficace". Infatti il fenomeno di schiacciamento osservato è lo stesso che si osserverebbe con valori di  $g$  più elevati. Se invece la goccia è sottoposta ad un campo magnetico uniforme, o almeno in cui il campo non varia di molto sulla dimensione caratteristica della goccia, si osserva un comportamento distinto associato all'instabilità di Rosensweig: il diametro diminuisce leggermente, l'altezza cresce in modo visibile e la goccia tende ad assumere la forma di un cono. Tale instabilità è dovuta al fatto che il minimo di energia magnetica corrisponde alla situazione in cui le linee di campo sono concentrate sulla punta del cono a causa della maggiore magnetizzazione di questa conformazione. L'effetto è del tutto simile all'effetto punta per il campo elettrico. Infatti il fatto che il ferrofluido sia deformabile rende naturale che, nel momento in cui l'energia magnetica sovrasta la tensione superficiale e la forza di gravità, esso si deformi andando a deformarsi per andare a sfruttare l'effetto punta. Nei casi in cui è presente anche un elevato gradiente di campo magnetico l'instabilità di Rosensweig è mascherata dallo schiacciamento dovuto alla maggiore interazione tra il magnete e i dipoli.

Continuiamo con le osservazioni riguardo alle due figure sopra citate. Un fatto di nota è l'apparente comportamento singolare della concentrazione vicino a 0.4 M. Per questa concentrazione infatti sembra che l'altezza sia minore di quanto atteso e il diametro di base sia maggiore. Questo fatto si osserva sulle superfici di PDMS e ancora più accentuato sulle superfici di NOA. Per questa concentrazione inoltre si osserva comportamento anomalo anche per l'angolo di contatto, sembra infatti che l'angolo di contatto su PDMS e su NOA sia in media più basso di quanto atteso (sulle superfici di NOA si osservano però anche casi in cui il valore è più alto). Purtroppo durante l'arco dell'attività di tesi non si è riusciti a verificare quale fosse l'origine di questo comportamento patologico. Anche in questo caso, nuove misure sono previste con altre soluzioni per capire se questo andamento riproducibile o meno.

Un'ultima osservazione di carattere generale riguarda l'interessante possibilità, suggerita da quanto studiato finora, che ad elevate concentrazioni possa esistere una compensazione tra l'instabilità di Rosensweig e l'effetto di schiacciamento. I dati infatti suggeriscono che trovando un magnete con le giuste caratteristiche, probabilmente simili a quelle del magnete  $L$ , si potrebbe ottenere uno stato in cui la goccia non viene significativamente deformata anche se sottoposta a intensi campi magnetici e intensi gradienti.

Passiamo adesso a confrontare i risultati con quelli presenti in letteratura. L'unico articolo in cui è stato affrontato in dettaglio il fenomeno del magnetowetting statico è quello di N.T. Nguyen nel 2010 [24]. In questo lavoro sono stati usati 3 magneti e i risultati di altezza

e diametro sono stati graficati in funzione del campo  $B$  misurato alla base della goccia. L'andamento lineare, simile a quello riportato nei grafici contenuti nelle figure 4.4 e 4.5 è compatibile con la serie di dati raccolta utilizzando i magneti più piccoli per i quali gradiente e modulo di campo magnetico sono fortemente legati. Per quanto riguarda l'angolo di contatto invece nel lavoro di tesi non è stato confermato un andamento univoco mentre nell'articolo è esposta una chiara dipendenza lineare in funzione del campo magnetico. Probabilmente la discrepanza tra i risultati della tesi e dell'articolo è dovuta al fatto che nell'articolo sono stati utilizzati magneti permanenti più piccoli di quelli usati per la tesi.

Concludiamo questa parte con le ultime osservazioni riguardo alla possibilità di approfondire lo studio effettuato. Indubbiamente sarebbe utile aggiungere lo studio di concentrazioni diverse da quelle analizzate finora, riuscire andare oltre la concentrazione 2 M, superando le difficoltà già discusse dovute alla viscosità, sarebbe utile a confermare l'andamento dei dati; inoltre analizzare anche il comportamento per una soluzione attorno a 0.5 M sarebbe utile per definire l'andamento della curva nei pressi della soluzione 0.4 M che sembra avere comportamenti non in linea con le aspettative. Per confermare o meno la dipendenza dell'angolo di contatto dal gradiente di campo si potrebbe infine studiare il comportamento su superfici con una elevata riproducibilità dell'angolo di contatto in assenza di campo magnetico, ad esempio superfici superidrofobe, in modo da poter osservare anche le minime variazioni.

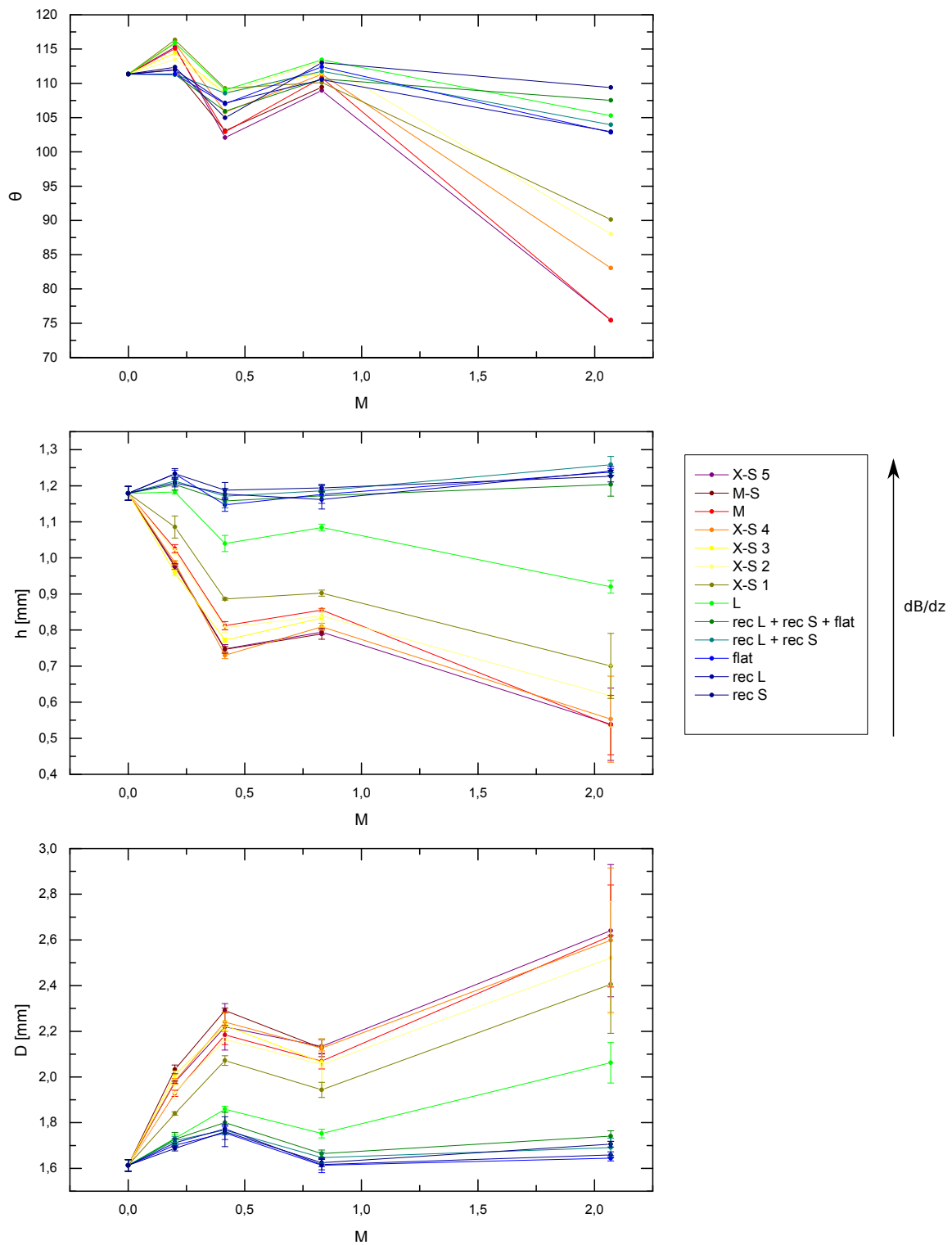


Figura 4.8: Figura riassuntiva di tutte le misure effettuate su superfici di PDMS. Dall'alto in basso angolo di contatto, altezza della goccia e diametro di base in funzione della concentrazione della soluzione di ferrofluido. Nel grafico relativo all'angolo di contatto sono state omesse le barre d'errore per chiarezza illustrativa. NOTA: sono stati associati colori freddi per i magneti a basso gradiente di campo magnetico e colori caldi ai magneti con alto gradiente di campo magnetico. Al magnete  $L$  che è caratterizzato da valori intermedi è associato il colore verde chiaro.

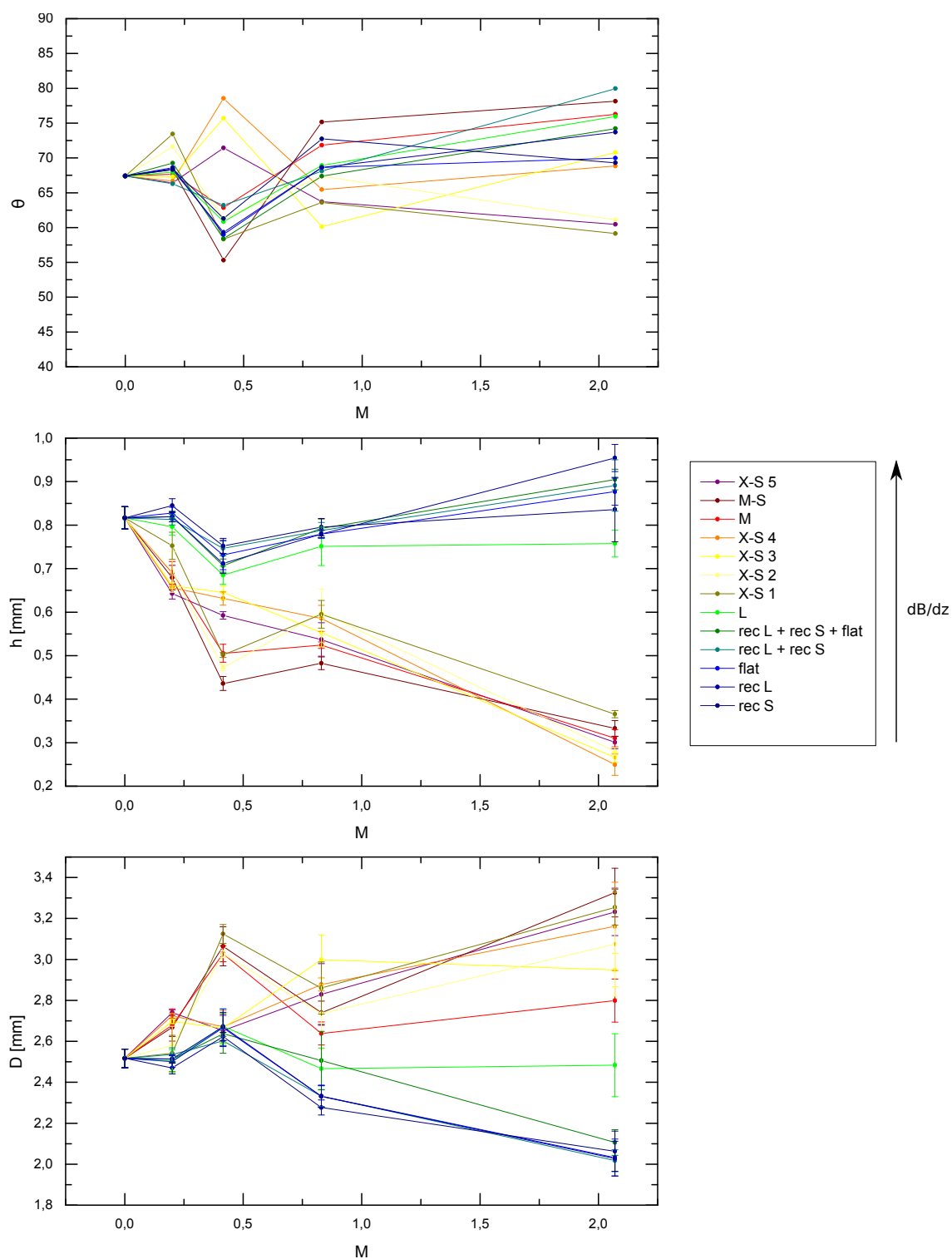


Figura 4.9: Figura riassuntiva di tutte le misure effettuate su superfici di NOA. Dall'alto in basso angolo di contatto, altezza della goccia e diametro di base in funzione della concentrazione della soluzione di ferrofluido. Nel grafico relativo all'angolo di contatto sono state omesse le barre d'errore per chiarezza illustrativa. NOTA: sono stati associati colori freddi per i magneti a basso gradiente di campo magnetico e colori caldi ai magneti con alto gradiente di campo. Al magnete  $L$  che è caratterizzato da valori intermedi è associato il colore verde chiaro.

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è studiato in modo sistematico il wetting statico di ferrofluidi in presenza di un campo magnetico. In particolare gocce di ferrofluidi, formati da soluzioni acquose contenenti nanoparticelle a diversa concentrazione, sono state sottoposte a diversi campi magnetici generati da magneti permanenti. Sono stati raccolti dati riguardanti 4 diverse concentrazioni che spaziano su un ordine di grandezza da 0,2 M a 2 M. Per ogni concentrazione le gocce sono state fatte interagire con 13 magneti permanenti diversi, con moduli di campo magnetico variabile tra 0,04 a 0,4 T e gradienti variabili tra  $6 \cdot 10^{-4}$  e  $9 \cdot 10^{-2}$  T/mm. L'analisi è stata infine condotta su 2 diverse tipologie di superfici: una idrofoba di PDMS e una idrofila di NOA. Per tutte le misure sono state utilizzate gocce di volume  $\approx 2,5 \mu\text{L}$ .

L'analisi dei dati ha portato alle seguenti osservazioni: innanzitutto è risultato evidente che il gradiente di campo magnetico gioca un ruolo fondamentale nelle proprietà di wetting. Sotto l'azione di un forte gradiente infatti le nanoparticelle di ferromagnete all'interno risentono di una interazione più forte che si traduce in un aumento consistente della forza di gravità "efficace". L'attrazione si manifesta con uno schiacciamento della goccia sulla superficie sotto la quale è posto il magnete: l'altezza diminuisce e il diametro aumenta. Se invece la goccia è sottoposta ad un campo magnetico praticamente uniforme si osserva un comportamento distinto associato all'instabilità di Rosensweig: il diametro diminuisce leggermente, l'altezza cresce in modo visibile e la goccia assume la forma di un cono. Tale instabilità è dovuta al fatto che il minimo di energia magnetica corrisponde alla situazione in cui le linee di campo sono concentrate sulla punta del cono a causa della maggiore magnetizzazione di questa conformazione. Infatti essendo la suscettività del ferrofluido molto più elevata di quella dell'aria la minimizzazione dell'energia passa per la forma della goccia in cui è possibile concentrare le linee di campo magnetico. Questi due comportamenti, diventano via via più accentuati man mano che aumenta la molarità delle soluzioni di ferrofluido.

Per completare lo studio statico bisognerebbe ampliare la ricerca a ferrofluidi diversi con diverse concentrazioni e diverse dimensioni delle nanoparticelle, usare superfici superidrofobe ecc. Inoltre è totalmente assente uno studio sul comportamento di wetting dinamico, quindi anche uno sviluppo in questo senso sarebbe ricco di possibilità soprattutto per applicazioni di ferrofluidi in microfluidica.



# Bibliografia

- [1] G.M. Whitesides, «The origins and the future of microfluidics», *Nature*, 2006, vol. 442, pag. 368.
- [2] R. E. Rosensweig, «Ferrohydrodynamics », Cambridge University Press, 1985.
- [3] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart & D. Querè, «Capillarity an Wetting Phenomena», Springer, 2004.
- [4] E. Bormashenko, G. Whyman & T. Stein, «The rigorous derivation of Young, Cassie-Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon», *Chemical Physics Letters*, 2008, vol. 450, pag. 355.
- [5] D. Querè & M. Reyssat, «Non-adhesive lotus and other hydrophobic materials », *Phylosophical Transantion of the Royal Society A*, 2008, vol. 366, pag. 1539.
- [6] N. L. Grand, A. Daerr e L. Limat, «Shape and motion of drops sliding down an inclined plane », *Journal of Fluid Mechanics*, 2005, vol. 541, pag. 293.
- [7] S. Varagnolo, D. Ferraro, P. Fantinel, M. Pierno, G. Mistura, G. Amati, L. Biferale & M. Sbragaglia, «Stick-Slip Sliding of Water Drops on Chemically Heterogeneous Surfaces », *Physical Review Letters*, 2013, vol. 111, 066101 .
- [8] M. Sbragaglia, L. Biferale, G. Amati, S. Varagnolo, D. Ferraro, G. Mistura & M. Pierno, «Sliding drops across alternating hydrophobic and hydrophilic stripes », *Physical Review E*, 2014, vol. 89, 012406.
- [9] S. Varagnolo, V. Schiocchet, D. Ferraro, M. Pierno, G. Mistura, M. Sbragaglia, A. Gupta & G. Amati, «Tuning Drop Motion by Chemical Patterning of Surfaces », *Langmuir*, 2014, vol. 30, pag. 2401.
- [10] J.C. Bacri, R. Perzynsk & D. Salin «Magnetic Liquids », Pergamon Press Plc., 1988, vol. 12, pag. 76.
- [11] J. V. I. Timonen, M. Latikka, L. Leibler, R. H. A. Ras, O. Ikkala, «Switchable Static and Dynamic Self-Assembly of Magnetic Droplets on Superhydrophobic Surfaces », *Science*, 2013, vol. 341, pag. 253.

- [12] C. Scherer & A. M. Figueiredo Neto «Ferrofluids: Properties and Applications », Brazilian Journal of Physics, 2005, vol. 35, pag. 718.
- [13] S.S. Papell «Low viscosity magnetic fluid obtained by colloidal suspension of magnetic particles », U.S. Patent Office, 1963, n. 3215572.
- [14] Ch. Alexiou, R. Schmid, R. Jurgons, Ch. Bergemann, W. Arnold, & F.G. Parak «Targeted Tumor Therapy with “Magnetic Drug Targeting”: Therapeutic Efficacy of Ferrofluid Bound Mitoxantrone », Springer, 2002, vol. 594, pag. 233.
- [15] S. Odenbach, «Magnetic fluids - suspensions of magnetic dipoles and their magnetic control », Journal of Physics: Condensed Matter, 2003, vol. 15, pag. S1497.
- [16] C. P. Bean & J. D. Livingston «Superparamagnetism », Journal of Applied Physics, 1959, vol. 30, pag. S120 .
- [17] N. A. Clark, «Ferromagnetic Ferrofluids », Nature, 2013, vol. 504. pag. 229.
- [18] R. Massart, «Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media », IEEE Transaction on Magnetics, 1981, vol. MAG-17, pag. 1247 .
- [19] S. Lefebure, E. Dubois, V. Cabuil, S. Neveu, & R. Massart, «Monodisperse magnetic nanoparticles: Preparation and dispersion in water and oils », Journal of Material Research, 1998, vol. 13, pag. 2975.
- [20] S. Foner & E. J. McNiff Jr «Very Low Frequency Integrating Vibrating Sample Magnetometer (VLFVSM) with High Differential Sensitivity in High dc Fields »Review of Scientific Instruments, 1968, vol. 39, pag. 171.
- [21] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil & R. Massart, «Magnetic Colloidal Properties of Ionic Ferrofluids », Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1986, vol. 62, pag. 36.
- [22] O.E. Séro-Guillame, D. Zouaoui, D. Bernardin, & J.P. Brancher «The shape of a magnetic liquid drop », Journal of Fluid Mechanics, 1992, vol. 241, pag. 215.
- [23] J.P. Brancher & D. Zouaoui, «Equilibrium of a magnetic liquid drop », Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1987, vol. 65, pag. 311.
- [24] N.T. Nguyen, G. Zhu, Y.C. Chua, V.N. Phan, & S.H. Tan, «Magnetowetting and Sliding Motion of a Sessile Ferrofluid Droplet in the Presence of a Permanent Magnet », Langmuir, 2010, vol. 26, pag. 12553.
- [25] N.T. Nguyen «Micro-magnetofluidics: interactions between magnetism and fluid flow on the microscale », Microfluid Nanofluid, 2012, vol. 12, pag. 1.
- [26] N.T. Nguyen «Deformation of Ferrofluid Marbles in the Presence of a Permanent Magnet », Langmuir, 2013, vol. 29, pag. 13982.



- [27] M.D. Cowley, R.E. Rosensweig, «The interfacial stability of a ferromagnetic fluid », *Journal of Fluid Mechanics*, 1967, vol. 30, pag. 671.
- [28] C.Y. Chen & Z.Y. Cheng, «An experimental study of Rosensweig instability of a ferrofluid droplet », *Physics of Fluids*, 2008, vol. 20, pag. 054105.
- [29] H. Asakura, a. Nakajima, M. Sakai, S. Suzuki, Y.Kameshima & K. Okada, «Deformation and motion by gravity and magnetic field of a droplet of water-based magnetic fluid on a hydrophobic surface», *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, pag. 3098.
- [30] E. Bormashenko, R. Pogreb, Y. Bormashenko, A. Musin & T. Stein, «New Investigation on Ferrofluidics: Ferrofluidic Marbles and Magnetic-Field-Driven Drops on Superhydrophobic Surfaces», *Langmuir*, 2008, vol. 24, pag. 12119.
- [31] K. Piroid, C. Clanet & D. Quéré, «Magnetic control of Leidenfrost drops», *Physical Review E*, 2012, vol. 85, pag. 056311.
- [32] K. Piroid, B-D- Texier, C. Clanet & D. Quéré, «Reshaping and capturing Leidenfrost drops with a magnet», *Physics of Fluids*, 2013, vol. 25, pag. 032108.
- [33] G. Katsikis, J.S. Cybulski & M. Prakash, «Synchronous universal droplet logic and control», *Nature Physics*, 2015, vol. 11, pag. 588.
- [34] J. M. Camcho & V. Sosa «Alternative method to calculate the magnetic field of permanent magnets with azimuthal symmetry», *Revista Mexicana de Física*, 2013, vol. 59, pag. 8.



# Ringraziamenti

E' arrivato il momento di ringraziare tutte le persone che mi hanno aiutato a raggiungere questo traguardo che non è solo mio ma anche loro.

Prima di ogni altro vorrei ringraziare il Prof. Giampaolo Mistura che ha seguito il mio percorso di tesi dall'inizio alla fine; quando sembrava di vagare senza meta fra misure poco chiare il confronto reciproco è stato uno dei momenti più appassionanti della mia carriera universitaria.

Voglio ringraziare anche tutto il gruppo LaFSI che mi ha accolto fin dal primo momento. Un grazie al Dr. Matteo Pierno le cui dritte si rivelano sempre da seguire. Un grazie a Silvia, Paolo, Enrico e Daniele presenze costanti e sempre positive in laboratorio: collaborare con voi mi ha fatto sentire a casa. Infine un grazie anche a Giorgio motore e unione del gruppo sempre pronto per aiutare e chiacchierare.

Ma quando si porta a termine una tesi non è mai solo questione di università. Ci sono altre persone che ti girano attorno e che ti aiutano a centrare l'obiettivo. Prima di tutto grazie a papà, mamma e sorella, perché trovate sempre la pazienza per dedicarmi tutto il tempo che potete anche se sono impegnato in mille cose. Mamma la più paziente, papà sempre interessante, sorella anche se distante, vicina. Grazie Stefania, Roberto e Giulia. Un piccolo grazie anche a tutti gli altri parenti, soprattutto ai nonni, dai quali mi nutro di storie e di cibo ogni volta che ne ho l'occasione.

Non posso non ringraziare gli amici: le loro facce perplesse al titolo della mia tesi mi hanno sempre fatto impazzire. Amici di sempre, recuperati e mai perduti, nuovi e vecchi in questo periodo siete stati vicini quando c'è stato bisogno, distraendomi e appassionandomi alle vostre vite. Più tempo passo con tutti voi più vi apprezzo. Con qualcuno di voi ho vissuto sotto lo stesso tetto, con altri sotto la stessa tenda, con altri sono cresciuto: sentitevi tutti parte di questo traguardo quando leggete queste parole.

Arrivo infine a ringraziare i maggiori avversari della mia vita universitaria. Un grazie a tutto il gruppo scout di cui faccio parte. Grazie agli adulti ma soprattutto ai ragazzi che per quanto mi diano da fare riescono a darmi soddisfazioni che non potrei avere in nessun altro modo. L'idea stessa di essere uniti in un percorso di vita mi ha aiutato molto in questi anni.

Grazie ad ognuno di voi per ogni cosa e mi raccomando tenetemi d'occhio!

Carlo