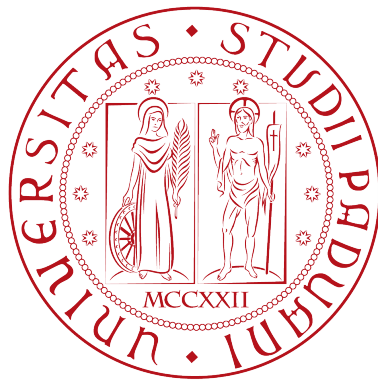


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo
Galilei”

Corso di laurea in Fisica



SCIOLAMENTO DI GOCCE DI FERROFLUIDO SU SUPERFICI MAGNETICAMENTE STRUTTURATE

Relatore: Prof. MATTEO PIERNO
Corelatore: Prof. GIAMPAOLO MISTURA

Laureando: RICCARDO ALBA

Anno Accademico 2015/2016

Indice

Introduzione	3
1 Microfluidica aperta	5
1.1 Tre fasi a contatto: bagnabilità	5
1.1.1 Superfici eterogenee: modello Cassie-Baxter	7
1.2 Scivolamento di gocce su superfici inclinate	8
1.2.1 Scivolamento su superfici omogenee	9
1.2.2 Scivolamento su superfici eterogenee	10
2 I ferrofluidi	13
2.1 Proprietà dei ferrofluidi e loro applicazioni	13
2.1.1 Sulla stabilità dei ferrofluidi	15
2.2 Magnetowetting	17
2.3 Magnetosliding	17
3 Apparato sperimentale	19
3.1 Apparato per misure di scivolamento	19
3.1.1 Ferrofluido e superfici di scivolamento	20
3.1.2 Magneti e loro caratterizzazione	21
3.2 Software per l'analisi delle immagini	21
4 Risultati sperimentali	25
4.1 Pearling	25
4.2 Stick-Slip	26
Conclusioni	33
Bibliografia	35

Introduzione

Questa tesi riporta alcuni risultati sperimentali ottenuti nell'ambito della magnetofluidica, una recente quanto promettente area di ricerca che nasce dall'aggiunta di un ingrediente, il magnetismo, alla già ricca microfluidica. Oggetto essenziale di questo nuovo settore sono i liquidi magnetici, dei quali i ferrofluidi costituiscono il più noto esempio. La suscettibilità di questi liquidi rispetto a sorgenti esterne di campo magnetico si concretizza in nuove forze di volume e di superficie in grado di competere con la gravità e le forze interfacciali legate alla tensione superficiale.

Nel lavoro sperimentale presentato in questa tesi si sono impiegati proprio i ferrofluidi, liquidi veicolanti particelle ferromagnetiche di dimensioni non superiori ai $10nm$ che, nel complesso, presentano un comportamento superparamagnetico [1].

La fenomenologia che riguarda i ferrofluidi è piuttosto varia, tanto da consentire il loro impiego in differenti contesti: essi trovano applicazione industriale in giunzioni magneticamente sigillate, nelle bobine di alcuni altoparlanti, nelle unità di memoria dei computer ed anche nell'inchiostro per stampanti. Ancora, del ferrofluido con acidità e concentrazione salina simili a quella del sangue potrebbe prestarsi ad usi in campo biomedico quali l'imaging vascolare o la manipolazione di piccole quantità di sostanza medicinale da collocare in precise sedi fisiologiche [2].

Tuttavia, un numero elevato di ulteriori potenziali applicazioni deve essere ancora sviluppato, se non addirittura concepito, e la stessa letteratura scientifica a riguardo deve ancora emergere pienamente. Il campo di ricerca sui ferrofluidi è dunque largamente aperto, anche perchè, ad oggi, alcune loro proprietà non sono perfettamente conosciute.

L'attività sperimentale qui illustrata è stata condotta presso i laboratori del gruppo LaFSI del Dipartimento di Fisica e Astronomia Galileo Galilei di Padova; suo principale obiettivo è stato quello di comprendere se la versatilità dei ferrofluidi consentisse di riprodurre i fenomeni già osservati con i più comuni liquidi non magnetici. In particolare, caratterizzando il moto di stick-slip di gocce di ferrofluido su superfici magneticamente strutturate, si mostra come esso sia un fenomeno di carattere universale e non assoluta prerogativa di gocce che scivolano su superfici a bagnabilità eterogenea, ad esempio le superfici chimicamente strutturate.

Infine, una semplice analisi qualitativa ha permesso di riconoscere il fenomeno del pearling per gocce di ferrofluido che scivolano su superfici omogenee, in presenza di una sorgente di campo magnetico predisposta ad accelerare suddette gocce.

Capitolo 1

Microfluidica aperta

In questo primo capitolo verranno esposti alcuni importanti e basilari concetti di microfluidica dei quali si farà uso nei successivi capitoli. Nella prima parte del capitolo si introdurranno concetti utili a studiare la statica di gocce su superfici solide omogenee ed eterogenee, su tutti quello di *bagnabilità*, mentre nella seconda parte si presenterà la dinamica di gocce su superfici solide ed inclinate, sia omogenee che eterogenee.

1.1 Tre fasi a contatto: bagnabilità

Con *bagnabilità* si intende il processo col quale un liquido entra in contatto con una superficie solida in presenza di una terza fase, solitamente gassosa, circostante. Consideriamo ad esempio la deposizione di una goccia su una superficie non inclinata immersa in aria. A seconda della natura di tale superficie potrà accadere che la goccia si espanda bagnando tutto il piano a disposizione oppure che rimanga nel punto di posizionamento formando una calotta.

Il parametro che regola il fenomeno, denotato con S , è noto come *parametro di spreading* e quantifica la differenza di energia superficiale per unità di area nelle situazioni in cui la superficie è bagnata od asciutta.

$$S = [E_{substrato}]_{bagnato} - [E_{substrato}]_{asciutto} \quad (1.1)$$

ovvero

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

ove γ_{SG} è la tensione superficiale solido/gas, γ_{SL} è la tensione superficiale solido/liquido ed infine γ_{LG} è la tensione superficiale liquido/gas.

A seguito della deposizione della goccia, in accordo alla termodinamica, il sistema tenderà ad evolvere verso uno stato caratterizzato da un'energia inferiore; perciò, se $S < 0$ la goccia tenderà a bagnare totalmente la superficie, mentre se $S > 0$ la bagnatura sarà solamente parziale.

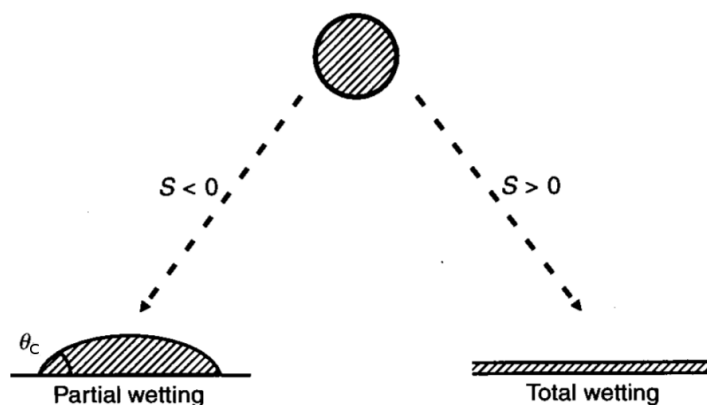


Figura 1.1: I due regimi di bagnabilità di una superficie. Immagine tratta da [3].

Mentre nel primo caso la goccia si distribuisce sulla superficie formando uno strato sottile, nel secondo caso assume la forma di una calotta sferica caratterizzata da un preciso *angolo di contatto*¹ che denotiamo con θ_c (vedi Fig. 1.1).

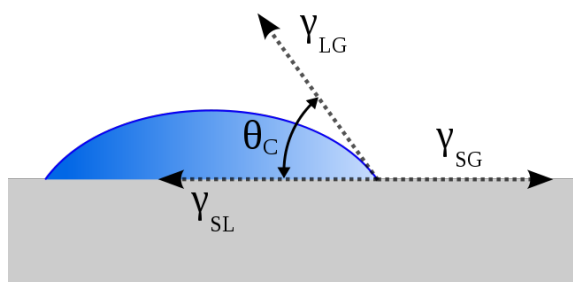


Figura 1.2: Angolo di contatto θ_c di un liquido su una superficie.

L'angolo di contatto può essere stimato in generale considerando le forze agenti sulla linea di contatto e imponendo l'equilibrio meccanico come in Fig. 1.2:

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

Si ricava dunque la *legge di Young*:

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

Qualora si conduca l'esperimento con una goccia d'acqua è convenzione suddividere le superfici in tre categorie secondo l'affinità che esse presentano

¹nel caso di bagnatura totale tale angolo è per definizione nullo.

nei confronti dell'acqua. Si diranno *idrofile* le superfici sulle quali la goccia formerà un angolo di contatto inferiore a 90° , *idrofobe* quelle sulle quali l'angolo di contatto è superiore a 90° , e ancora *superidrofobe* le superfici sulle quali l'angolo di contatto supera i 150° .

1.1.1 Superfici eterogenee: modello Cassie-Baxter

Si assuma per semplicità che la superficie eterogenea in esame sia costituita da due soli diversi materiali. Siano $\gamma_{SG,n}$ e $\gamma_{SL,n}$, con $n = 1, 2$, le tensioni superficiali solido/gas e solido/liquido per le due superfici. In questa situazione, il modello di Cassie-Baxter fornisce una legge che generalizza quella ottenuta da Young:

$$\gamma_{LG} \cos \theta_{CB} = f_1(\gamma_{SG,1} - \gamma_{SL,1}) + f_2(\gamma_{SG,2} - \gamma_{SL,2}) \quad (1.5)$$

ove f_1 ed f_2 sono le frazioni di superficie di tipo 1 e 2 bagnate dalla goccia rispetto alla superficie bagnata totale (vale quindi $f_1 + f_2 = 1$). Sfruttando per ciascuna delle due superfici la relativa equazione di Young si giunge alla formula seguente:

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1.6)$$

con θ_1 e θ_2 angoli di contatto per le rispettive superfici omogenee.

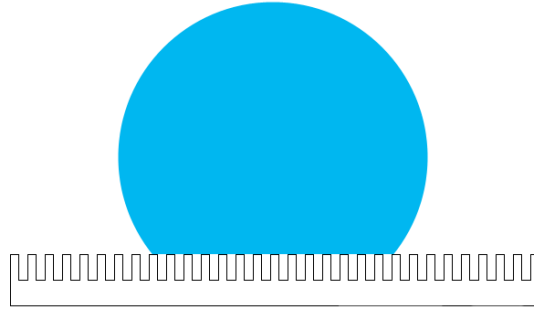


Figura 1.3: modello di Cassie-Baxter.

Un caso particolarmente interessante è quello in cui si sostituisca uno dei due tipi di superficie solida con l'aria. Supponiamo che si sostituisca la superficie di tipo 2, di modo che la goccia poggi solamente su alcuni tratti di superficie di tipo 1 intervallati ad aria (Fig. 1.3).

In questo modo risulterà banalmente $\gamma_{SG,2} \rightarrow \gamma_{GG} = 0$ e $\gamma_{SL,2} \rightarrow \gamma_{LG}$ e la formula di Cassie-Baxter diventa:

$$\cos \theta_{CB} = f_1(\cos \theta_1 + 1) - 1 \quad (1.7)$$

si può ora notare che, se f_1 è una frazione piccola, θ_{CB} diventa prossimo a 180° , ovvero una superficie scarsamente idrofoba strutturata con un'opportuna rugosità può diventare addirittura superidrofoba.

Un celebre esempio di superficie superidrofoba esistente in natura è quello della foglia di loto. Come si può vedere in figura 1.4, in particolare nello zoom al microscopio elettronico, l'area di contatto reale tra la goccia d'acqua e la superficie d'appoggio è solo una minima frazione di quella apparente.



Figura 1.4: Superficie di una foglia di loto con zoom al microscopio elettronico.

1.2 Scivolamento di gocce su superfici inclinate

Il comportamento di una goccia di liquido su una superficie inclinata dipende da diversi parametri relativi al liquido (viscosità, densità, volume della goccia, tensione superficiale), alla superficie (composizione chimica e rugosità) e all'interazione tra goccia e superficie in corrispondenza dell'interfaccia solido-liquido [4]. Potrà dunque accadere che una goccia rotoli lungo il piano se essa presenta bassa affinità con la superficie con cui è a contatto, che scivoli se la superficie è bagnata parzialmente, oppure, addirittura, che aderisca senza scivolare, solitamente per bassi angoli d'inclinazione. La transizione dallo stato di riposo allo stato di moto è considerato un fenomeno critico

dinamico che avviene al superamento di una barriera energetica in seguito ad una perturbazione del sistema [5].

1.2.1 Scivolamento su superfici omogenee

Si consideri una superficie omogenea composta cioè di un unico materiale e che presenti una rugosità omogenea ed isotropa. Poco importa invece, a questo punto della discussione, quale sia il grado di affinità della goccia con la superficie.

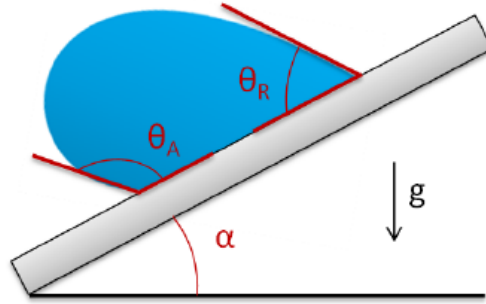


Figura 1.5: Goccia su superficie inclinata. Angolo di avanzamento e angolo di recessione.

Come si può notare in figura 1.5, la goccia posta su un piano inclinato perderà anzitutto la sua forma simmetrica. Gli angoli di contatto non saranno più uguali sul fronte e sul retro della goccia ma si distingueranno in *angolo di avanzamento* (θ_A) e *angolo di recessione* (θ_R) rispettivamente. All'aumentare dell'angolo d'inclinazione del piano (α), si registra un progressivo incremento dell'*isteresi dell'angolo di contatto*, cioè della differenza tra l'angolo di avanzamento e l'angolo di recessione. Infine, il più piccolo angolo di inclinazione al quale la goccia inizia a muoversi è definito *angolo critico di scivolamento* e verrà indicato con α_S .

Dall'applicazione delle leggi della meccanica si ottiene una semplice espressione che lega le grandezze appena introdotte [4]:

$$\frac{mg \sin \alpha_S}{w} = \gamma_{LG}(\cos \theta_{R,s} - \cos \theta_{A,s}) \quad (1.8)$$

ove m è la massa della goccia, w la sua larghezza, g è l'accelerazione di gravità, mentre $\theta_{R,s}$ e $\theta_{A,s}$ sono gli *angoli critici di avanzamento e recessione* nel limite di velocità nulla.

Per angoli d'inclinazione superiori all'angolo critico di scivolamento, le forze agenti parallelamente al piano sulla goccia sono le seguenti:

- attrazione gravitazionale lungo il piano $\sim \rho V g \sin \alpha$;
- forza viscosa di *drag* sulla superficie $\sim -\eta U V^{1/3}$;
- forze interfacciali $\sim -\gamma_{SL} V^{1/3} \Delta\theta$;

ove ρ è la densità del liquido, η la sua viscosità, γ_{SL} la tensione superficiale solido/liquido, V il volume della goccia, U la sua velocità, α l'inclinazione del piano e $\Delta\theta$ è un parametro adimensionale dipendente dalla distribuzione dell'angolo di contatto lungo l'interfaccia.

Il moto della goccia si presenterà pertanto accelerato nel transiente che precede l'equilibrio tra la forza di gravità e le forze dissipative, per poi raggiungere uno stato stazionario caratterizzato da una velocità costante U e descritto dall'equazione che lega numero capillare (Ca) e numero di Bond (Bo_α):

$$Ca \simeq Bo_\alpha - Bo_c \quad (1.9)$$

ove $Ca = \frac{\eta U}{\gamma}$, $Bo_\alpha = V^{2/3} \frac{\rho g}{\gamma} \sin \alpha$ e Bo_c è una costante dipendente dall'isteresi.

A seconda della velocità limite raggiunta, strettamente legata all'inclinazione del piano α , la linea di contatto della goccia può sperimentare differenti geometrie. Essenzialmente si distinguono tre regimi differenti:

- per piccoli angoli d'inclinazione la linea di contatto è tondeggiante (Fig. 1.6 (a) e (b));
- per angoli d'inclinazione maggiori il retro della goccia forma un angolo (Fig. 1.6 (c)-(e));
- ad angoli d'inclinazione ancora superiori il retro della goccia forma una cuspid e si verifica l'emissione di minuscole goccioline (*pearling*), oltre a pronunciate deformazioni della linea di contatto (Fig. 1.6 (f)-(h)).

1.2.2 Scivolamento su superfici eterogenee

Con superficie eterogenea si intende usualmente una superficie composta da regioni di diverso materiale e, di conseguenza, caratterizzata da zone che presentano differente bagnabilità rispetto ad uno stesso liquido. Il modo più pratico per ottenere tali superfici è quello di trattare alcune porzioni di un substrato omogeneo con del surfattante, così da ottenere un *pattern* superficiale a composizione chimica variabile (Fig. 1.7).

Mentre il comportamento statico di gocce depositate su superfici eterogenee è descritto esaustivamente dal modello di Cassie-Baxter presentato al paragrafo 1.1.1, quello dinamico è ancora oggetto di studio, tanto a livello teorico, quanto a livello sperimentale.

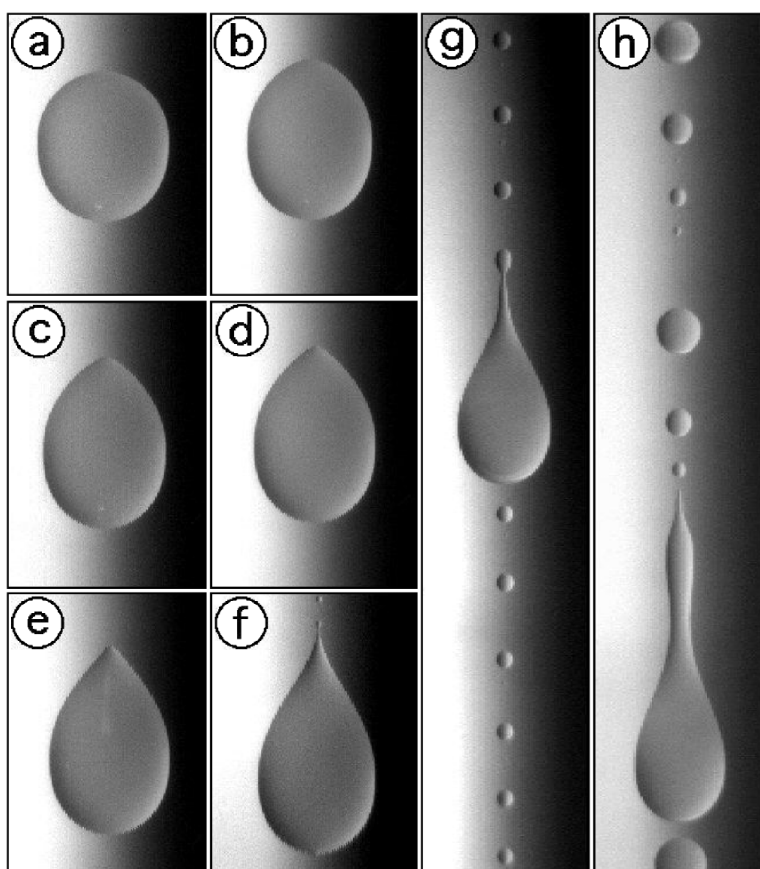


Figura 1.6: Forme assunte da una goccia su una superficie omogenea progressivamente inclinata [6].

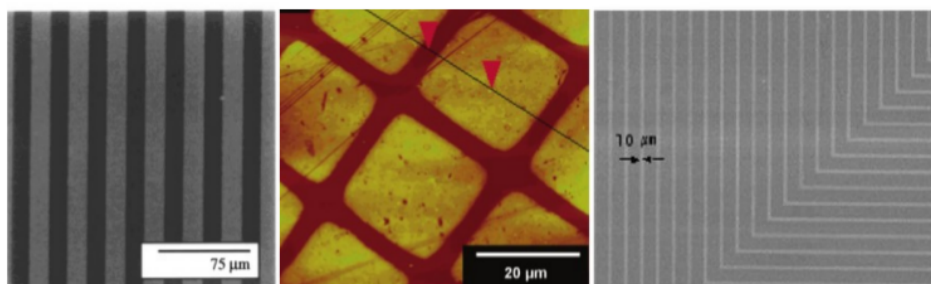


Figura 1.7: Esempi di superfici eterogenee, immagine tratta da [4].

Ciò che intuitivamente ci si aspetta è che la disomogeneità della superficie induca corrispondenti alterazioni sulla morfologia e sullo scivolamento della goccia. Effettivamente, qualora il pattern presenti una determinata periodicità, si registrano modifiche fluttuanti della linea di contatto, oltre

che dell'isteresi dell'angolo di contatto. In particolari condizioni sperimentali, è altresì possibile osservare un fenomeno noto come *stick-slip*: si tratta di un moto altamente discontinuo, caratterizzato da brusche accelerazioni e decelerazioni della goccia coerentemente alla periodicità del pattern superficiale (vedi Fig.1.8).

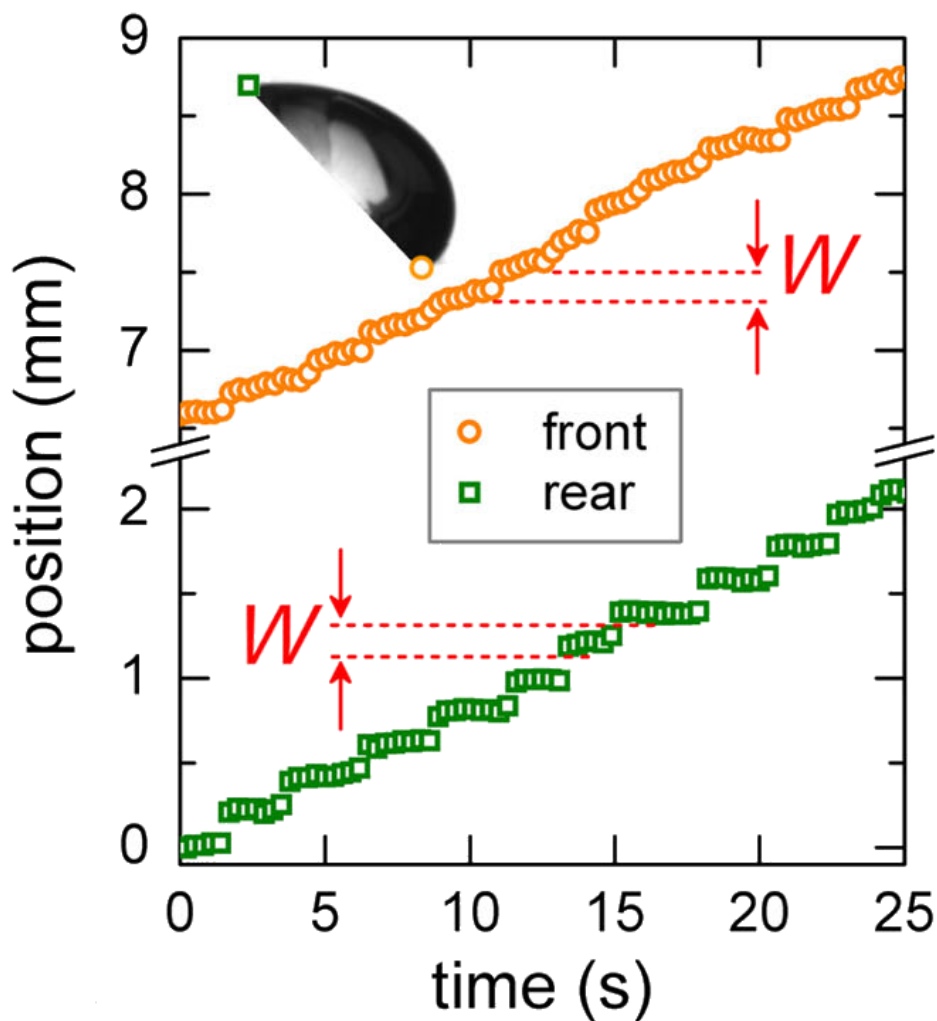


Figura 1.8: Esempio di grafico spazio-tempo del moto stick-slip su pattern a strisce parallele. Immagine tratta da [7].

Nel successivo capitolo, al paragrafo 2.3, si presenterà l'implementazione del moto stick-slip di gocce di ferrofluido su superfici omogeneamente strutturate.

Capitolo 2

I ferrofluidi

In questo capitolo verranno presentati brevemente i ferrofluidi, liquidi magnetici oggetto dell'attività sperimentale esposta in questa tesi. Nella prima parte del capitolo se ne descriveranno le principali proprietà e le condizioni necessarie alla loro stabilità, mentre nella seconda si esporrà concisamente parte della peculiare fenomenologia che li riguarda.

2.1 Proprietà dei ferrofluidi e loro applicazioni

I ferrofluidi sono colloidali costituiti da nanoparticelle magnetiche, tipicamente della famiglia degli ossidi di ferro, disperse in una matrice liquida. Le dimensioni delle particelle magnetiche sono mediamente di 100\AA [5]; esse sono dunque sufficientemente piccole da comportarsi esattamente come le molecole della fase disperdente e, al tempo stesso, conferiscono al liquido nel suo complesso straordinarie proprietà magnetiche. Ad esempio, posto sotto l'azione di un campo magnetico normale alla sua superficie, un ferrofluido può ricoprirsene di punte¹, oppure, qualora sia depositato formando uno strato sottile, può strutturarsi in sagome labirintiche (Fig. 2.1).

Al fine di garantire la stabilità del ferrofluido, sulla quale faremo un'analisi quantitativa nel prossimo paragrafo, il terzo ingrediente fondamentale della miscela colloidale è un tensioattivo o comunque una sostanza che impedisca la formazione di agglomerati di particelle magnetiche. Queste ultime, come piccoli magneti permanenti, tenderanno infatti ad attrarsi anzitutto magneticamente, ma anche tramite forze di Van Der Waals.

Un modo di prevenire la coagulazione del ferrofluido è quello di rivestire selettivamente le particelle magnetiche con delle molecole a lunga catena carboniosa; dotate usualmente di una testa polare chimicamente affine alla superficie della particella, tali molecole si orientano esponendo le proprie code alla matrice liquida. Il risultato è una sorta di materasso elastico che

¹tale fenomeno, forse il più affascinante tra quelli presentati dai ferrofluidi, è noto come instabilità di Rosenweig

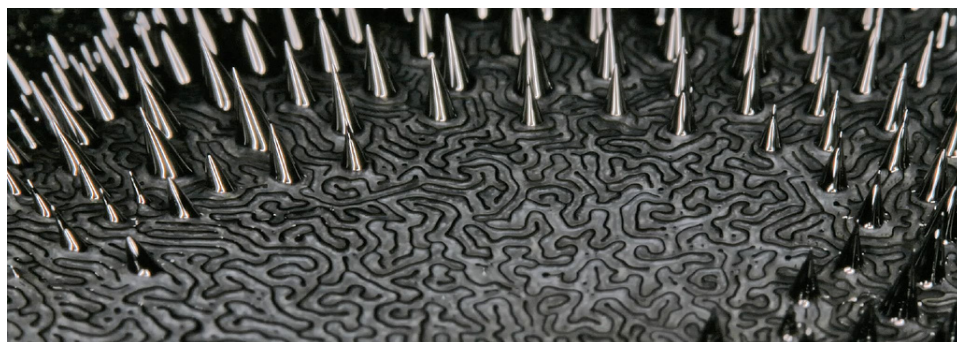


Figura 2.1: Instabilità del ferrofluido sottoposto ad un campo magnetico.

avvolge ciascuna nanoparticella impedendo meccanicamente che possa venire a diretto contatto con altre particelle della stessa specie; tale fenomeno è detto *ingombro sterico* e, a ragion veduta, i ferrofluidi così trattati prendono il nome di *ferrofluidi sterici* (vedi Fig. 2.2).

I ferrofluidi possono essere altrimenti stabilizzati caricando elettrostaticamente la superficie delle nanoparticelle. Ciò è possibile, ad esempio, sfruttando la dissociazione di un acido nella matrice liquida del ferrofluido. Le particelle magnetiche diventano così dei macro-ioni la cui carica è controllata durante la sintesi chimica e il ferrofluido che ne risulta è detto *ferrofluido ionico*. Il vantaggio nell'impiegare questo secondo tipo di ferrofluido sta nella possibilità di controllare la repulsione elettrostatica tra le particelle magnetiche cariche regolando la concentrazione di ioni in soluzione e nella maggior facilità di sintesi, qualora si scegliesse un liquido disperdente a base acquosa.

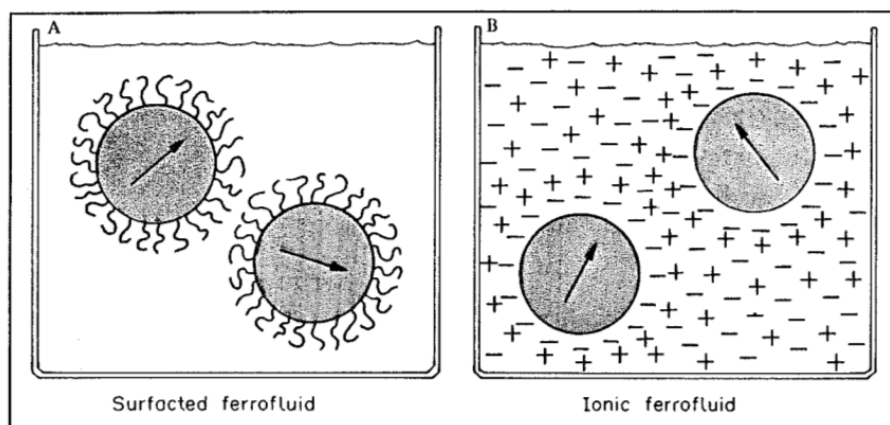


Figura 2.2: Ferrofluidi sterici (A) e ionici (B).

A seconda delle necessità, anche le nanoparticelle magnetiche possono essere di diversa natura, solitamente di Cobalto o Magnetite. Nonostante

le particelle che lo compongono siano di materiale ferromagnetico, il ferrofluido esibisce complessivamente un comportamento paramagnetico: sotto l'influenza di un campo magnetico esterno, il momento magnetico di ciascuna particella, dapprima orientato casualmente, si allinea nella direzione campo esterno. Oltre un certo valore del campo magnetico esterno, la magnetizzazione del ferrofluido è massima; si è così raggiunta la soglia di saturazione. Tale processo è inoltre reversibile: riportando a zero il campo magnetico inducente non si verifica il fenomeno dell'isteresi e la magnetizzazione del ferrofluido si annulla. Vista l'alta suscettività magnetica che caratterizza i ferrofluidi, paragonabile a quella dei ferromagneti, si è soliti riferirsi alla classe di fenomeni che li riguarda con il termine di *superparamagnetismo*.

2.1.1 Sulla stabilità dei ferrofluidi

Come già accennato, il principale problema nella sintesi dei ferrofluidi è garantire la loro stabilità. In questo paragrafo ci si propone quindi di confrontare i termini delle energie in gioco a livello microscopico per trarre delle condizioni di stabilità che riguardano le dimensioni massime delle nanoparticelle magnetiche in soluzione [9]

Le energie per particella sono:

- energia termica $\approx kT$
- energia magnetica $\approx \mu_0 M H V$
- energia gravitazionale $\approx \Delta\rho V g L$

ove k è la costante di Boltzmann e vale $1.38 \times 10^{-23} N \cdot m \cdot K^{-1}$, T è la temperatura assoluta in gradi Kelvin, μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto e vale $4\pi \times 10^{-7} H \cdot m$, $V = \pi d^3/6$ è il volume di una particella sferica di diametro d , M è la magnetizzazione della nanoparticella ed L è la sua elevazione nel campo gravitazionale.

Stabilità in un gradiente di campo magnetico. Consideriamo del ferrofluido sottoposto all'azione di un gradiente di campo magnetico dovuto ad una sorgente esterna. Le nanoparticelle sono attratte verso le regioni ove il campo magnetico è più intenso, mentre l'agitazione termica le porta a distribuirsi uniformemente nell'intero volume liquido a disposizione. L'energia magnetica associabile a ciascuna particella equivale al lavoro reversibile necessario per spostarla da un punto nel liquido, ove il campo magnetico è H , ad un altro punto esterno al campo magnetico:

$$W = \int_a^b \left(\mu_0 M \frac{dH}{ds} V \right) ds \approx \mu_0 M H V \quad (2.1)$$

La stabilità è favorita quando l'energia termica supera quella magnetica, in formule:

$$\frac{\text{energia termica}}{\text{energia magnetica}} = \frac{kT}{\mu_0 M H V} \geq 1 \quad (2.2)$$

Sostituendo al volume la sua espressione in termini del diametro della nanoparticella si ottiene:

$$d \leq \sqrt[3]{\frac{6kT}{\pi\mu_0 M H}} \quad (2.3)$$

Inserendo nell'espressione $H = 8 \times 10^4 A \cdot m^{-1}$ per il campo magnetico ed $M = 4.46 \times 10^5 A \cdot m^{-1}$ per la magnetizzazione della magnetite (Fe_3O_4) a temperatura ambiente $T = 298K$, si stima un diametro massimo per le particelle di $8nm$.

Stabilità nel campo gravitazionale. Inevitabilmente la forza di gravità tende ad attrarre verso il basso le nanoparticelle magnetiche della matrice fluida. Ancora una volta è l'agitazione termica a disperderle uniformemente. L'influenza della gravità rispetto al magnetismo è valutata dal rapporto:

$$\frac{\text{energia gravitazionale}}{\text{energia magnetica}} = \frac{\Delta\rho g L}{\mu_0 M H} \quad (2.4)$$

Ponendo i valori dei parametri $L = 0.05m$, $\Delta\rho = \rho_{solido} - \rho_{fluido} = 4300kg \cdot m^{-3}$; con $g = 9.8m \cdot s^{-2}$, tale rapporto risulta pari a 0.047. Di conseguenza la gravità contribuisce in modo trascurabile, rispetto al campo magnetico, alla segregazione delle particelle nel liquido.

Stabilità rispetto all'agglomerazione magnetica. Un tipico fluido magnetico colloidale contiene un numero di particelle per metro cubo dell'ordine di 10^{23} , dunque le collisioni tra di esse saranno frequenti. L'energia associata all'interazione tra due dipoli magnetici sferici a diretto contatto, dunque a due nanoparticelle, è:

$$E_{dd} = \frac{\mu_0 M^2 V}{12} \quad (2.5)$$

L'energia termica sarà in grado di distruggere eventuali agglomerati qualora il seguente rapporto superi l'unità:

$$\frac{\text{energia termica}}{\text{energia dipolo - dipolo a contatto}} = \frac{12kT}{\mu_0 M^2 V} \quad (2.6)$$

Di conseguenza, dovrà risultare $d \leq \sqrt[3]{\frac{72kT}{\pi\mu_0 M^2}}$.

Stabilità rispetto alle interazioni di Van Der Waals. Le forze di Van Der Waals si instaurano spontaneamente tra particelle che, pur essendo globalmente neutre, possono presentare dipoli elettrici temporanei. Una stima dell'energia legata alla fluttuazione di tali dipoli è fornita dal modello di Hamaker secondo l'espressione seguente:

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

dove A è la costante di Hamaker ed il suo valore dipende dalle proprietà dielettriche delle particelle nel mezzo, mentre l è la distanza tra i dipoli. Sviluppando il termine logaritmico si può notare come l'energia risulti proporzionale ad l^{-1} per sfere vicine e ad l^{-6} per sfere lontane. Affinchè il ferrofluido risulti stabile è dunque necessario prevenire il contatto tra particelle. Il compito è adempiuto dalla forza elettrostatica repulsiva che si instaura tra le nanoparticelle cariche nei ferrofluidi ionici. Aumentandone la carica superficiale è possibile impiegare particelle di dimensioni superiori a quelle precedentemente stimate per la sintesi dei ferrofluidi.

2.2 Magnetowetting

Con il termine *magnetowetting* [10] si intende la bagnabilità di una superficie sulla quale è depositata una goccia di liquido magneticamente attivo in presenza di un campo magnetico. Nel determinare la morfologia della goccia depositata non concorrono più solamente la gravità e la capillarità ed è necessario tener conto anche della forza magnetica attrattiva di cui essa risente. Così come quella di gravità, la forza magnetica è una forza di volume e la sua intensità per unità di volume è espressa dalla formula [11]:

$$f_m = \frac{\chi}{2\mu_0} \nabla(B^2) \quad (2.8)$$

ove χ è la suscettività magnetica del liquido, $\mu_0 = 4\pi \times 10^7 \text{Hm}^{-1}$ è la permeabilità magnetica del vuoto e B il modulo del campo magnetico. La dipendenza quadratica della forza dal campo magnetico è dovuta all'interazione tra il campo magnetico B e la magnetizzazione indotta sul liquido, a sua volta proporzionale a B .

Il risultato, come ci si può aspettare, è uno schiacciamento della goccia e un conseguente aumento della bagnabilità della superficie su cui è depositata (vedi Fig. 2.3).

2.3 Magnetosliding

Anche nel *magnetosliding*, e in particolare nel caso in cui esso abbia luogo su superfici etoregenee, la linea di contatto e gli angoli di avanzamento e

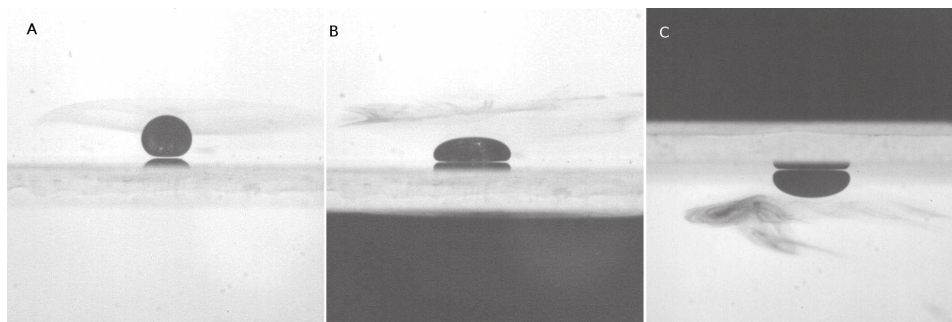


Figura 2.3: Goccia di ossigeno liquido su vetro. A) Goccia di ossigeno liquido di raggio equatoriale $0,7\text{mm}$ depositata su una superficie di vetro. B) La stessa goccia in presenza di un magnete permanente posto 1mm sotto la superficie di vetro. C) Sistema ribaltato. La forza magnetica domina su quella gravitazionale trattenendo la goccia. Immagine tratta da [11].

recessione vengono inevitabilmente modificati. In generale ciò che si verifica è un aumento dell'inerzia dell'angolo di contatto.

Tuttavia, quando la concentrazione del ferrofluido è bassa ($0,2M \div 0,4M$), il gradiente spaziale di campo magnetico non è troppo elevato e la superficie è omogenea, tali effetti risultano minimi e, di conseguenza, la velocità di scivolamento della goccia e l'angolo d'inclinazione critico sono paragonabili a quella che si misurano a campo magnetico nullo.

Nel presente lavoro di tesi si è studiato in particolare il magnetosliding su superfici magneticamente strutturate, ovvero superfici investite da un campo magnetico modulato secondo le modalità indicate nel prossimo capitolo.

Capitolo 3

Apparato sperimentale

Nel presente capitolo si descrive l'apparato sperimentale impiegato per effettuare le misure di scivolamento. Nell'ultima sezione si citerà invece il software usato per elaborare i dati raccolti.

3.1 Apparato per misure di scivolamento

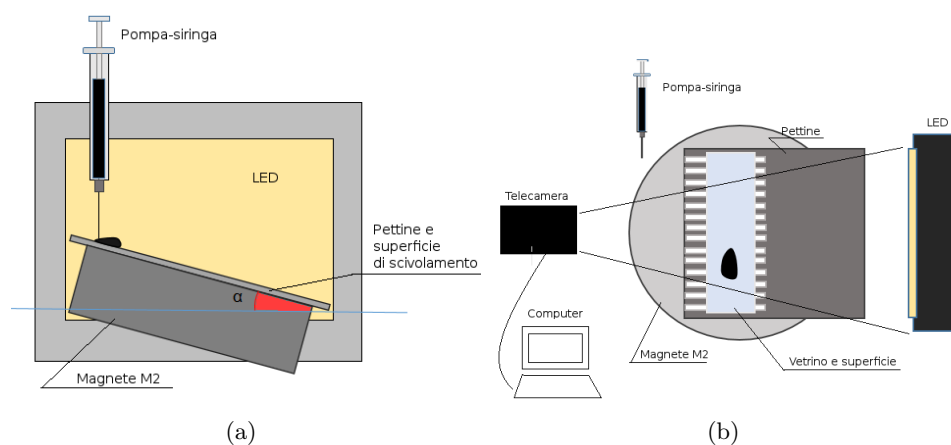


Figura 3.1: Schema dell'apparato sperimentale. a) vista laterale, b) vista dall'alto.

In Fig. 3.1 si illustrato lo schema dell'apparato adottato per compiere le misure di scivolamento. Esso consiste di un movimentatore angolare controllato elettronicamente al quale si fissa una base d'appoggio per le superfici sulle quali avviene lo scivolamento. Il movimentatore angolare permette di inclinare le superfici ad un angolo qualsiasi con una precisione di lettura di $0,1^\circ$. Le basi d'appoggio sopra menzionate sono costituite da ferro, cosicchè

un magnete permanente¹ possa essere posto sotto ad esse ed autosostenersi magneticamente. Al fine di modulare il campo prodotto dal magnete tre di questi supporti sono stati sagomati a forma di pettine a passo costante. I pettini utilizzati hanno passo di $1,3\text{mm}$, $1,7\text{mm}$, $2,1\text{mm}$ e tutti presentano denti di larghezza $0,5\text{mm}$.

Le gocce di ferrofluido sono depositate sulla superficie tramite una pompasiringa (World Precision Instruments, Inc.). Inoltre, una luce LED retroillumina la goccia e la superficie di scivolamento.

Immagini e video sono stati acquisiti tramite tre differenti fotocamere:

- Phantom camera v7.3, con risoluzione fino a 800×600 pixel. Visto l'alto frame rate impostabile (fino ad 8kHz), questa camera è stata impiegata per ottenere immagini ben definite di gocce che si muovono ad alta velocità ($\lesssim 0,5\text{m/s}$);
- Camera Photon Focus. Producendo sequenze di immagini di sufficiente qualità a basso frame rate (fino a 120Hz), questa camera è stata adoperata per registrare gocce in moto con velocità piuttosto bassa;
- Dino-Lite Digital Microscope. Quest'ultima videocamera, opportunamente fissata al sistema rotante, è stata impiegata occasionalmente per ottenere immagini di scivolamento su piccole porzioni di superficie dall'alto.

3.1.1 Ferrofluido e superfici di scivolamento

Il ferrofluido utilizzato è stato sintetizzato e caratterizzato dal gruppo del Prof. Ali Abou-Hassan dell'Università Pierre & Marie Curie di Parigi e successivamente diluito presso il laboratorio LaFSI del dipartimento di Fisica e Astronomia Galileo Galilei. Si tratta di una soluzione acquosa contenente nanoparticelle di maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) di diametro medio $7,5\text{nm}$ e acido nitrico (acido ionizzante). Al ferrofluido è stato associato il codice FF-D64 ed è stato fornito a concentrazione $7,5\text{M}$ misurata tramite assorbimento atomico. Il ferrofluido è stato sintetizzato con la procedura di Massart [12]. Le superfici sulle quali si è osservato lo scivolamento delle gocce di ferrofluido sono:

- nastro Teflon su vetrino coprioggetto $24 \times 60\text{mm}$;
- parafilm stirato su vetrino coprioggetto $24 \times 60\text{mm}$;
- paraffina depositata su vetrino coprioggetto $24 \times 60\text{mm}$;
- porzioni di foglia di loto, su gentile concessione dell'orto botanico di Padova, posta su un vetrino coprioggetto di rinforzo $24 \times 60\text{mm}$;

¹si tratta del magnete permanente M2 presentato al paragrafo 3.1.2

3.1.2 Magneti e loro caratterizzazione

In tabella 3.1 sono elencati e brevemente descritti i magneti utilizzati in fase di sperimentazione.

Sigla	forma	h (mm)	D (mm)	Tipo	$B_r(T)$
M1	cilindro	$30 \pm 0,1$	$9 \pm 0,1$	N45	$1,32 - 1,37$
M2	cilindro	$30 \pm 0,1$	$150 \pm 0,1$	N33	1,130
M3	parallelep.	$15 \pm 0,1$	$100 \times 100 \pm 0,1$	N40	$1,26 - 1,29$

Tabella 3.1: Caratteristiche dei magneti. h è l'altezza del magnete, D il suo diametro e B_r ne indica il campo magnetico residuo.

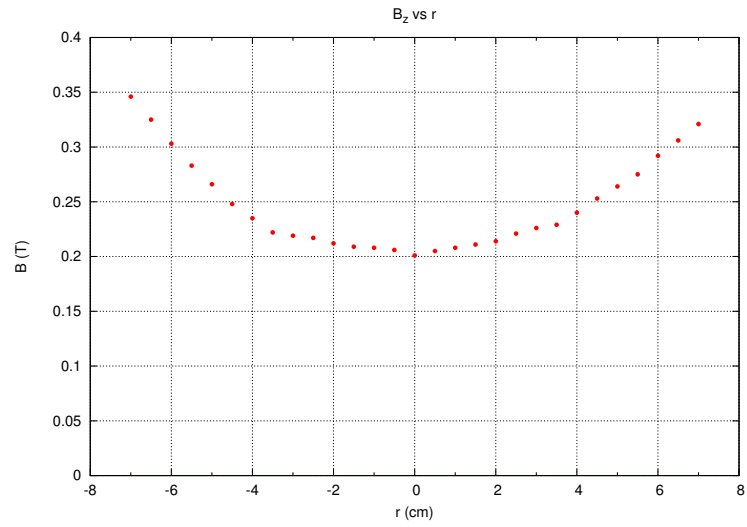
Si è misurata la componente del campo magnetico perpendicolare alla superficie di ciascun magnete tramite un gaussmetro Hirts GM04 munito di una sonda Transverse Hall Probe PT1205. Vista la dimensione finita della sonda, di area attiva $0,2 \times 0,22mm$, e la risoluzione del gaussmetro di circa $1mT$ il produttore consiglia di associare ad ogni misura effettuata un errore del 10%.

Il magnete M3 è stato impiegato solo per compiere misure esplorative ed è stato successivamente rimpiazzato dal magnete M2 che garantisce un campo magnetico più uniforme in prossimità del suo centro. Relativamente al magnete M2, in figura 3.1.2 (a) è riportato l'andamento del campo magnetico perpendicolare alla superficie (B_z) in funzione della distanza radiale dal centro, mentre in (b) B_z è graficato in funzione dell'altezza, misurandolo lungo l'asse del cilindro.

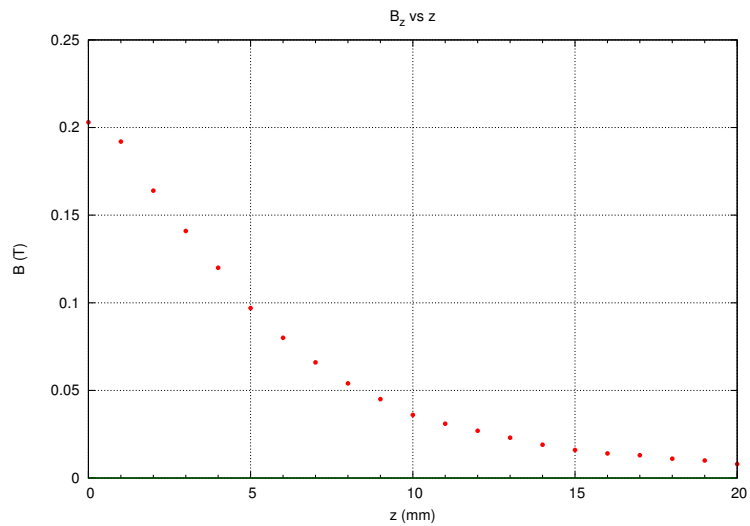
Il magnete M1 invece, dotato di elevato gradiente spaziale di campo magnetico, è stato impiegato esclusivamente nell'effettuare misure di scivolamento di gocce di ferrofluido soggette ad una forza magnetica *parallela* alla superficie. Per questo tipo di misurazioni, il set-up dell'apparato risulta leggermente diverso da quello descritto al paragrafo 3.1. Viene infatti rimosso il magnete M2 sottostante alla superficie e viene collocato il magnete M1 ad un'estremità del piano di scivolamento, perpendicolarmente ad esso, cosicchè possa accelerare la goccia attraendola a sè. In figura 3.3 è possibile apprezzare l'andamento della componente del campo magnetico perpendicolare alla superficie del magnete M1, misurata sempre lungo l'asse del cilindro, in funzione dell'altezza.

3.2 Software per l'analisi delle immagini

Il software di cui ci si è serviti per analizzare le sequenza di immagini acquisite è **scivolamento.vi**, un programma realizzato in ambiente LabView da E. Chiarello del gruppo LaFSI. Tramite fit polinomiale, il programma riconosce il profilo della goccia ad ogni fotogramma e fornisce in output i dati utili a ricostruire la legge oraria del moto del fronte e del retro della goccia.



(a)



(b)

Figura 3.2: Caratterizzazione magnete M2. Nell'immagine a) si può notare come nei 4cm centrali del magnete, ovvero nell'intervallo $[-2; 2]cm$, il campo magnetico sia pressochè uniforme.

In figura 3.4 è possibile osservare uno screenshot esemplificativo eseguito in fase di calcolo.

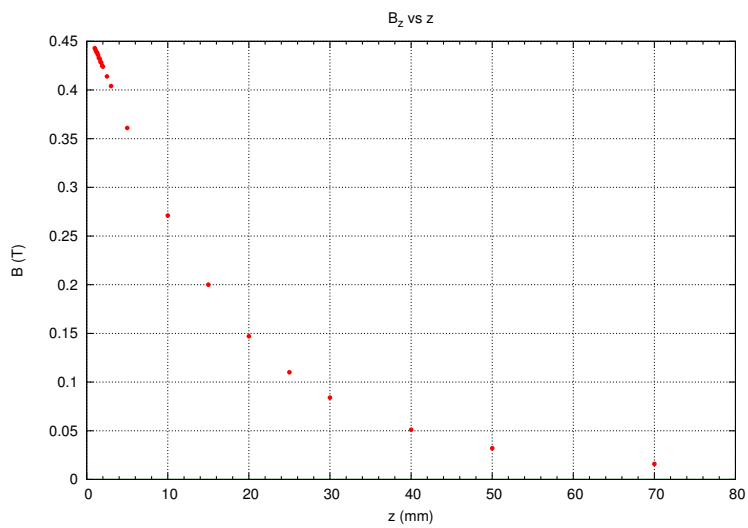


Figura 3.3: Caratterizzazione del magnete M1.

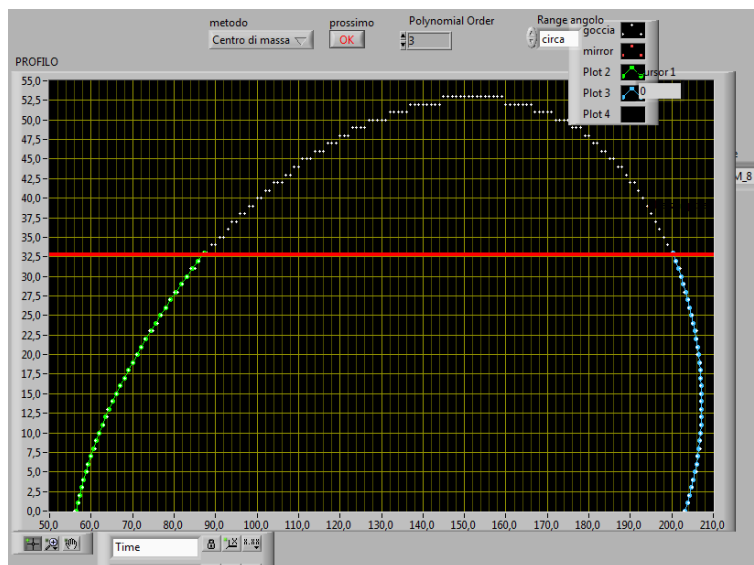


Figura 3.4: Software 'scivolamento.vi' in ambiente LabView.

Capitolo 4

Risultati sperimentali

In questo capitolo saranno presentati i risultati sperimentali ottenuti durante il lavoro di tesi.

Nella prima sezione si presenteranno i dati relativi al fenomeno del pearling, ottenuto sfruttando l'elevato gradiente spaziale di campo magnetico di cui è dotato il magnete permanente M1. Nella seconda parte invece saranno esposti i risultati riguardanti il fenomeno dello stick and slip.

4.1 Pearling

Lo studio [13] di N. Le Grand stima un valore di $Ca \approx 0,006$ come numero capillare al quale avviene la transizione al regime di pearling. Facendo riferimento a tale valore, la velocità critica alla quale una goccia d'acqua dovrebbe presentare tale transizione è così stimata:

$$U_{pearling_{H_2O}} = \frac{\gamma Ca}{\eta} \approx 0,44m/s \quad (4.1)$$

Assumendo per il ferrofluido in concentrazione $1,5M$ e $3M$ un rapporto γ/η molto vicino a quello dell'acqua, si è riprodotto il fenomeno del pearling facendo raggiungere alla goccia di ferrofluido velocità simili a quella stimata, grazie all'attrazione parallela alla superficie fornita dal magnete M1.

Tramite fitting lineare dei punti acquisiti nell'ultimo centesimo di secondo si stimano le velocità delle gocce. I risultati del fit sono riportati in tabella 4.1, ove l'errore associato alla velocità è quello derivante dal fit.

Label	α	Vol. (μL)	Mol.	v_{fronte} (m/s)
(a)	17°	60	3	$0,377 \pm 0,007$
(b)	16°	80	1,5	$0,469 \pm 0,007$

Tabella 4.1: Misure di scivolamento con attrazione magnetica parallela alla superficie.

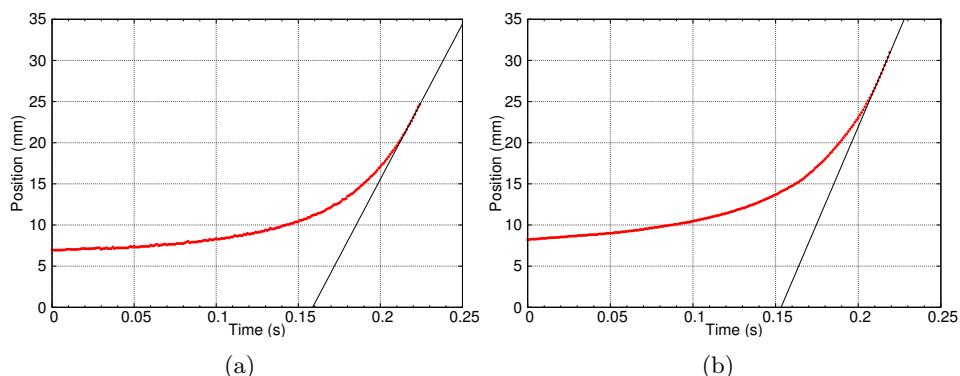


Figura 4.1: Legge oraria del fronte di gocce di ferrofluido attratte dal magnete M1.

Alla misura (a) non è associato il fenomeno del pearling. Nel caso di (b), invece, il fenomeno è osservato, come testimoniano i fotogrammi riportati in figura 4.2. La velocità raggiunta dalla goccia in (b) è effettivamente superiore alla velocità critica stimata.

4.2 Stick-Slip

Si è osservato lo scivolamento di gocce di $80\mu L$ di ferrofluido su superfici inclinate e perpendicolarmente alla direzione dei denti del pettine. I gradi di libertà che caratterizzano le misure sono molteplici e ciascuno concorre, seppur con diverso peso, nel determinare il moto caratteristico della goccia. Essi sono:

1. l'angolo d'inclinazione della superficie, denotato con α ;
2. il tipo di superficie (paraffina, parafilm, teflon o loto);
3. la concentrazione del ferrofluido ($0,2M$, $0,3M$ o $0,4M$);
4. la spaziatura tra i denti del pettine ($1,3mm$, $1,7mm$ o $2,1mm$).

I pettini saranno quindi indicati con le sigle (S), (M) ed (L) rispettivamente.

Foglia di loto. Sulla foglia di loto non si osserva in assoluto il fenomeno dello stick-slip. Ciò che si realizza è un puro moto di scivolamento. In figura 4.3 si può comunque vedere il grafico spazio-temporale del fronte e del retro di una goccia di ferrofluido in concentrazione $0,4M$ che scivola ad un angolo d'inclinazione $\alpha = 19^\circ$. L'isteresi dell'angolo di contatto risulta essere di appena 7° .

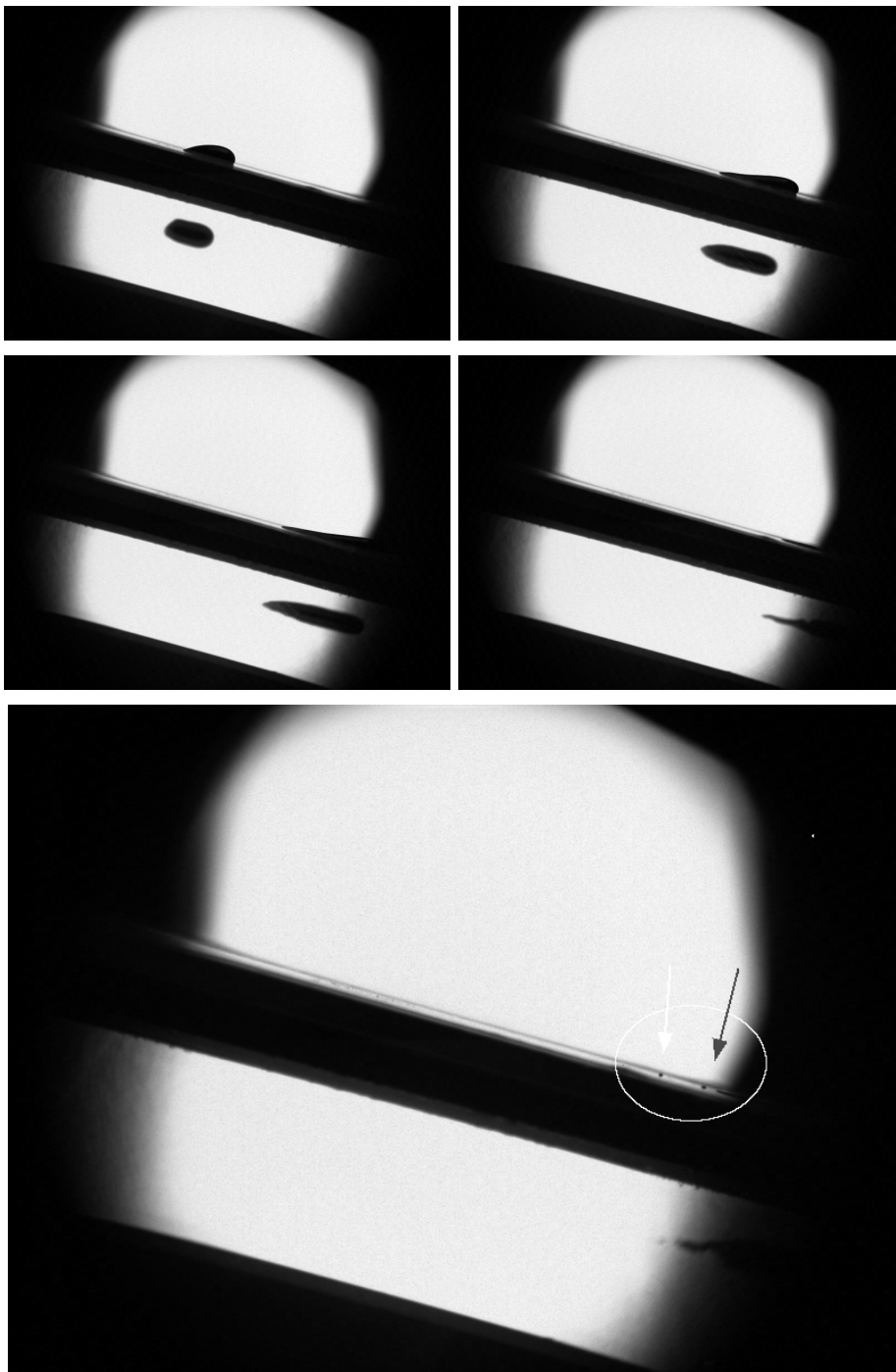


Figura 4.2: Nell'ultimo fotogramma, il più grande, è possibile intravedere il fenomeno del pearling nella sua fase iniziale.

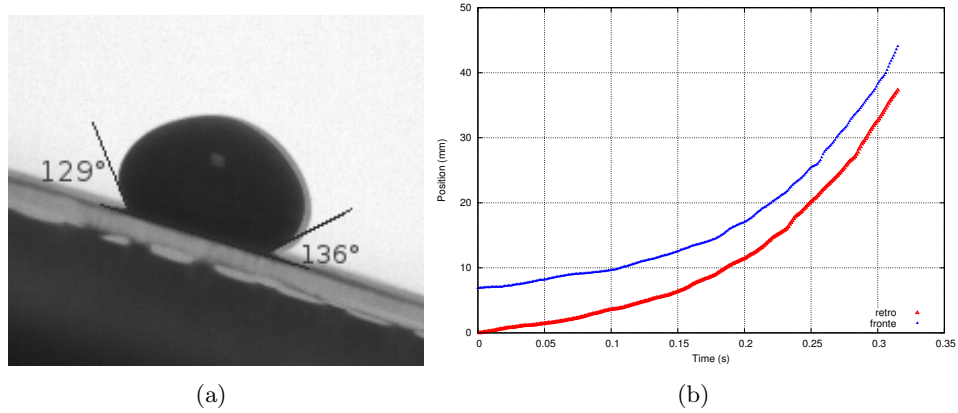


Figura 4.3: (a) fotogramma con angoli di contatto di una goccia di ferrofluido che scivola su una porzione di foglia di loto a $9,4^\circ$. (b) legge oraria del moto del fronte e del retro della goccia di ferrofluido dell'immagine di sinistra.

Teflon. Si osserva il moto stick-slip di gocce da $80\mu L$ solo montando il pettine a passo più largo. Il fenomeno risulta marcato per il retro della goccia, mentre il fronte, pur presentando un moto a velocità periodica coerentemente al passo del pettine, non si presta ad un'analisi quantitativa. In figura 4.4 si osserva un esempio di la legge oraria di una goccia di ferrofluido che scivola su teflon, mentre in tabella 4.2 sono riportati i dati relativi alle varie misure di scivolamento per la superficie in questione.

α	$Mol.$	v_{ss} (m/s)	W_{mis} (mm)	W_{stim} (mm)	λ
25°	0,3M	$0,099 \pm 0,001$	2,1	$2,21 \pm 0,08$	1,3
28°	0,3M	$0,107 \pm 0,001$	2,1	$2,1 \pm 0,1$	0,4
30°	0,3M	$0,042 \pm 0,001$	2,1	$2,2 \pm 0,2$	0,5
33°	0,3M	$0,071 \pm 0,001$	2,1	$2,2 \pm 0,1$	0,6
27°	0,4M	$0,130 \pm 0,002$	2,1	$2,3 \pm 0,2$	0,9

Tabella 4.2: v_{ss} è la velocità media di stick-slip ricavata tramite fit lineare, W_{mis} e W_{stim} sono invece i passi tra i denti del pettine, il primo misurato direttamente mentre il secondo stimato dalla legge oraria della goccia. Infine, la compatibilità tra queste due misure è indicata con λ .

Parafilm. Lo stick and slip è riprodotto su parafilm sia per il fronte che per il retro di gocce da $80\mu L$. Discreti risultati si ottengono anche utilizzando il pettine di passo medio ($1,7mm$), mentre col pettine a passo stretto non si registra il fenomeno. Ottimi risultati si ottengono invece con la dentatura del pettine più larga, in particolare con ferrofluido in concentrazione $0,2M$. In figura 4.5 si è graficato il moto di fronte e retro di una goccia di ferrofluido che scivola ad un angolo $\alpha = 34^\circ$. Si tabulano inoltre (vedi Tab. 4.3) i

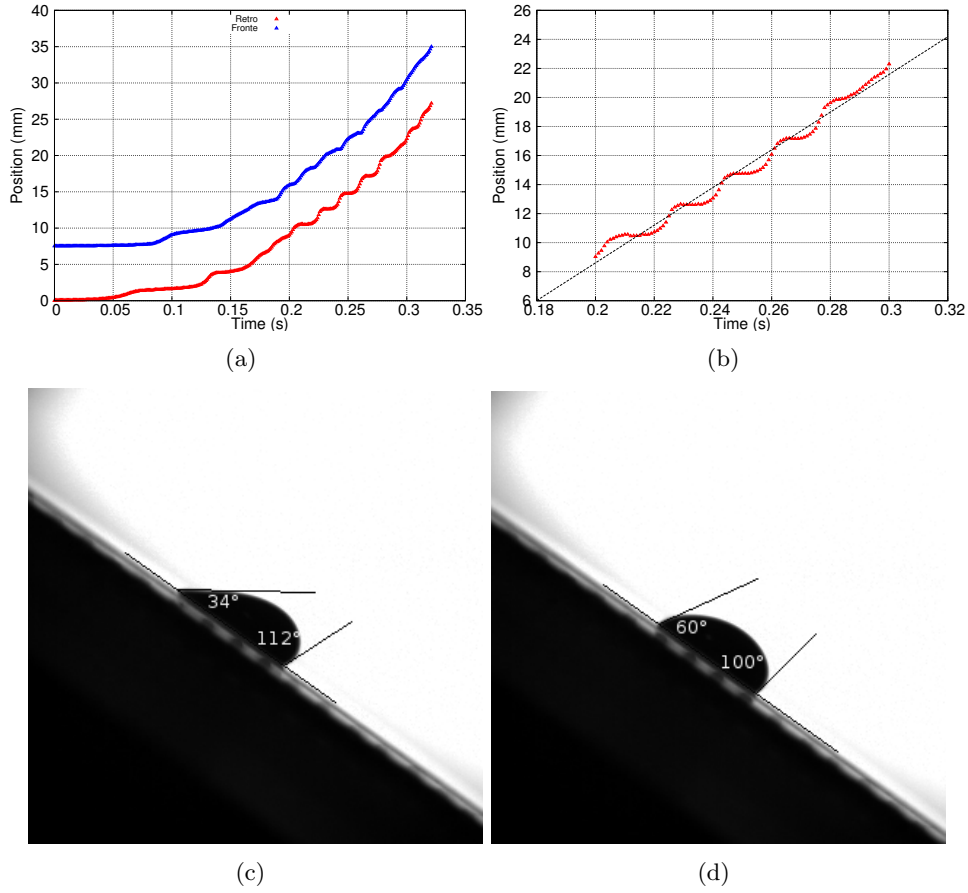


Figura 4.4: (a) Legge oraria del moto del fronte e del retro di una goccia di ferrofluido che scivola su teflon a 27°. (b) Zoom del grafico spazio-temporale di sinistra nell'intervallo $[0,2 \div 0,3]$ s con retta interpolante. (c) e (d) fotografie in cui è possibile apprezzare rispettivamente la fase di massima e minima elongazione della goccia durante lo stick and slip su teflon.

dati relativi alle misure di scivolamento effettuate su superfici ricoperte da parafilm.

α	$Mol.$	v_{ss} (mm/s)	W_m (mm)	W_{s_r} (mm)	W_{s_f} (mm)	$\lambda_r; \lambda_f$
31°	0,2M	$0,117 \pm 0,005$	2,1	$2,1 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,2$	0,1 ; 0,1
32°	0,2M	$0,042 \pm 0,001$	2,1	$2,11 \pm 0,04$	$2,1 \pm 0,1$	0,1 ; 0,3
34°	0,2M	$0,0411 \pm 0,0002$	2,1	$2,10 \pm 0,07$	$2,09 \pm 0,06$	0,03 ; 0,1
35°	0,2M	$0,065 \pm 0,001$	2,1	$2,13 \pm 0,09$	$2,1 \pm 0,1$	0,3 ; 0,01
43,5°	0,3M	$0,051 \pm 0,001$	1,7	$1,7 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	0,2 ; 0,1

Tabella 4.3: In questo caso si è potuto stimare W_s sia sfruttando le misure effettuate sul fronte della goccia, sia sfruttando quelle sul retro.

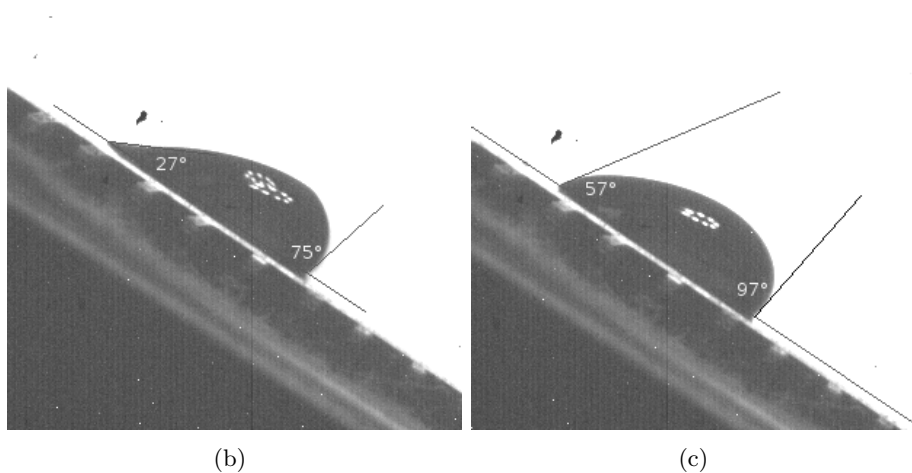
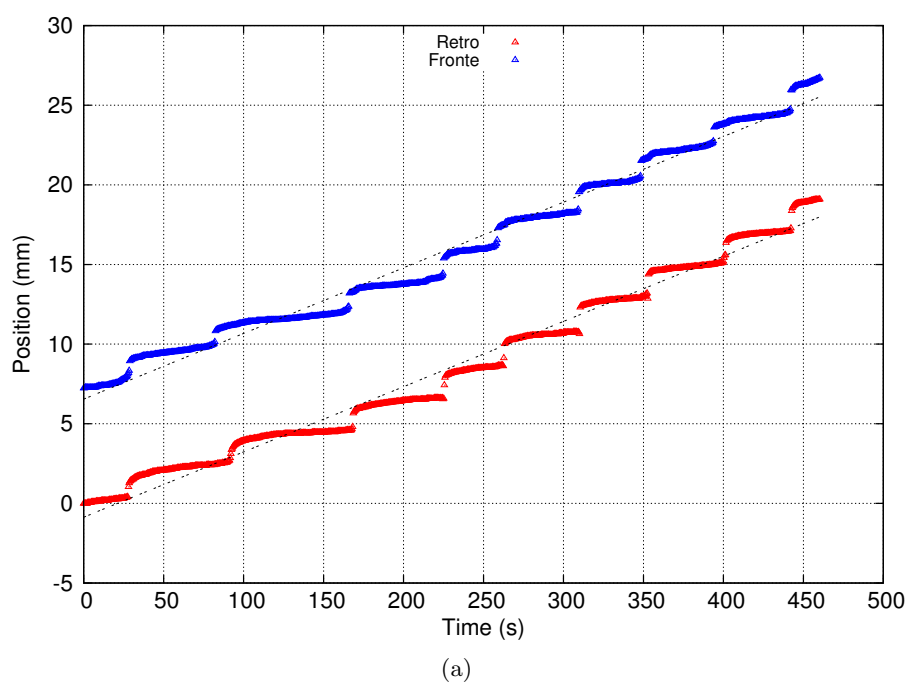


Figura 4.5: (a) grafico spazio-temporale del moto del fronte e del retro di una goccia di ferrofluido che scivola su una superficie ricoperta da parafilm ed inclinata di 34° . (b) e (c) fotogrammi in cui è possibile apprezzare rispettivamente la fase di massima e minima elongazione della goccia durante lo stick and slip su parafilm.

Paraffina. Il fenomeno di stick and slip su paraffina è risultato scarsamente riproducibile. Probabilmente ciò è legato alla difficoltà con la quale si è riusciti a produrre superfici coperte di uno strato di paraffina sufficientemen-

te sottile ed uniforme. Si riporta comunque in grafico l'unica misurazione dalla quale si sono potute trarre informazioni quantitative (vedi fig. 4.6). Come si può notare, il fenomeno ha luogo solo per il fronte della goccia. La velocità di stick-slip ricavata dal fit risulta di $8,22 \pm 0,04 \text{ mm/s}$ ed il passo del pettine è stimato essere di $1,6 \pm 0,3 \text{ mm}$, con una compatibilità di 0,2 rispetto alla misura diretta.

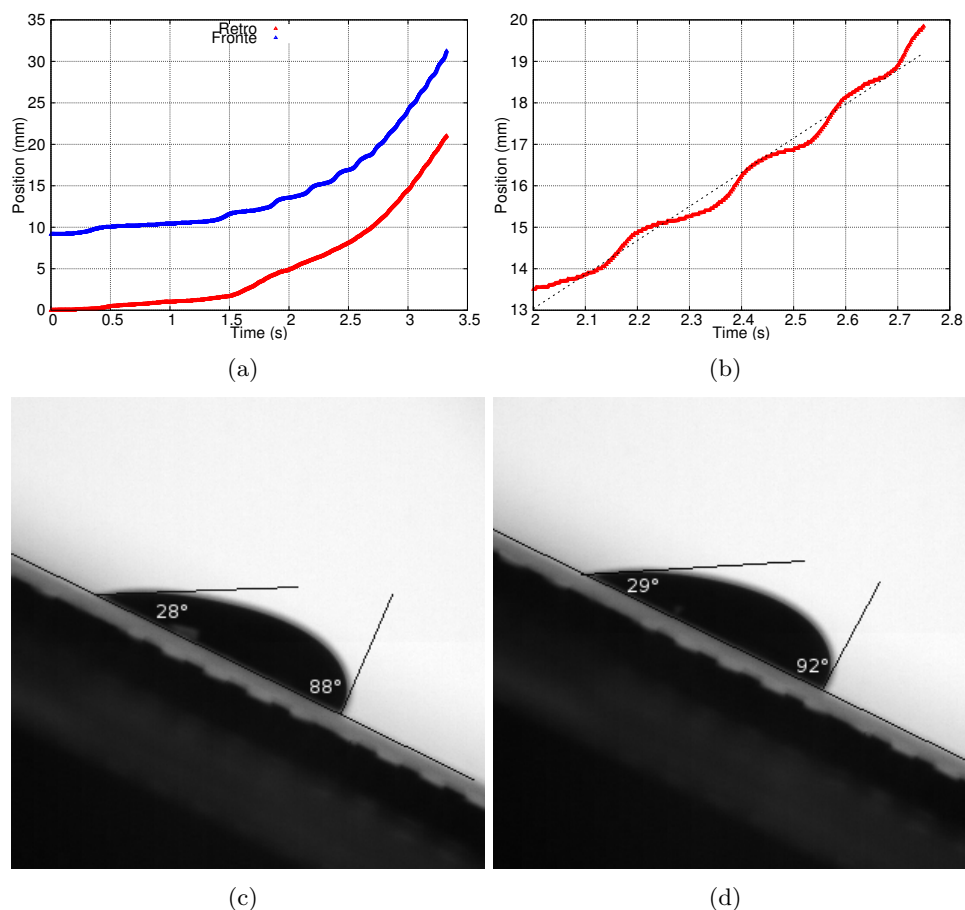


Figura 4.6: (a) Legge oraria del moto del fronte e del retro di una goccia di ferrofluido che scivola su paraffina a 25° con pettine di passo medio. (b) Zoom del grafico spazio-temporale di sinistra nell'intervallo $[2 \div 2,7] \text{ s}$ con retta interpolante. (c) e (d) fotogrammi in cui è possibile apprezzare rispettivamente la fase di massima e minima elongazione della goccia durante lo stick and slip su paraffina.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è cercato di riprodurre con i ferrofluidi la ricca fenomenologia che compete allo scivolamento di gocce su superfici omogenee e non omogenee.

Dapprima si è osservato in modo asistematico ed esplorativo il comportamento di gocce di ferrofluido, in diverse concentrazioni, sui vari tipi di superficie a disposizione ed in presenza di un campo magnetico esterno.

La stessa selezione dei magneti atti a produrre campi magnetici uniformi sulla superficie di scivolamento o, al contrario, ad alto gradiente spaziale è risultata non banale, così come l'individuazione delle diluizioni del ferrofluido più adatte agli scopi. A tal proposito si è notato come lo scivolamento accelerato dall'attrazione magnetica richiedesse concentrazioni relativamente elevate (1,5M e 3,0M), contrariamente allo stick and slip, apprezzabile solo a concentrazioni inferiori (0,2M - 0,4M).

In accordo a studi precedenti sul pearling prodotto da gocce d'acqua, si è riconosciuto tale fenomeno anche per gocce di ferrofluido soggette all'attrazione di un magnete permanente ad alto gradiente spaziale.

Si è infine mostrato come il moto stick-slip di gocce di ferrofluido da $80\mu L$ possa essere osservato su teflon, paraffina e parafilm, ma non sulla foglia di loto. Inoltre, si è notato come la velocità con cui il fenomeno si realizza sulle differenti superfici vari addirittura su tre ordini di grandezza. Ad esempio, il periodo caratteristico del moto di stick and slip di una goccia di ferrofluido che scivola su teflon è dell'ordine del centesimo di secondo, mentre quello relativo ad una goccia che scivola su parafilm supera i 50s.

Nonostante non possano considerarsi conclusive, le misure effettuate lasciano comunque intravedere una intima relazione tra la frequenza di stick-slip e l'isteresi dell'angolo di contatto della goccia, a sua volta dipendente dalla bagnabilità della superficie sulla quale è posta. Indagini future potrebbero quindi accertare ed eventualmente approfondire questo legame.

L'attività sperimentale appena descritta rappresenta il primo studio di magnetosliding effettuato presso il laboratorio del gruppo LaFSI; successive sperimentazioni nello stesso ambito potrebbero veder implementati i microcanali, nei quali far scorrere i ferrofluidi, e campi magnetici variabili nel tempo.

Bibliografia

- [1] C. P. Bean and J. D. Livingston, *Superparamagnetism*, Journal of Applied Physics 30, S120, 1959.
- [2] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, *Magnetic Liquids*, Pergamon Press Plc., 1988, vol. 12, pag. 76.
- [3] P. G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Querè, *Capillarity and Wetting Phenomena*, Springer, 2004.
- [4] Silvia Varagnolo, *Study and control of drop motion on inclined surfaces*, Tesi di Dottorato, Università degli studi di Padova, 2016.
- [5] H. Kim, H. J. Lee, B. H. Kang. *Sliding of liquid drops down an inclined solid surface*, Journal of Colloid and Interface Science 247, pag. 372–380, 2002.
- [6] T. Podgorski, J. M. Flesselles, and L. Limat, *Corners, Cusps, and Pearls in Running Drops*, Physical Review Letters, Vol. 87 n. 3, 2001.
- [7] S. Varagnolo, D. Ferraro, P. Fantinel, M. Pierno, G. Mistura, G. Amati, L. Biferale, and M. Sbragaglia, *Stick-Slip Sliding of Water Drops on Chemically Heterogeneous Surfaces*, Physical Review Letters, 2013.
- [8] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, *Magnetic Colloidal Properties of Ionic Ferrofluids*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1986, vol. 62, pag. 36.
- [9] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, 1985.
- [10] C. Rigoni, M. Pierno, G. Mistura, D. Talbot, R. Massart, J. C. Bacri, and A. Abou-Hassan, *Static magnetowetting of ferrofluid drops*, Langmuir, 2016.
- [11] K. Piroird, B. D. Texier, C. Clanet, and D. Quéré, *Reshaping and capturing Leidenfrost drops with a magnet*, Physics of Fluids, 2013.

- [12] Carlo Rigoni, *Studio delle proprietà di wetting di ferrofluidi*, Tesi Magistrale, Università degli Studi di Padova, 2015.
- [13] 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.