

Universitatea Politehnica din București

Ferofluide

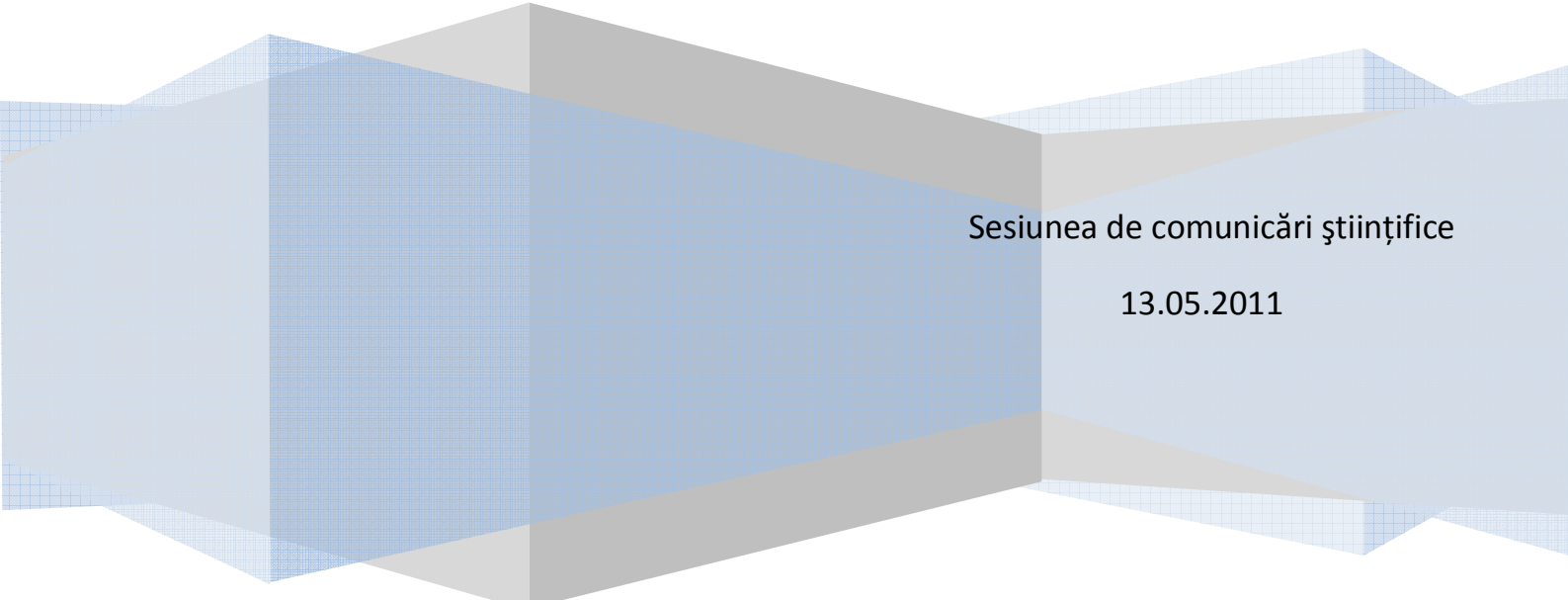
Irena Horobeț

Ana Talpos

Coordonator: As. dr. ing. Lucian Petrescu

Sesiunea de comunicări științifice

13.05.2011



Cuprins

1. Introducere

1.1. Definiție

1.2. Primul ferrofluid

2. Caracteristici

2.1. Reprezentare și tipuri

2.2. Procese de aglomerare

3. Metode de preparare a ferrofluidelor

3.1. Metoda electrodepunerii

3.2. Metoda precipitării chimice

3.3. Metoda noastră

4. Aplicații

4.1. Micro-mașinării mecanice

4.2. Ferrofluide în lentile

4.3. Valvă/pompă pentru dispozitive policarbonate microfluidice

1. Introducere

1.1. Definiție

Ferofluidelor, cunoscute și sub denumirea de fluide magnetice sau nanofluide magnetice, reprezintă o categorie specială de nanomateriale ce prezintă simultan atât proprietățile unui lichid uzual cât și proprietăți magnetice. Acestea sunt fluide formate din particule coloidale feromagnetice, ferimagnetice sau paramagnetice suspendate într-un lichid purtător. Numărul particulelor este foarte mare, aproximativ 10^{23} particule pe metru cub.

1.2. Primul ferofluid

Ferofluidelor au fost descoperite în anul 1960 la Centrul de Cercetare NASA, unde cercetătorii erau interesați de metode pentru controlul lichidelor în spațiu, mai exact pentru realizarea unui sistem de curgere controlată a combustibililor fluizi în condiții de imponderabilitate. Avantajul ferofluidelor a fost imediat evident: ele pot fi controlate prin aplicarea unui câmp magnetic și variind acest câmp fluidele sunt forțate să curgă.

Cercetătorii au pregătit ferofluide care conțineau mici particule de metale feromagnetice (cobalt și fier) precum și compuși magnetici ca $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 < x < 1$) - . Dar în cel mai mult au fost folosite ferofluidelor ce au în compoziție mici particule de magnetită - Fe_3O_4 .

2. Caracteristici

2.1. Reprezentare și tipuri

Având în vedere componenta de bază a lichidelor magnetice, nanoparticulele magnetice, acestea se încadrează într-o categorie largă a nanoparticulelor inteligente, respectiv în domeniul de vârf al nanoștiințelor, nanotehnologiilor. O reprezentare schematică a unui ferofluid pe trei scări de lungime specifice este dată în Fig 1.

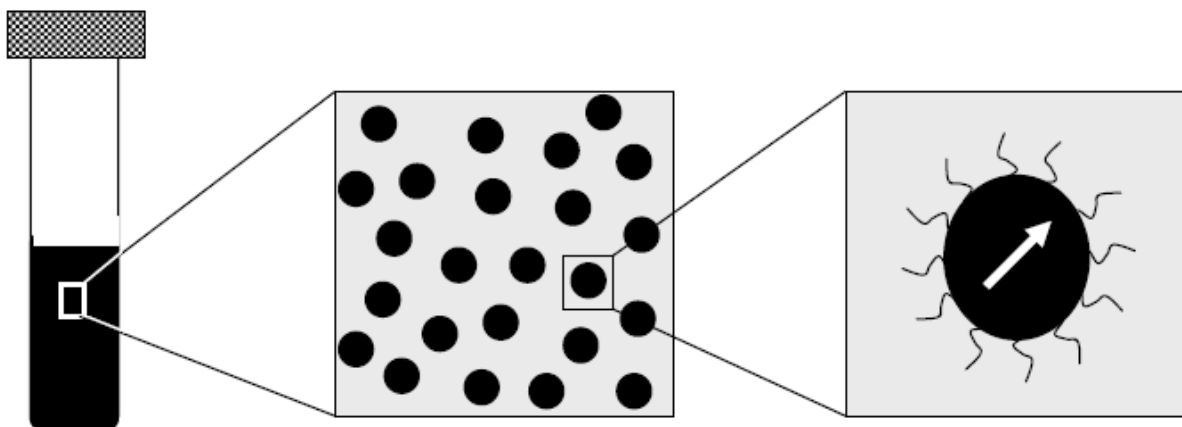


Fig. 2 – Reprezentarea unui ferofluid

La scară microscopică (stânga), ferrofluidul se aseamănă cu un lichid obișnuit. La scara dimensiunilor coloidale (mijloc), lichidul magnetic este format din mici particule solide dispersate într-un solvent. Fiecare particulă este formată dintr-un miez din material cu proprietăți magnetice având suprafața acoperită cu lanțuri polimerice (dreapta).

Principalele tipuri de materiale care întrunesc proprietăți atât magnetice, cât și de fluid – nanofluidelor magnetizabile inteligente – sunt următoarele:

- Lichidele magnetice (ferofluidice sau fluide magnetice);
- Emulsiile magnetizabile;
- Lichide magnetice (ferofluidice) “inverse”;
- Lichide magnetice polimerizabile.

Lichidele magnetice au următoarele componente: particule magnetice (PM) feri- sau feromagnetice, (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 , Co, Fe ș.a.), lichid de bază (LB) și unul sau mai mulți stabilizanți (S). În principiu lichidul de bază poate fi orice lichid, inclusiv metalic.

Emulsiile magnetizabile se realizează prin dispersia ultrafină a unui lichid magnetic într-un lichid nemagnetic, nemiscibil.

Lichidele magnetice inverse sau compozitele magnetofluidice se obțin prin dispersarea unor particule solide nemagnetice de dimensiuni micrometrice, electroizolante sau electroconductoare, într-un lichid magnetic, considerat ca lichid de bază cvasiomogen, magnetizabil.

Lichidele magnetice polimerizabile au ca mediu de bază o substanță organică, inițial în fază lichidă (monomer). Prin polimerizare se obțin monopolimeri magnetizabili. Dacă în faza lichidă se adaugă și se dispersează incluziuni nemagnetice – microsferă sau microfibră – se obțin nano/microcompozite magnetizabile

2.2. Procese de aglomerare

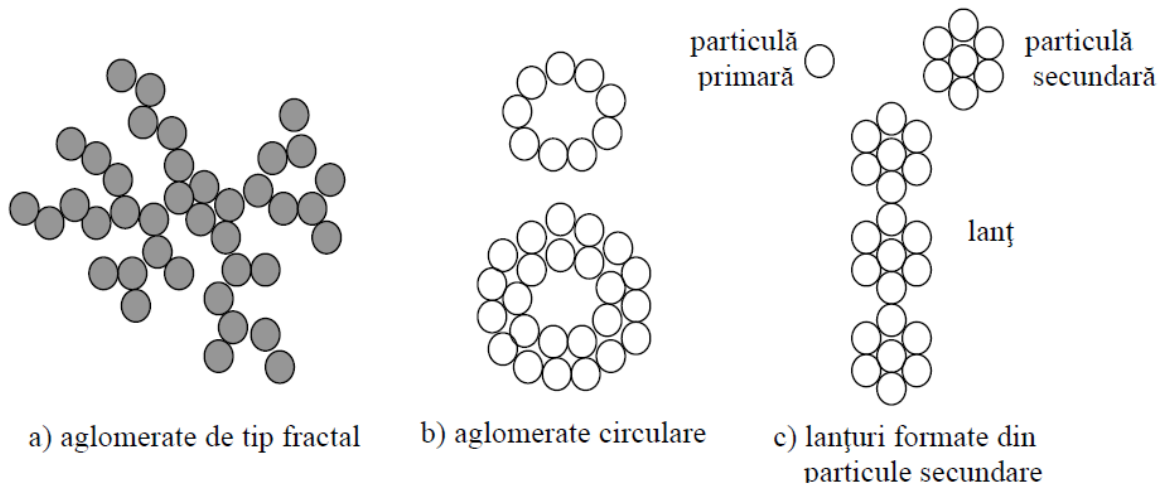
Neglijarea interacțiunilor dintre particule este o aproximare bună în cazul lichidelor cu stabilizare foarte bună și cu concentrație mică de particule. Altfel interacțiunea dintre particule trebuie luată în considerare și poate duce la formarea de aglomerate.

Există 3 tipuri de aglomerate:

Aglomerate de tip lanț – care apar la aplicarea unui câmp magnetic, sau chiar în absența câmpului magnetic în cazul concentrațiilor mari.

Aglomerate de tip picătură sau circulare – Particulele mari din ferofluide vor constitui centre de nucleație pentru “picături” (fază concentrată de lichid magnetic), prin care se induce separarea fazelor într-una de concentrație ridicată și alta diluată. Forma agregatelor este sferică în absența câmpului magnetic și alungită în prezența acestuia. Cauzele care pot duce la acest fenomen sunt scăderea temperaturii, intensificarea câmpului magnetic sau creșterea concentrației de particule, apariția aglomeratelor datorându-se interacțiunilor dipol-dipol.

Agregate de tip fractal – evidențiate recent prin simulare numerică – acestea apar în cazul ferofluidelor stabilizate steric dacă surfactantul utilizat nu este compatibil cu lichidul de bază, și în cazul ferofluidelor stabilizate electrostatic dacă bariera de repulsie electrostatică este prea joasă.



3. Metode de preparare a ferofluidelor

Există mai multe metode de obținere a ferofluidelor:

- metoda mecanică de dispersie.
- metoda electrocondensării
- metoda electrodepunerii
- metoda descompunerii termice
- metoda precipitării chimice

Dintre acestea prima metodă este cea mai puțin eficientă, iar ultima este cea mai simplă.

3.1. Metoda electrodepunerii

Este folosită pentru a se obține lichide magnetice cu mediul de dispersie, mercurul. Într-un vas de sticlă se introduce un amestec de Sulfat de Fe și Sulfat de Ni și o cantitate oarecare de apă. De asemenea se mai introduce și o cantitate suficientă de Hg, care joacă rolul electrodului negativ (catod) în timpul dispersiei, iar un alt electrod sub formă de disc ce nu se află în contact cu mercurul, joacă rol de electrod pozitiv (anod). Este necesar ca pH-ul electrolitului să fie menținut la valoare constantă de 9,3-9,5.

La trecerea curentului electric are loc procesul de electroliză care formează particule fine de Fe-Ni la electrodul negativ (Hg). Dimensiunile particulelor formate sunt dependente de valoarea și stabilitatea curentului de alimentare.

După un timp suficient de mare, se obțin particule magnetice Fe-Ni într-o concentrație suficientă pentru ca lichidul magnetic pe baza de Hg să răspundă la acțiunea unui câmp magnetic.

3.2. Metoda precipitării chimice

În vase de sticlă cu capacitatea de cel puțin 1 l se prepară soluțiile: 10,8 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 300 ml apă distilată și 5,6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ în 300 ml apă distilată, se amestecă și se agită puternic, după care se adaugă o soluție de 10g NaOH în 100 ml apă. Se obține un precipitat negru brun care se decantează. Se procedează la o spălare repetată cu apă până când pH-ul soluției devine neutru (pH=7). Se face apoi o peptizare cu HCl (0,1 N) după care se spală din nou. Se face o spălare cu acetonă sau alcool până la îndepărtarea apei. Se obțin 4,5 g de pulbere de magnetită.

Se amestecă pulberea cu o cantitate oarecare de toluen și 2 ml acid oleic, încălzindu-se până la 90-100°C, timp în care se evaporă toluenul, obținându-se o pastă care se dispersează în proporția dorită într-un lichid purtător (de exemplu, petrol lampant). Pentru omogenizare, se agită puternic sau se introduce într-o moară cu bile timp de 20-40 ore. Caracteristicile magnetice ale lichidului depind de proporția dintre amestecul pulbere-acid oleic și mediul de dispersie.

3.3. Metoda noastră

Metoda pe care am folosit-o noi pentru a încerca să obținem un ferrofluid nu se încadrează în cele prezentate mai sus. Este mult mai simplă și nu necesită materiale, substanțe sau echipamente greu accesibile, motiv pentru care nici nu se prezintă la fel de spectaculos fluidul rezultat ca celelalte.

Materialele folosite au fost: Developer (cu un conținut ridicat de magnetită), ulei obișnuit, de floarea soarelui, un pahar Berzelius, o baghetă de sticlă și magneți pentru evidențierea acțiunii câmpului magnetic asupra ferrofluidului.







4. Aplicații

În ciuda faptului că dispunerea țepilor de la suprafața ferrofluidului este spectaculoasă, această proprietate nu este folositoare în sine. Cu toate acestea, ferrofluidele se găsesc într-o mare varietate de aplicații, inclusiv în simeringuri. Ferrofluidul se comportă asemenea unui inel de lichid la intrarea arborelui rotativ într-o cameră depresurizată. El este ținut în loc de magneți permanenți și realizează o închidere etanșă, eliminând majoritatea frecării produse într-un sigiliu mecanic tradițional. Aceste dispozitive se întâlnesc în generatoare anodice de raze X și în camere vidate folosite în industria

semiconductoarelor. Aceste sigilii din ferrofluide sunt folosite pentru hard-disk-urile de mare viteză ale calculatoarelor pentru a elimina particulele nocive de praf sau alte impurități ce pot determina ca dispozitivele care citesc datele să se prăbușească peste discuri.

O altă aplicație a ferrofluidelor o reprezintă îmbunătățirea performanței în boxe. Într-o boxă, energia electrică este transmisă printr-o bobină localizată în centrul unui magnet permanent circular. Câmpul magnetic indus de energia electrică cauzează vibrația bobinei și astfel produce sunet și căldură. Prin imersarea bobinei într-un ferrofluid, care este menținut într-o poziție fixă de magnetii circulari permanenți, rezonanțele nedorite sunt atenuate și de asemenea se asigură un mecanism care disipă căldura provenită din excesul de energie produs de bobină. Acești doi factori combinați conduc la o calitate a sunetului net îmbunătățită.

4.1. Micro-mașinării mecanice

Cercetătorii chinezi au realizat arcuri și turbine microscopice prin iradierea luminoasă a ferrofluidelor. Se așteaptă ca noile forme descoperite să prezinte baza unor noi descoperiri în viitor, de la sistemele de distribuție ale medicamentelor la electronice complexe.

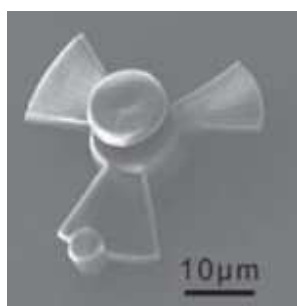


Fig. 1 Imaginea unei microturbine

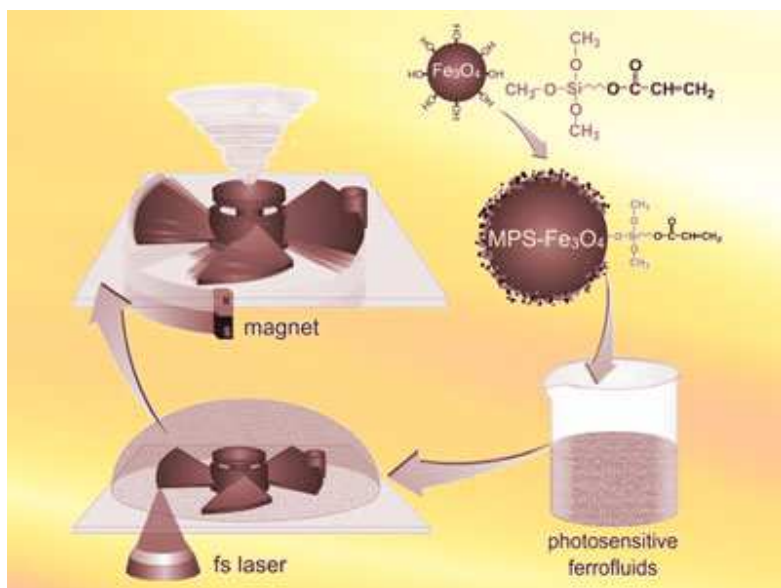
Crearea unei asemenea micro-mașinării a fost întreprinsă în trecut prin tehnica întinderii siliconului, o metodă similară celei folosite pentru obținerea chip-urilor calculatoarelor. Însă comandarea de la distanță a micro-mașinăriilor din silicon este dificilă, limitându-le astfel domeniul de utilizare. Din moment ce aceste noi forme au la bază fier polimerizat, ele pot fi rotite sau mutate prin intermediul acțiunii câmpurilor magnetice externe.

‘Revelația majoră a sosit în momentul în care am preparat chimic un ferrofluid stabil, omogen și

transparent care se polimeriza sub acțiunea luminii’ spune Hong-Bo Sun, conducătorul echipei de cercetători de la Universitatea Jilin din Changchun, China.

Pentru a realiza aceasta, echipa lui Sun a grefat un polimer numit 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate (MPS) pe o suprafață populată cu nanoparticule de oxid de fier (Fe_3O_4), înainte de a le folosi ca suspensie într-o combinație de solvenți pentru a crea un ferrofluid.

Echipa a trasat apoi figuri în lichid



folosind un laser de mare precizie, eliminând după aceasta restul de fluid pentru obținerea produselor finite. Spre deosebire de aspectul rigid sau solid al componentelor din silicon, aceste forme aveau mai degrabă textura cauciucului și a gelului.

La dimensiuni de ordinul sutimilor de milimetru, echipa a descoperit o turbină asemănătoare unui ventilator și un arc – deși sunt încrezători că se pot obține dispozitive mai complexe folosind aceeași metodă.

‘Ne aflăm în curs de cercetare a domeniilor de utilizare ale acestor forme. De exemplu, o microturbină prezintă un important potențial pentru amestecarea microfluidelor, iar un microdispozitiv comandat de la distanță ar fi extrem de folositor în distribuția de medicamente’.

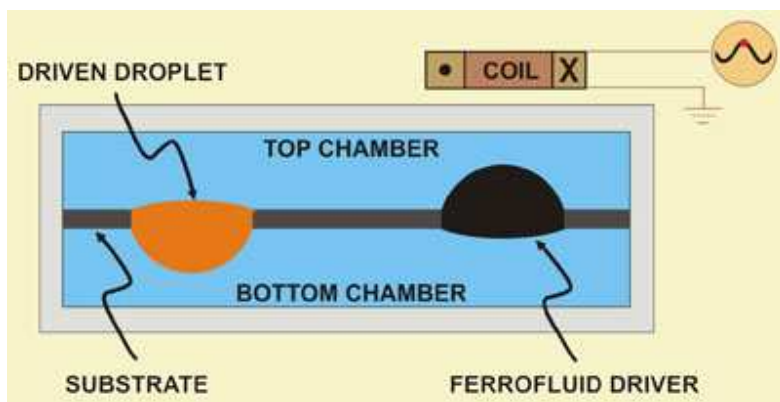
Gary Friedman, care a proiectat sisteme microelectromecanice similare la Universitatea Drexel din Philadelphia, SUA, este impresionat de rezultatele acestui proiect de cercetare.

‘Această metodă de a crea forme folosind lumina este unică și poate reprezenta un pas important în producerea unor alte dispozitive interesante’, a declarat el. ‘Una din posibilități este o mașinărie care s-ar putea deplasa prin corpul uman, reușind să ajungă în locuri altfel greu de accesat, folosind câmpuri magnetice externe ca mecanism de ghidaj’, a adăugat Friedman.

Yadong Yin, expert în materiale nanostructurate la Universitatea California din Riverside este de acord. ‘Această lucrare se dovedește a fi o metodă foarte utilă de fabricare a microstructurilor magnetice, a căror mișcare poate fi manipulată prin intermediul câmpurilor magnetice externe. Procesul poate fi condus eficient fără a fi nevoie de condiții stringente, el pretându-se astfel unui număr mare de aplicații practice.’

4.2. Ferrofluide în lentile

Cercetătorii americani au folosit ferrofluidele pe post de pistoane lichide ce contribuie la obținerea unor lentile lichide ajustabile ce prezintă interfețe aproape perfect sferice pentru aplicații precum refractorul optometric al unui optometrist. Un refractor optometric măsoară felul în care lumina este focalizată în ochi și este folosit pentru a stabili rețetele pentru ochelari și lentile de contact.



Picăturile de ferrofluide pot fi manipulate de un câmp magnetic, având utilizări în domenii ce presupun control precis al mișcărilor, cum ar fi cel al opticii, al modului de administrare al medicamentelor și cel al dispozitivelor electronice.

Amir Hirsă și colegii săi de la Institutul Politehnic Rensselaer din Troy, New York, au creat un asemenea dispozitiv

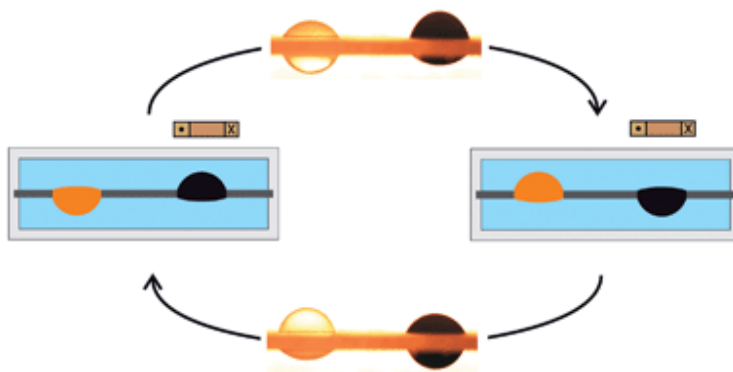
prin umplerea a trei găuri dintr-un total de patru ale unui substrat cu ferrofluid; tensiunea superficială a

ferofluidului permite picăturilor să se deplaseze din oricare parte a substratului. Ele au umplut a patra gaură cu 1-metilnaftalenă, un compus folosit ca lentilă lichidă. Ei au izolat sistemul și l-au umplut cu apă, creând astfel două camere, având drept separator substratul respectiv, ferofluidul și 1-metilnaftalena fiind singurele conexiuni dintre ele.

La aplicarea unui câmp magnetic acestui dispozitiv, ferofluidul s-a deplasat mai departe într-una din camere, împingând lentila lichidă din 1-metilnaftalenă și schimbându-i curbura. După aceasta capilaritatea – fenomenul prin care lichidul se ridică spontan în tub datorită unei atracții moleculare neechilibrate la limita dintre lichid și tub – are rolul de a aduce sistemul la situația inițială, acționând ca întrerupător lichid. Lichidul se deplasează continuu asemenea unui piston și, prin controlarea mișcării ferofluidului, curbura lentilei lichide din 1-metilnaftalenă poate fi ajustată în funcție de necesități.

‘Folosind aceleași elemente de bază, se pot crea diferite dispozitive, de la lentile ce se adaptează ușor la pompe și metode de control ale transferului de căldură’, a declarat Hirsă care a fost inspirat ‘să descopere metode naturale de deplasare a unui sistem folosind tensiunea superficială’.

Nicole Pamme, expert în microfluide la Universitatea Hull din Marea Britanie a considerat că acest experiment reprezintă o contribuție interesantă în domeniu și a fost în special intrigat de abilitatea de a controla sistemul de la distanță. ‘Fără a deplasa componentele din interiorul dispozitivului, lentila poate fi controlată suficient de precis doar prin mișcarea altui obiect într-o poziție diferită’ a declarat aceasta.



Hirsă și-a propus să optimizeze sistemul și să adapteze această tehnologie și altor materiale pentru a lărgi domeniul de utilizare.

4.3. Valvă/pompă pentru dispozitive policarbonat microfluidice

Pompele și valvele constituie elemente constructive esențiale ale majorității dispozitivelor microfluidice, determinând un control mai bun al acestora. Helen Schwerdt de la Universitatea Johns Hopkins a creat o pompă/valvă dintr-o combinație de ferofluid și parafină, pe care a numit-o ‘fero-țeară’, acționată de forța magnetică. Ferofluidul a fost utilizat sub formă de replete imiscibile, ce au reușit să separe și să pompeze eșantioane bazate pe apă într-un canal policarbonat, modificat pentru a evidenția proprietățile hidrofilice, fără a lăsa în urmă un film vizibil. Deși majoritatea experimentelor au presupus doar utilizarea ferofluidului, topirea fero-țearii îi permite acestuia să acționeze ca pompă de fluide ce poate fi ușor manipulată prin intermediul unui magnet extern. Aceeași procedură permite fero-țearii să opereze ca valvă, direcționând fluidul de-a lungul unei ramificații a canalului principal.

Ferofluidul poate acționa în sine ca pompă dar ideală este crearea unui tren de fluide separate de replete imiscibile, conduse printr-un magnet.

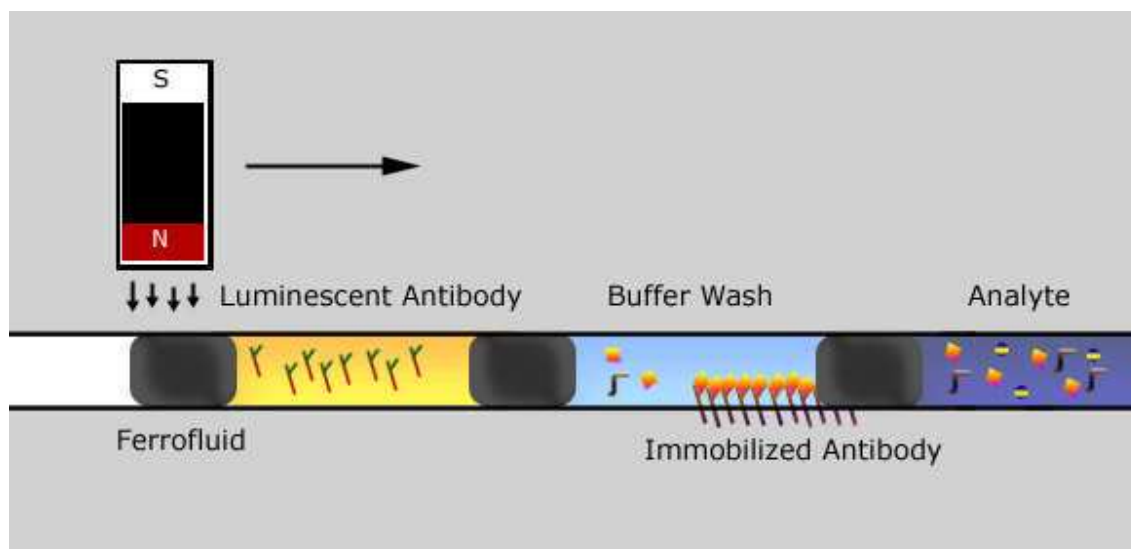


Fig. 2 Prototipul trenului fluid

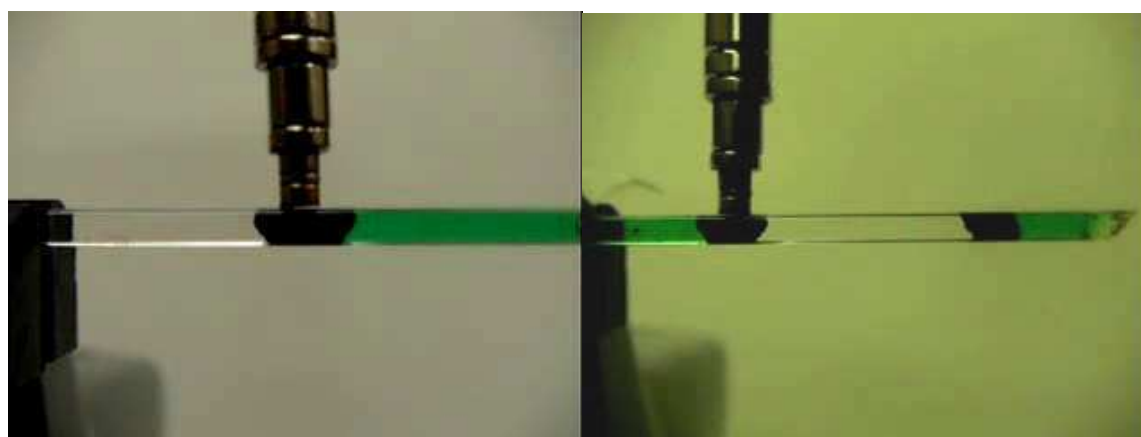


Fig. 3 Reglete de fluid propagate de un magnet, separând lichide acvifere colorate

Trenul fluid operează ca un dispozitiv de teacție a proteinelor utilizând tehnologia chemiiluminescentei. Această tehnologie este nu numai eficientă din punct de vedere al costului, ci prezintă și numeroase avantaje pentru dispozitivele microfluidice deoarece prezintă un nivel înalt de sensibilitate, nu generează deșuri biologice, iar lumina produsă de reacția chimică persistă o durată substanțială. Un asemenea dispozitiv poate fi folosit pentru detectarea unei anumite proteine ce poate sugera prezența cancerului. În primul rând, un reglet dintr-o soluție apoasă cu rolul de amortizare curge prin secțiune, conținând anticorpii imobilizați sau o membrană a anticorpilor, direcționată către proteina țintă. Al doilea reglet conține mostra, posibil un fluid din corp, care este investigată. În timp ce mostra curge de-a lungul secțiunii anticorpilor, moleculele proteinei țintă corespundente formează legături cu acești anticorpi dacă sunt prezenți. Pentru a curăța moleculele ce au rămas neatașate de anticorpii imobili, un alt amortizor curge prin regiunea respectivă. În continuare, anticorpii orientați înspre proteina țintă formează legături cu elementele disponibile ale acesteia, proces urmat de un alt amortizor. În cele din urmă, un reglet ce conține agenți de detecție chemiiluminescentă aflat la sfârșitul

trenului activează anticorpii marcați, determinându-l să emită lumină. Folosind o cameră potrivită pentru detectarea semnalelor luminoase de foarte joasă intensitate, lumina emisă de reacția chemiiluminescentă poate fi surprinsă. Dacă nu este emisă lumină, atunci proteina țintă nu există în mostră, și testul va oferi un rezultat negativ. Inițial, procedura chemiiluminescentă a fost testată pe o mică bucată din membrană în afara dispozitivului microfluidic. Pentru a testa dacă ferofluidul a avut un efect negativ asupra sistemului biologic imobilizat, pe membrană a fost aplicată o mică cantitate din acesta, ce a fost îndepărtată după câteva minute. Chiar și după aplicarea ferofluidului, lumina provenind de la membrană a fost detectată (această membrană a fost în prealabil preparată și se cunoștea faptul că ea conține proteine țintă și anticorpii corespondenți). Fotografiiile au fost făcute la diferite perioade de expunere ce au urmat aplicării agenților de detecție, după cum se poate observa mai jos.

