UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

Investigação da influência do tamanho de partícula na termodifusão de colóides magnéticos positivamente carregados

André Luiz Sehnem

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Banca examinadora:
Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto, (Orientador) USP;
Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold, UFSC;
Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo, USP.

São Paulo
2014

-
-
-

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Sehnem, André Luiz

Investigação da influência do tamanho de partícula na termodifusão de colóides magnéticos positivamente carregados. São Paulo, 2014.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física – Depto. de Física Experimental

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Colóides; 2. Óptica não Linear;
3. Nanopartículas; 4. Termodifusão; 5. Efeito Soret.

USP/IF/SBI-015/2014

Dedico este trabalho à memória de minha mãe.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto pela oportunidade oferecida de realizar este trabalho e sua disposição para orientação.

À Lucimara Domingues de Oliveira, cuja importância na minha vida não é mensurável.

Aos professores do Grupo de Fluidos Complexos da UnB: Prof. Dr. Francisco A. Tourinho, Prof. Dr. Jérome Depeyrot, Profª Drª Renata Aquino e Prof. Dr. Alex. F. C. Campos, pelo fornecimento das amostras e colaboração no trabalho.

Aos professores do Grupo de Fluidos Complexos: Prof. Dr. Cristiano L. P. Oliveira, Profª Drª Elisabeth A. Oliveira e Profª Drª Suhaila S. Maluf.

Aos amigos do Grupo de Fluidos Complexos: Eduardo, Celso, Cássio, Alex, Luiz, Renata, Rafael, Eraldo, Pedro, Bárbara, pela ajuda, conversas e discussões.

Aos funcionários do Grupo: Daniel, Odair, Dennys, Fernando, Arnaldo, Társis, Igino, Juliana, Ellen, pela disposição em ajudar.

Aos funcionários do IFUSP e da CPG, por sempre me atenderem e tirar as dúvidas referentes aos meus pedidos.

A todo o Grupo do Prof. Ivan H. Bechtold na UFSC, pela amizade dos anos de iniciação científica.

Aos meus amigos de moradia estudantil da UFSC: Graciano Piacentini, Marcos Bezerra, Arlindo Rodrigues.

Às agências financiadoras, Cnpq e CAPES.

Enfim, a todos que colaboraram com a realização deste trabalho.

Conteúdo

1. Estrutura Coloidal e Termodifusão em Fluidos Complexos 1

1.1 Descrição do Sistema Coloidal e Colóides Magnéticos 2

1.2 Termodifusão 7

1.2.1 Definição 7

1.2.2 Sistemas estudados experimentalmente 9

1.2.3 Termodifusão de nanopartículas em líquidos e ferrofluidos 11

1.2.4 Descrições teóricas para colóides eletrostaticamente carregados. 13

1.2.5 Termodifusão dos íons em solução de nanopartículas. 15

1.2.6 Interface partícula/líquido de transporte e a influência das grandezas físicas: temperatura, concentração e tamanho de partícula. 17

1.3 Objetivos deste trabalho 21

2. O Modelo de Lente Térmica Generalizado e a Técnica de Varredura-Z 24

2.1 O modelo de lente térmica 25

2.2 Lente de matéria 30

2.3 A lente de origem eletrônica 33

2.4 Mudança de intensidade no centro do feixe 34

2.5 Obtendo T_N na Varredura-Z 36

2.6 Limitações de uso dos modelos de lentes 39

3. Procedimentos Experimentais 41

3.1 Amostras 42

3.2 Medidas de α e $\partial n/\partial \Phi$. 43

3.3 Procedimento Experimental para a técnica de Varredura-Z 44

3.4 Medidas de carga superficial 47

4. Resultados 49

4.1 Carga superficial das nanopartículas 50

4.2 Medidas de $\partial n/\partial \Phi$ 53

4.3 Experimentos de Varredura-Z 55

4.3.1 Escala de tempos de milisegundos 55

4.3.2 Escala de tempo de segundos 58

4.4 Coeficiente Soret em função do tamanho de partículas 61

4.5 Obtenção experimental de D_T 63

4.6 Coeficiente Soret em função da concentração de íons 65

4.7 Comparação com a teoria 69

5 Conclusões 72

Referências 75

APÊNDICE 81

Lista de Figuras

Figura 1.1: Ilustração da distribuição de íons e de potencial eletrostático em torno da superfície de uma partícula positivamente carregada. 4

Figura 1.2: Potencial DLVO resultante da interação atrativa de van der Waals (U_{vdw}) e repulsiva eletrostática (U_e). 6

Figura 1.3: Ilustração dos fenômenos que geram a migração de nanopartículas em um gradiente de temperatura; próximo à partícula, ocorre fluidez hidrostática que dirige a partícula para o frio; já a migração de íons gera um campo termoelétrico, que pode causar migração no sentido contrário. 17

Figura 2.1: Aumento de temperatura gerado na amostra devido à absorção de uma fonte de luz *laser* de perfil de intensidade gaussiano em r = 0. Linha contínua representa a Equação (2.4) e a linha tracejada a Equação (2.5). 29

Figura 2.2: Perfil do gradiente de temperatura para tempos de 40 milisegundos e 20 segundos, mostrando que a lente térmica praticamente satura em t = 40 ms. 32

Figura 2.3: Esquema simplificado para Varredura-Z 35

Figura 2.4: Ilustração dos pulsos de luz enviados à amostra em três regiões diferentes do eixo z. O início dos pulsos corresponde a $t \rightarrow 0$ e o fim dos pulsos à saturação da térmica (se Δt_{pulso} = 40 ms) ou à saturação da lente de matéria (se Δt_{pulso} = 20 s). 37

Figura 2.5: Gráficos de $T_N(z)$ obtidos a partir da equação (2.21) mostrando o comportamento da curva vale-pico (lente convergente) e pico-vale (lente divergente). 38

Figura 3.1: Esquema detalhado do aparato experimental utilizado para o experimento de Varredura-Z. 46

Figura 4.1: Gráficos de pH e condutividade em função do volume de solução titulante obtidos para a amostra FF5. 51

Figura 4.2: Análise das partes lineares da curva de condutimetria para obtenção dos pontos de equivalência. 52

Figura 4.3: Densidade de carga superficial em função do pH da amostra para temperaturas de T = 23 °C (quadrados) e T = 30 °C. Os valores foram normalizados para o máximo valor alcançado na temperatura ambiente, para facilitar a visualização da diferença com relação à temperatura máxima alcançada na Varredura-Z. 53

Figura 4.4: Dados obtidos para o índice refração em função da concentração de nanopartículas, fornecendo o coeficiente $\partial n/\partial c$ para λ = 589 nm. 54

Figura 4.5: Evolução temporal para o experimento de lente térmica mostrando a normalização MLTG para obter o sinal de lente eletrônica (T^{el}) $T_N(z) = I(z, t \rightarrow 0) / I(z >> z_0, t \rightarrow 0)$. Sub-índices v e p são relativos aos valores de T_N para o vale e pico, repectivamente. Inset: normalização pela equação $T_N(t) = I(z, t)/I(z, t \rightarrow 0)$ para obtenção da amplitude de transmitância de lente térmica ($T^{tér}$)..... 55

Figura 4.6: Curva de Varredura-Z obtida com a normalização MLTG para $\Delta t = 25$ ms ($T_N(z) = I(z, t = 25 \text{ ms}) / I(z >> z_0, t)$. Ajuste teórico com a equação (2.20) não representa os dados experimentais devido à assimetria pico – vale. 56

Figura 4.7: Separação do sinal das lentes eletrônica e térmica contidos em curvas de evolução temporal como aquelas mostradas na Figura 4.5 e respectivos ajuste teóricos com as equações (2.21) e (2.22). 57

Figura 4.8: Evolução temporal da lente de matéria na amostra FF4. $T_N(t)$ é definidido a partir da equação $T_N = I(z, t)/I(z, t \sim 40 \text{ ms})$..... 59

Figura 4.9: Curva de transmitância normalizada em função da posição *z* da amostra. As barras de erros são calculadas a partir da propagação de erros na divisão de duas grandezas com incertezas associadas, e considerando o desvio padrão da média de 5 medidas. 59

Figura 4.10: Curvas de $T_N(z)$ para as amostras FF1 e FF4, com diferentes tamanhos médios de nanopartículas, e seus respectivos ajustes teóricos da equação (2.24)..... 61

Figura 4.11: Coeficiente Soret em função do tamanho médio das nanopartículas de ferrofluido. O ajuste linear é feito apenas para indicar a dependência sugerida pelos dados, sem base em previsão teórica. 62

Figura 4.12: $\langle D \rangle$ em função da posição *z* e ajuste para obter D_M..... 64

Figura 4.13: (a) Coeficiente de difusão térmica D_T e (b) coeficiente de difusão de massa D_M em função do tamanho de partícula d_0. 64

Figura 4.14: Os pontos x_I e x_{II} possuem diferentes coeficientes de difusão de massa, gerando uma componente à velocidade de migração. 65

Figura 4.15: Curvas de transmitância normalizada em função da posição z para a amostra FF1 em dois valores de pHs, e seus respectivos ajustes pela equação (2.24) indicando a mudança de intensidade vale – pico devido ao aumento de íons na solução. 66

Figura 4.16: Coeficiente Soret para diferentes concentrações de íons em amostras de FF1. .. 67

Figura 4.17: Coeficiente Soret S_T em função do comprimento de Debye-Hückel λ_{DH} para a amostra FF1. Os ajustes representam o modelo de Würger (linha tracejada) e o modelo de Dhont (linha contínua). 70

Resumo

Esta dissertação apresenta um estudo experimental sobre o transporte de massa de nanopartículas magnéticas induzido por um gradiente de temperatura, denominado termodifusão. A técnica de Varredura-Z é utilizada para gerar o aumento de temperatura na região irradiada pelo *laser* Gaussiano e formar o gradiente de temperatura. A sequente migração de nanopartículas é caracterizada pelo gradiente de concentração gerado no estado estacionário do fluxo de partículas, definindo o coeficiente Soret S_T.

O objetivo deste trabalho é verificar a variação de S_T com o tamanho médio d_0 das nanopartículas de ferrofluidos eletrostaticamente carregados em solução ácida. A dependência de S_T com d_0 surge do coeficiente de difusão de massa, explicando a dependência linear encontrada experimentalmente. Nestes materiais, a migração de nanopartículas ocorre para a região quente da amostra. Mostramos que este comportamento ocorre pela diminuição da carga superficial da nanopartícula na parte mais quente da amostra, diminuindo a repulsão eletrostática. A influência dos íons presentes na solução é obtida através da mudança na amplitude de S_T com a diminuição do pH na amostra. Uma previsão teórica, baseada na eletrostática da dupla camada elétrica, concorda com estes dados considerando alta blindagem eletrostática das nanopartículas e a diminuição da carga superficial com o aumento da temperatura.

Abstract

This dissertation presents an experimental study about the mass transport of magnetic nanoparticles induced by a temperature gradient, called thermodiffusion. The Z-scan technique is used to generate the temperature increasing in the region irradiated by the Gaussian *laser* beam and create the temperature gradient. The following nanoparticles' migration is characterized by the concentration gradient of the stationary particles' flux, defining the Soret coefficient S_T.

The aim of this work is to obtain the variation of S_T with the average size d_0 of electrostatically charged ferrofluid nanoparticles in acidic solution. The S_T dependence with d_0 comes from the mass diffusion coefficient, in agreement with the linear dependence found experimentally. In these materials the nanoparticles' migration occurs to the hot region of the sample. We show that this behavior is owing to the reduction of the nanoparticle´s surface charge in the hottest region of the sample, decreasing electrostatic repulsion. The influence of the ions from solution is obtained through the change in S_T amplitude with reduction of the sample's pH. A theoretical prediction, based in the electrostatic of the double layer, agrees with this data considering a high screening of the nanoparticles and decreasing of the surface charge with temperature increasing.

1. Estrutura Coloidal e Termodifusão em Fluidos Complexos

A difusão de matéria induzida por um gradiente de temperatura, chamada de termodifusão, é um tema muito investigado em fluidos complexos. Apesar de sua descoberta há mais de 150 anos, o fenômeno de termodifusão continua sendo muito explorado no meio científico. A não existência de uma teoria completa permite que novas descrições apareçam continuamente, contribuindo para o entendimento do fenômeno em um grau de detalhamento cada vez maior. O avanço das pesquisas ocorre principalmente devido ao surgimento de novas visões teóricas, avanços nas técnicas experimentais e o surgimento de novos materiais.

Este trabalho foi elaborado com o objetivo de apresentar as noções básicas sobre os processos físicos envolvidos na termodifusão e os resultados da investigação deste fenômeno em nosso material de estudo, os ferrofluidos (FF) ou colóides magnéticos eletrostaticamente

carregados. As propriedades estruturais do material influenciam na difusão induzida pelo gradiente de temperatura e a interpretação dos resultados de termodifusão depende da descrição detalhada do sistema. Os ferrofluidos são constituídos por nanopartículas magnéticas, dispersas em um líquido carreador. Com a evolução da nanotecnologia, é cada vez mais fácil controlar parâmetros de estabilidade e afinidade das nanopartículas com o fluido. Estes detalhes fazem dos ferrofluidos um sistema muito interessante para investigação da termodifusão, controlando as grandezas físicas que interferem nos processos termodifusivos.

Este capítulo está estruturado em duas seções principais. Na primeira delas, é apresentada uma descrição estrutural de uma amostra de ferrofluido eletrostaticamente carregado. Sendo um tipo de colóide, utilizamos os mesmos princípios para representar uma nanopartícula eletricamente carregada e a distribuição dos íons na solução. As condições de equilíbrio são discutidas em termos da cinética de troca de carga entre a superfície das nanopartículas e a solução. Na segunda seção é definido formalmente o processo termodifusivo e seus coeficientes de transporte, e alguns resultados importantes em ferrofluidos serão comentados. Também é apresentada uma discussão sobre a influência das grandezas físicas (temperatura, concentração, tamanho de partícula) na termodifusão, baseada em resultados obtidos em trabalhos já realizados. Por fim, os objetivos desta pesquisa são apresentados em detalhes, baseados nos fundamentos apresentados nas duas primeiras seções.

1.1 Descrição do Sistema Coloidal e Colóides Magnéticos

Os colóides são caracterizados como sendo uma suspensão de partículas em um meio carreador. O tamanho destas partículas pode variar entre 1 nm < d < 10 μm e geralmente são dispersas em meio líquido. A maior parte das pesquisas nestes materiais visa obter uma

solução coloidal com a funcionalidade de interesse, que seja estável no meio dispersante desejado. Para obter a estabilidade, é usual que a superfície das partículas seja recoberta com agentes que promovam repulsão entre partículas na solução. Promover interações eletrostáticas e estéricas são as formas mais comuns [1,2].

Partículas contendo cargas superficiais costumam ser dispersas em meios iônicos, que otimizam sua dispersão. Contra-íons (íons de carga contrária à da superfície) na solução são atraídos e criam uma camada em torno da partícula que se divide em duas partes: os íons mais próximos à superfície permanecem ligados à partícula durante o movimento Browniano, na chamada camada de Stern; uma camada difusa de contra-íons e co-íons aparece logo após a primeira e se estende até o ponto onde a distribuição de íons é igual à da solução. A diferença de potencial entre um ponto na solução com igual distribuição de íons e o plano de cisalhamento, externo à camada de Stern, é denominado de potencial ζ (zeta). Este potencial está diretamente relacionado com a densidade superficial de cargas (que origina o potencial superficial).

A Figura 1.1 ilustra a distribuição de potencial eletrostático em torno de uma nanopartícula, supondo ela fixa no espaço em um determinado instante. Uma questão importante é a natureza da carga superficial: sendo que as nanopartículas são formadas por nanocristais, a discretização dos sítios de cargas superficiais é considerada ao invés da superfície de cargas uniformemente distribuídas. Dessa forma é possível investigar a dinâmica das cargas superficiais, através da oxidação, dissociação e adsorção de sítios superficiais e contra-íons [3].

Os ferrofluidos possuem características superficiais semelhantes à suspensão coloidal descrita. Porém, o momento magnético característico e a alta densidade de massa confere ao ferrofluido propriedades características [4]. Cada nanopartícula possui um único domínio magnético, com momento de dipolo magnético da ordem de 10^4 μ_B, onde μ_B é o magneton de

Bohr, o que possibilita alto controle da partícula pela ação de campo magnético externo. A influência das interações magnéticas interpartículas e outras forças de atração sobre a agregação é investigada em vários trabalhos [5-9]. Para evitar a agregação das nanopartículas,

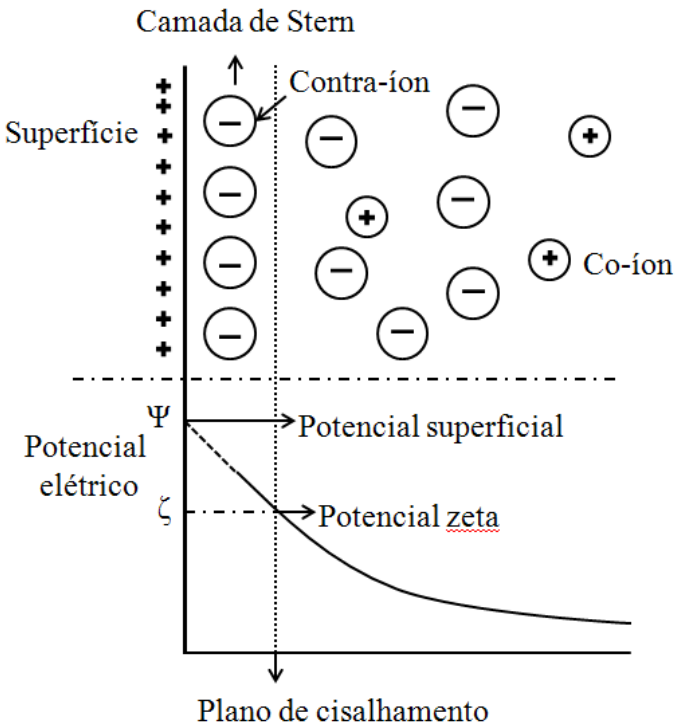

Figura 1.1: Ilustração da distribuição de íons e de potencial eletrostático em torno da superfície de uma partícula positivamente carregada.

estas sofrem reações químicas em sua síntese, resultando em uma camada superficial oxidada que origina sítios de cargas superficiais. Quando suspensas em solução eletrolítica, a dupla camada elétrica se forma em torno dos grãos magnéticos garantindo interação eletrostática entre as nanopartículas [10,11]. A energia potencial eletrostática entre partículas idênticas e carregadas com raio $R_0 = d_0 / 2$, e separadas por uma distância centro a centro r é dada por [2]:

$$\frac{U_e}{k_b T} = \frac{64 k_b T \varepsilon_0 \varepsilon_r \pi R_0}{e^2} \tanh\left(\frac{e\Psi_0}{4 k_b T}\right) \frac{\exp(-\kappa r)}{(r + 2R_0)}, \tag{1.1}$$

com o potencial superficial Ψ_0 dado por

$$\Psi_0 = \frac{k_b T}{2B(\kappa r)e} \arcsin h\left(\frac{2\sigma_0 e R_0 B(\kappa r)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_b T(1+\kappa R_0)} \right), \tag{1.2}$$

onde σ_0 é a densidade superficial de cargas, e a carga elétrica elementar, k_b a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, B(κr) é um termo adimensional dependente da dupla camada (devido à força iônica e temperatura), ε_0 e ε_r as permissividades elétricas do vácuo e relativa, e o comprimento de Debye-Hückel $\lambda_{DH} = \kappa^{-1}$ é definido como:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_b T}{\sum_i \left(e z_i^2 \right) n_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \tag{1.3}$$

sendo z_i a valência dos íons na solução e n_0 sua concentração. É interessante notar que o comprimento de Debye-Hückel aumenta com aumento de temperatura e diminui com aumento da concentração iônica.

A teoria geralmente utilizada na caracterização de sistemas coloidais foi desenvolvida há mais de 60 anos por Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (Teoria DLVO), que considera o potencial total de interação entre as partículas como a soma do potencial repulsivo eletrostático e atrativo de van der Waals. A interação resultante forma uma barreira de potencial para distâncias *r* próximas à superfície, e um vale achatado de mínimo no potencial para valores de *r* um pouco maiores. Estas considerações entre os potenciais são feitas em detalhes na teoria DLVO, e é mais facilmente compreendida pela análise de um gráfico como o da Figura 1.2. A linha contínua mostra a soma das forças repulsiva e atrativa. Para duas partículas agregarem é necessário que a atração consiga levar a interação para distâncias menores que a do pico máximo da barreira de energia. Isso pode ser feito através da contínua adição de sal ao colóide, causando a diminuição na dupla camada elétrica e da interação eletrostática. Essa descrição é válida para colóides eletrostaticamente carregados em geral, sendo que, para ferrofluidos, a teoria DLVO é estendida somando-se o termo de interação magnética, passando a chamar X-DLVO [12].

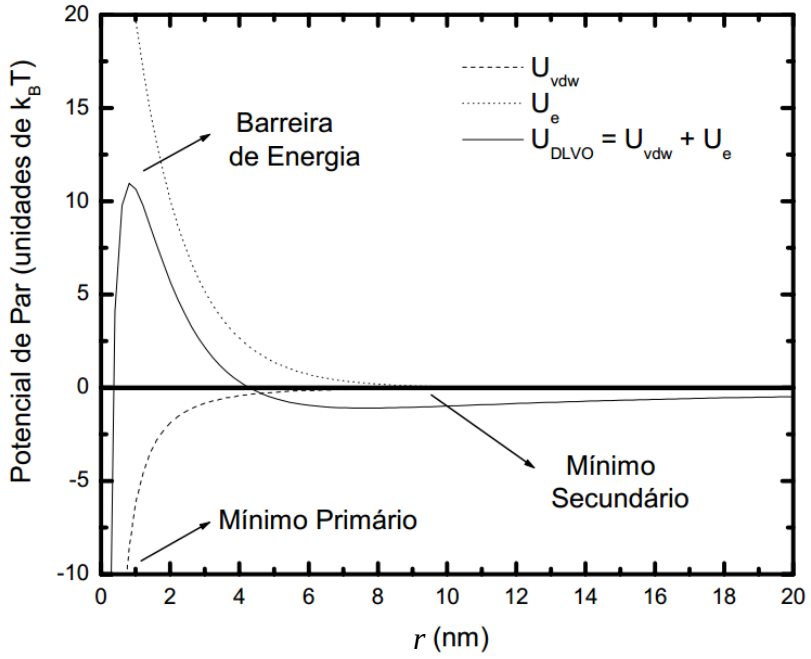

Figura 1.2: Potencial DLVO resultante da interação atrativa de van der Waals (U_{vdw}) e repulsiva eletrostática (U_e). Figura retirada de [18].

Nos ferrofluidos eletrostaticamente carregados é observado que sua estabilidade depende do pH (concentração de H^+ na solução), especificamente devido à mudança da carga superficial como função do pH, levando a mudanças estruturais de fases [13]. Essa alteração é explicada através das reações de protonação/desprotonação que ocorrem entre a superfície da partícula e o meio aquoso [14,15]:

$$\equiv MOH_2^+ + H_2O \overset{pK_1}{\rightleftharpoons} \equiv MOH + H_3O^+ , \tag{1.4}$$

$$\equiv MOH + H_2O \overset{pK_2}{\rightleftharpoons} \equiv MO^- + H_3O^+ , \tag{1.5}$$

onde M representa um átomo metálico. Esse modelo é conhecido como *Two pK Model*, sendo que cada reação possui uma constante de equilíbrio termodinâmico pK_1 e pK_2. Três tipos de sítios superficiais são observados quando o pH da solução muda de ácido para básico: em meio fortemente ácido, os íons MOH_2^+ são predominantes enquanto que íons MO^- predominam em meio básico. Na região de pH onde a carga na superfície é nula predominam

os sítios MOH.

Titulações potenciométricas e condutimétricas simultâneas podem determinar a concentração de uma espécie na solução, através do controle de volume pipetado [16,17]. Isso é possível porque cada espécie iônica na solução tem contribuição diferente na condutividade elétrica. No caso de ferrofluidos em meio ácido, com adição de titulante básico, é possível observar duas mudanças bruscas na condutividade: uma quando H^+ disperso em solução é neutralizado e outra quando OH^- passa a ficar disperso em solução. O volume de titulante entre estes dois pontos é usado para determinar a carga superficial das nanopartículas. Como a carga superficial é resultado do mecanismo de transferência de prótons entre a superfície e o meio solvente, o volume equivalente de titulante entre os dois pontos citados determina a concentração dos sítios superficiais. A expressão para a carga superficial σ é dada como uma função das concentrações de sítios na superfície $\left[\equiv MOH_2^+\right]$ e $\left[\equiv MO^-\right]$ em mol/L [18]:

$$\sigma = \frac{FV}{A}\left(\left[\equiv MOH_2^+\right] - \left[\equiv MO^-\right]\right), \tag{1.6}$$

onde F é a constante de Faraday (96485 C/mol), V o volume da dispersão (nanopartículas mais solvente) e A a área total de nanopartículas. Definindo C (em mol/L) a concentração total dos sítios superficiais na nanopartícula, podemos escrever a equação anterior como

$$\sigma = \frac{FV}{A}\left(\alpha_2 - \alpha_1\right)C, \tag{1.7}$$

sendo a fração molar de cada sítio dada por α_n. Através da relação entre o pH e a concentração de íons hidrogênio ($[H^+] = 10^{-pH}$), pode-se escrever a equação de Henderson-Hasselbalch para obter a densidade de cargas superficiais como função do pH:

$$\sigma(pH) = \frac{FV}{A}\left(\frac{10^{-2pH} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}}\right)C. \tag{1.8}$$

Uma variável física muito importante é a temperatura: alguns trabalhos [19,20] demonstraram que a taxa de dissociação e oxidação dos grupos superficiais e a adsorção de

contra-íons muda com a temperatura, alterando a carga superficial da partícula.

1.2 Termodifusão

1.2.1 Definição

O processo físico de termodifusão é definido como o gradiente de concentração de massa induzido por um gradiente de temperatura $\vec{\nabla}T$. Em uma solução com concentração de soluto Φ (em % do volume total de solução), a migração direcionada de uma quantidade suficientemente grande de soluto origina um gradiente de sua concentração ($\vec{\nabla}\Phi$) no local de ação do gradiente de temperatura. O fluxo total de massa é quantificado pelos dois termos, correspondendo aos dois gradientes [21,22]:

$$\vec{J}_M = -D_M\left(\vec{\nabla}\Phi + \Phi S_T \vec{\nabla}T\right), \tag{1.9}$$

sendo que o fluxo total $\vec{J}_M = \Phi\vec{v}$ provém das velocidades difusioforética e termoforética para uma partícula do sistema: $\vec{v}_M = -D_M\vec{\nabla}\Phi/\Phi$ e $\vec{v}_T = -D_T\vec{\nabla}T$, respectivamente. O coeficiente D_T é o coeficiente de difusão térmica (transporte de massa devido ao gradiente de temperatura) e D_M é o coeficiente de difusão de massa usual $D_M = k_bT/3\pi\eta d$, onde d é o diâmetro das partículas e η a viscosidade do meio. O coeficiente Soret S_T é definido quando o fluxo total de massa é nulo $J_M = 0$:

$$S_T = \frac{1}{\Phi}\frac{\left|\vec{\nabla}\Phi\right|}{\left|\vec{\nabla}T\right|} = \frac{D_T}{D_M}. \tag{1.10}$$

O sinal de D_T e consequentemente de S_T são definidos por convenção: ambos são positivos quando há migração de matéria para o lado frio da amostra (comportamento termofóbico) e negativo quando a migração ocorre para o lado quente (comportamento termofílico). Valores típicos de S_T para misturas líquidas estão no intervalo $10^{-5} < S_T < 10^{-3}$ K^{-1} [23], enquanto soluções de micelas, colóides e polímeros podem apresentar valores no intervalo

$10^2 < S_T < 10^{-2}$ K^{-1} [24].

É importante observar a diferença em relação aos significados físicos dos coeficientes D_T e S_T: o coeficiente Soret S_T caracteriza o acoplamento entre os gradientes de temperatura e concentração, enquanto o coeficiente de difusão térmica D_T é utilizado para caracterizar o movimento de partículas (partícula coloidal, íon, molécula, etc) em um gradiente de temperatura, visto sua unidade física de mobilidade (m^2/s) por unidade de temperatura. É importante notar que a definição do coeficiente Soret só tem sentido quando tratamos de um número grande de partículas no estado estacionário do fluxo de massa (J = 0) , enquanto que o coeficiente de difusão térmica descreve o movimento até de uma única partícula. Assim, S_T é o resultado da ação do gradiente de temperatura sobre um conjunto de partículas, que tem a migração descrita por D_T. Com essas considerações, quando nos referimos ao coeficiente Soret, estamos falando unicamente do estado estacionário da termodifusão (efeito Soret); já a termoforese é a descrição do movimento de partícula gerado por $\vec{\nabla}T$ e representado por D_T, e combinada com a difusioforese (migração causada por $\vec{\nabla}\Phi$) gera o efeito Soret. O termo "termoforese" costuma ser utilizado com relação a soluções de partículas muito diluídas, sendo a corrente de difusão do solvente nula. Caso diferente da termodifusão em misturas líquidas binárias ou soluções com alta concentração micelar [25], onde cada componente da solução deve possuir uma componente de difusão de massa [26].

1.2.2 Sistemas estudados experimentalmente

Dois trabalhos marcam a descoberta e o início da pesquisa em termodifusão. Em 1856, C. Ludwig observou a separação de íons constituintes de uma solução salina aquosa de $NaSO_4$ [27]. O mesmo efeito foi observado por Charles Soret [28] para soluções de NaCl e KNO_3. Estas observações foram realizadas com as soluções salinas inseridas em tubos com comprimento de cerca de 1m, fechados nas extremidades por placas com controle de temperatura. Mantendo uma diferença de temperatura entre estas durante vários dias, foi

possível observar o acúmulo de sal junto à placa fria na amostra. Essa observação foi compreendida como uma maior afinidade entre os íons e a parte mais fria da solução.

Até a década de 1960, um grande número de soluções eletrolíticas aquosas já havia sido pesquisado e tiveram suas características termodifusivas determinadas [29]. A maioria dos íons apresentaram resultados que concordaram com as observações de Ludwig e Soret, isto é, coeficiente de difusão térmica $D_T > 0$. Apesar disso, os experimentos mostraram que também é possível mudar o sentido de migração dos íons com a mudança de temperatura e concentração dos sais na solução, além de alguns tipos de íons possuírem sempre $D_T < 0$ [30]. O surgimento de comportamentos anômalos envolvendo o sentido de difusão de íons parece ter diminuído o ritmo de pesquisas com estes sistemas até o fim da década de 1980, mas voltou a ser muito pesquisado a partir dos anos 1990 [30,31]. Apesar disso, poucos resultados experimentais ainda são compreendidos teoricamente. Mais recentemente, o efeito de campo elétrico local, gerado pela difusão e gradiente de concentração iônico, começou a ser investigado pela sua influência na difusão direcional de partículas eletricamente carregadas [32]. Dessa forma, também é possível explicar a mudança de sinal de S_T para íons com baixo coeficiente Soret, devido à maior migração de íons com valores de S_T mais elevados [33].

Vários outros tipos de sistemas físicos, mais complexos que soluções iônicas, também são utilizados em experimentos de termodifusão: nanopartículas [34-36], micelas [25,37,38], misturas líquidas binárias [39-41], polímeros sintéticos [23,42], biopolímeros [43,44], biomoléculas e proteínas [40,43,45,46]. Um exemplo é o DNA, que está sendo extensamente pesquisado devido ao interesse em determinar as interações que comandam seu processo difusivo. Para isso, D. Braun *et al* [47] aplicaram altos gradientes de temperatura para gerar convecção e induzir alto grau de separação entre DNA e solvente em locais específicos determinados pelo equilíbrio entre os movimentos termoforético e convectivo. Para baixos $\vec{\nabla} T$, o acúmulo de DNA é observado no lado frio da amostra enquanto que pouco material é

observado na região mais quente [48]. Uma dependência entre S_T e o número de pares de base foi encontrado, bem como a influência do sal na solução foi também investigada [49]. Suspeita-se que processos termodifusivos tiveram muita influência na evolução pré-biótica do DNA, o que poderá ser determinado em experimentos mais avançados baseados no seu controle termodifusivo [50].

O comportamento termodifusivo pode depender de várias variáreis, dependendo da complexidade do sistema estudado. Nas próximas seções, é dada atenção especial à termodifusão em ferrofluidos (partículas imersas em líquido), descrevendo os principais fatores que alteram suas propriedades termodifusivas.

1.2.3 Termodifusão de nanopartículas em líquidos e ferrofluidos

A pesquisa em termodifusão de nanopartículas dispersas em solução está se expandindo nas últimas décadas devido ao avanço da nanotecnologia, que permite controle cada vez maior na síntese de novos materiais. Estes sistemas passaram a ocupar grande espaço na pesquisa científica, principalmente por seu uso em produtos industriais. Neste trabalho, o objetivo foi estudar a termodifusão de uma solução de colóides magnéticos com cargas elétricas na superfície. Portanto, no restante deste capítulo são apresentadas as principais causas da migração termodifusiva neste sistema específico.

Experimentos de termodifusão de partículas submicrométricas começaram a surgir na década de 1970. Um dos primeiros trabalhos foi realizado por McNab e Meisen [51], que em 1973 determinaram a velocidade de migração de nanoesferas de látex com tamanhos de 1 μm e 0,8 μm, submetidas a um gradiente de temperatura. Para ambos os tamanhos, foram encontrados valores positivos de S_T usando água e n-hexano como fluido de transporte. Apesar disso, poucos dados existiam até 1990 para termodifusão de partículas em meio líquido. Com o aumento da produção de partículas na escala nanométrica e o aperfeiçoamento das técnicas experimentais, estes sistemas passaram a ser amplamente investigados. Uma

vantagem em usar nanopartículas em experimentos de termodifusão é o reduzido tempo característico $\tau \sim l^2/D_M$, dependente do tamanho de partícula e da dimensão espacial l onde se aplica $\vec{\nabla}T$. Experimentos antigos em sistemas coloidais com partículas micrométricas poderiam durar várias horas ou mesmo dias para fornecer um único resultado de S_T e D_T. Este tempo experimental também foi diminuído com o avanço de métodos ópticos, que investigam regiões na amostra com apenas algumas dezenas de micrômetros.

Putnam e Cahill [34] realizaram uma extensa investigação com nanoesferas de PS (*polystyrene*) e verificaram que o coeficiente D_T depende de vários parâmetros físicos: carga superficial, força iônica da solução, pH e tipo de sal adicionado. Este sistema também foi utilizado por Duhr e Braun [49] e Braibanti *et al* [52] para investigar a dependência de S_T com o tamanho de partícula e temperatura. Estes trabalhos demonstram que a termodifusão em um sistema coloidal é muito sensível aos parâmetros físicos mencionados.

A termodifusão em sistemas anfifílicos que formam micelas globulares também foi investigada. A possibilidade de variar metodicamente as partes hidrofóbicas e hidrofílicas pode alterar a interação com o fluido de transporte, alterando suas propriedades termodifusivas. Piazza e Guarino realizaram uma investigação detalhada com SDS (*sodium dodecyl sulfate*) e verificaram que neste sistema também ocorre forte influência de interações eletrostáticas na amplitude de S_T [38].

Em ferrofluidos, as características termodifusivas associadas aos tipos de interações (entre as partículas e entre as partículas e o líquido de transporte) foram investigadas [53-55]. As formas mais comuns de recobrir a superfície das nanopartículas de ferrofluidos são com cargas eletrostáticas ou surfactantes. Para a solução coloidal permanecer estável é necessário um equilíbrio entre as forças de repulsão e atração entre partículas. No caso de ferrofluidos iônicos a repulsão ocorre pela força eletrostática; para ferrofluidos surfactados surgem forças estéricas entre moléculas de surfactantes. Como os ferrofluidos possuem momento magnético

intrínseco, a interação magnética entre partículas também deve ser considerada em altas concentrações de nanopartículas. Nos ferrofluidos iônicos, a origem da repulsão eletrostática está relacionada com as reações de hidrólise e dissociação entre os íons superficiais e da solução. O processo contínuo de ionização e dissociação de cargas superficiais e a adsorção de íons da solução mantém o equilíbrio de cargas na superfície das partículas, como mostram as equações (1.4) e (1.5). Esse equilíbrio se altera com o aumento da temperatura ou mudança de pH, e pode influenciar a termodifusão.

Existem muitos resultados experimentais sobre a termodifusão em ferrofluidos [56] devido à possibilidade de controlar suas propriedades físicas durante a síntese [57]. Alguns autores concluíram que a principal influência sobre a migração das partículas é a natureza do tratamento superficial [55,58]. Para investigar o papel da interface partícula/líquido de transporte, pesquisadores realizaram experimentos com ferrofluidos estabilizados por cargas superficiais e surfactantes. Alves *et al* desenvolveram o modelo de lente térmica generalizado aplicado à Varredura-Z [59] e Demouchy *et al* desenvolveram a montagem de FRS (*Forced Rayleigh Scattering*) em duas dimensões [58]. Ambos os trabalhos obtém os mesmos resultados qualitativos, mostrando a viabilidade das técnicas para estes materiais.

A técnica TDFRS (*Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering*) é utilizada para induzir gradientes de concentração através das franjas de interferência de dois feixes *laser*. Uma das grandes vantagens dessa técnica é a possibilidade de utilizar campo magnético para investigar sua influência na termodifusão. A necessidade de altos valores de concentração de nanopartículas ($\Phi > 5\%$) para o contraste das franjas permite uma alta resposta magnética da amostra. A presença do campo magnético pode aumentar o coeficiente de difusão D_M em até 10 vezes, aumentando também os coeficientes de termodifusão [60], sendo que S_T pode assumir valores maiores que $0{,}15\,\mathrm{K}^{-1}$. A influência da aplicação de campo magnético na formação do gradiente de concentração também foi investigada, e sua ação é considerável em

altas concentrações de nanopartículas [61,62].

1.2.4 Descrições teóricas para colóides eletrostaticamente carregados.

Vários modelos teóricos que visam explicar a migração de partículas na termodifusão usam as variações das propriedades de interface líquido/partícula como principal causa do movimento de partículas [49,63-65]. Os modelos desenvolvidos para colóides eletrostaticamente carregados são baseados em contribuições eletrostáticas, sendo que o gradiente de tensão interfacial surge da deformação da dupla camada em torno da partícula carregada.

Os cálculos de Ruckenstein e Würger [64,66] para o coeficiente de difusão térmica D_T se baseiam na variação da tensão interfacial com relação à temperatura. A velocidade de migração devido à tensão interfacial pode ser calculada e os coeficientes D_M e D_T podem ser calculados explicitamente, obtendo S_T. Considerando o caso de colóides de baixa densidade de carga superficial, Fayolle *et al* [67] obtiveram uma expressão para S_T partindo da força sobre uma partícula devido a duas contribuições: a energia eletrostática da partícula no meio eletrólito e as interações interpartículas. Este modelo descreve bem os resultados obtidos em micelas de SDS [38]. Uma expressão para S_T com restrição para dupla camada fina ($\kappa R >> 1$) pode ser obtida a partir de [68]:

$$S_T = \frac{D_T}{D} = \frac{1}{T}\left\{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{4\pi l_B^2 \sigma}{e}\right)^2 \frac{R^2}{\kappa l_B^3}\left(1 - \frac{d\ln\varepsilon}{d\ln T}\right)\right\} + A(T)\,, \qquad (1.11)$$

onde $l_B = e^2 / 4\pi\varepsilon k_B T$ é o comprimento de Bjerrum (0,71 nm para água), $d\ln\varepsilon / d\ln T$ = -1,34, $R = d/2$ é o raio da partícula e $A(T)$ é uma contribuição devido ao núcleo maciço da partícula.

Morozov desenvolveu um modelo teórico que pode ser utilizado para colóides magnéticos iônico e surfactado, considerando as migrações de íons e surfactantes em torno das partículas [69,70]. A partir do cálculo das correntes iônicas para cada espécie de íon,

determinou a velocidade de migração imposta à partícula. O resultado do modelo prevê que os dois sinais de coeficiente Soret podem existir, dependendo da razão entre a espessura da dupla camada e o tamanho da partícula, e do potencial eletrostático superficial. É interessante notar que este modelo foi desenvolvido considerando-se as propriedades de interface, sem considerar a interação magnética. Esta última é considerada por Blums, com a adição de gradiente de campo magnético que pode aumentar em até 10 vezes o valor de S_T [71].

A descrição teórica elaborada por Dhont *et al* [65] para partículas coloidais eletrostaticamente carregadas dispersas em meio iônico mostrou estar de acordo com algumas séries de experimentos realizados por Duhr e Braun [49]. Esse modelo obtém uma equação para o coeficiente Soret, considerando a mudança no trabalho eletrostático reversível (W^{el}) para a formação da dupla camada elétrica em torno da nanopartícula em uma solução iônica. Considerando sua dependência com a temperatura (dW^{el}/dT), a força eletrostática resultante gera a migração das nanopartículas. Dhont também descreve em detalhes como interações específicas líquido de transporte-partícula e partícula-partícula contribuem para a migração termodifusiva [72,73]. Uma equação para coeficiente Soret de origem eletrostática é:

$$S_T = A(T) + \frac{1}{4T}\left(\frac{4\pi l_B^2 \sigma}{e}\right)^2 \frac{\kappa R}{(1+\kappa R)^2}\left(\frac{R}{l_B}\right)^3 \left\{1 - \frac{d\ln\varepsilon}{d\ln T}\left(1+\frac{2}{\kappa R}\right)\right\} + \frac{1}{T}\left(\frac{4\pi l_B^2 \sigma}{e}\right)^2 \frac{1}{1+\kappa R}\left(\frac{R}{l_B}\right)^3 \frac{d\ln Q}{d\ln T}, \quad (1.12)$$

onde o termo $d\ln Q / d\ln T$ descreve a mudança de carga superficial com a temperatura.

Além destes, outros autores também usam a origem da dupla camada eletrostática e a variação do trabalho de origem eletrostática com a temperatura como a origem da migração de nanopartículas carregadas em soluções eletrolíticas [38,67,74].

1.2.5 Termodifusão dos íons em solução de nanopartículas.

Ao aplicar um gradiente de temperatura a uma solução eletrolítica, os íons se movem

originando uma corrente iônica cuja intensidade depende do transporte de calor de cada íon [29]. Após algum tempo, o fluxo iônico estabiliza e ocorre separação de cargas devido à diferença no coeficiente Soret intrínseco de íons e contra-íons, o que gera um campo termoelétrico macroscópico local [75]. Recentemente, foi observado que o coeficiente Soret de micelas de SDS muda de sinal com o aumento da concentração iônica de NaOH [76]. Isso foi associado à ação do campo termoelétrico local gerado pela termodifusão de íons: a maior concentração de íons OH^- na solução aumenta o campo termoelétrico local devido ao elevado coeficiente Soret destes íons, originando um termo de força eletrostática que age sobre as micelas de SDS. Majee e Würger [75,77] desenvolveram uma teoria que considera a ação desse campo elétrico devido ao gradiente de concentração iônico na velocidade de deslocamento de uma partícula carregada. Este termo também é adicionado à equação para o coeficiente de difusão térmica D_T obtida originalmente por Ruckenstein [64] para um colóide carregado eletrostaticamente. Em sua teoria original Ruckenstein considerou que apenas o desbalanço de cargas em torno da partícula, devido à diferença de pressão hidrostática entre os lados frio e quente (chamada de termoosmose), origina o movimento termoforético. Este mecanismo explica apenas o comportamento termofóbico das partículas, já que a diferença de pressão faz o meio eletrólito fluir do frio para o quente, implicando a migração das partículas para o lado frio.

Considerando a termodifusão dos próprios íons da solução, sinal e amplitude de S_T passam a depender de uma competição entre a termoosmose em torno da partícula e a influência do campo termoelétrico. A Figura 1.3 ilustra os dois mecanismos aqui discutidos: a fluidez de origem hidrostática move a partícula para o lado frio, enquanto o campo elétrico de íons com $S_T > 0$ criam o campo termoelétrico que altera a migração coloidal. Podemos escrever equações para a corrente de migração de íons de forma semelhante à equação (1.9) escrita para a migração de nanopartículas. O equilíbrio do fluxo de íons depende de um termo

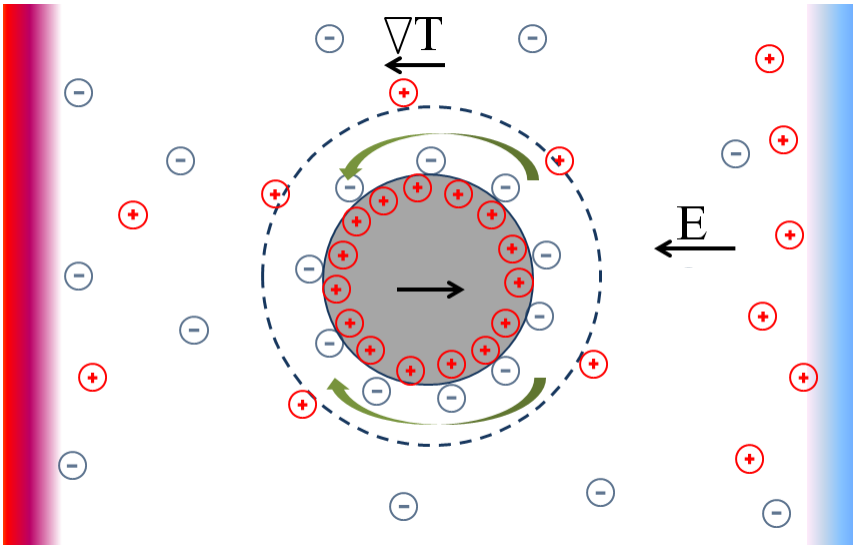

Figura 1.3: Ilustração dos fenômenos que geram a migração de nanopartículas em um gradiente de temperatura; próximo à partícula, ocorre fluidez hidrostática que dirige a partícula para o frio; já a migração de íons gera um campo termoelétrico, que pode causar migração no sentido contrário.

de difusão devido ao surgimento do campo elétrico local, além dos termos de gradientes de temperatura e concentração [75]. Para solução iônica 1:1 (mesmo número de cátions e ânions), a equação para o fluxo de íons é escrita como:

$$\vec{J}_i = -D_i\left(\vec{\nabla} n_i + 2n_i s_i \frac{\vec{\nabla} T}{T} - n_i \frac{e\vec{E}}{k_b T}\right), \tag{1.13}$$

onde o índice i se refere a cátion e ânion, n_i é a concentração do tipo de íon, s_i é o parâmetro Soret adimensional, calculado como $s_i = Q_i/2k_bT$ sendo Q_i o calor de transporte iônico, e é a carga elétrica elementar e $\vec{E}$ o campo elétrico gerado. A descrição do campo elétrico no equilíbrio de difusão de íons mostra que ele segue perfil semelhante ao gradiente de temperatura [32], o qual será descrito no próximo capítulo.

1.2.6 Interface partícula/líquido de transporte e a influência das grandezas físicas: temperatura, concentração e tamanho de partícula.

Muitos resultados experimentais indicam que o sentido de migração de nanopartículas em meio líquido depende das propriedades de interação entre sua superfície e o líquido de

transporte [78,79]. Em ferrofluidos, é observado que partículas com carga superficial positiva e negativa possuem sentido de migração contrário em relação à carga: FF com carga positiva possuem $S_T > 0$ e com carga negativa $S_T < 0$, enquanto o contrário foi observado para ferrofluidos contendo surfactantes aniônicos ($S_T < 0$) e catiônicos ($S_T > 0$) [55,58,60]. Apesar dos resultados sobre o comportamento termodifusivo nestes casos, os mecanismos que o originam ainda não foram completamente esclarecidos. Porém, o tipo de tratamento superficial (cargas eletrostáticas ou surfactantes) indica que tipos de interações prevalecem para a migração da nanopartícula (eletrostática ou estérica).

A maioria dos líquidos de transporte se expande com o aumento da temperatura, levando a um gradiente de densidade quando um gradiente de temperatura é aplicado, ocasionando fluidez da solução eletrolítica em torno das partículas. Dessa forma, a migração das partículas ocorre dependendo do balanço total das várias forças que agem localmente na solução (eletrostática, estérica, atração de van-der-Waals, magnética, empuxo hidrodinâmico, etc) gerado pelo gradiente de densidade. Estas interações são a base para compreender resultados experimentais obtidos para S_T em função de grandezas físicas: temperatura, concentração e tamanho de partícula, $S_T(T, \Phi, d)$. Em alguns casos, não é possível separar cada efeito que contribui para a migração de partículas e a interpretação de resultados se torna mais complexa.

Temperatura. Um dos principais trabalhos investigando o efeito da temperatura sobre o efeito Soret foi publicado por Iacopini *et al* [80]. Foi observado um comportamento universal do aumento de S_T com a temperatura para vários sistemas, que mostram um valor máximo de S_T para uma temperatura suficientemente alta e mudança do sentido de migração em uma temperatura crítica. Esse comportamento foi observado em várias amostras investigadas, incluindo nanopartículas coloidais, polímeros, biomoléculas e eletrólitos [35,81,82]**.** Em alguns casos, o comportamento de colóides e polímeros é termofílico para

baixas temperaturas e termofóbico para altas temperaturas, enquanto que alguns materiais não mostram inversão do sinal de S_T (ex: micelas de SDS).

Würger argumentou que este comportamento de $S_T(T)$ para colóides e polímeros poderia ser entendido como um reflexo da mudança no gradiente de concentração iônica com a temperatura [83], diminuindo a intensidade da interação eletrostática devido ao campo termoelétrico. Iacopini *et al* [80] associaram esse comportamento a diferentes contribuições: em soluções coloidais com interações de origem eletrostática, com baixa densidade de carga superficial, o coeficiente Soret segue dependência com a temperatura muito semelhante ao coeficiente de expansão do solvente. Já sistemas onde predominam outras interações (DNA, proteínas, surfactantes) mostram maior tendência termofílica, sendo que a temperatura crítica aumenta.

Concentração: A influência que a concentração de partículas ou fração volumétrica Φ exerce sobre os coeficientes de termodifusão também é investigado em vários trabalhos: em ferrofluidos [53,60,84] e partículas de sílica [36,85], por exemplo. Ning *et al* [36] mostraram que as interações interpartículas alteram o comportamento de S_T para Φ maior que ~ 10%, sendo que para menores concentrações, S_T é independente da concentração. Uma visível mudança no comportamento de S_T mostra a influência das interações interpartículas na formação do gradiente de concentração, evidenciando o aumento de interações partícula-partícula próximo à transição de fase do material. Em soluções micelares de SDS, Piazza e Guarino [38] determinaram mudanças no coeficiente de interação intermicelas com o aumento da concentração de micelas e concentração de sal. Observaram que, para maiores concentrações de sal, a variação de S_T com a concentração de micelas é menor em relação a menores concentrações de sal. A dependência $S_T(\Phi)$ permanece linear para concentrações de NaCl variando entre 10 e 500 mM/L e o coeficiente Soret para diluição infinita (sem interação partícula-partícula) é bem ajustado por uma equação que considera apenas o efeito

eletrostático da dupla camada elétrica.

Em ferrofluidos, os resultados experimentais mostram uma dependência linear entre S_T e Φ para baixos Φ, alterando seu comportamento apenas em alta concentração, próximo à ocorrência de transição de fase [53]. Alves *et al* [84] encontraram dependência linear com Φ utilizando experimentos de Varredura-Z, demonstrando que as amostras investigadas não tiveram influência de interações magnéticas interpartículas na formação de gradientes de concentração. Estes resultados estiveram de acordo com o modelo teórico de Morozov, que prevê a dependência linear $S_T(\Phi)$.

Influência do tamanho de partícula: A dependência do coeficiente Soret com o tamanho de partículas d é um tópico muito debatido [35,49,52,78]. Isso porque tanto previsões teóricas quanto experimentos resultam em diferentes dependências entre S_T e d [64,79,86-88]. Geralmente, teorias formuladas para termodifusão são baseadas no cálculo do coeficiente de transporte termoforético D_T, obtendo-se posteriormente equações para S_T. Experimentalmente se obtém S_T e o coeficiente de difusão D_M da amostra. Esses resultados devem ser cuidadosamente analisados com relação a uma possível variação de D_M ao longo do gradiente de temperatura. Isso pode ocorrer pela mudança de raio hidrodinâmico e viscosidade em função da temperatura e pode prejudicar a comparação entre os valores de S_T teórico e experimental. Em um trabalho experimental com controle de tamanho de partículas e concentração iônica da solução, Duhr *et al* [49] encontraram uma dependência linear de S_T com a área da partícula (dependência em d^2), utilizando nanopartículas esféricas de poliestireno de tamanhos 20 nm < d < 2000 nm. Resultados diferentes foram encontrados por Braibanti [52] usando soluções coloidais semelhantes, que mostraram dependência linear de S_T com d para experimentos realizados em várias temperaturas. Uma inversão do sinal de S_T foi encontrada para temperatura próxima a 12 °C, sendo que para temperaturas menores as partículas maiores são mais termofílicas enquanto são mais termofóbicas para temperaturas

mais altas. A dependência linear também foi observada por Vigolo para gotas de uma emulsão AOT (surfactante Aerosol OT, *docusate sodium salt*)-água-óleo, para 2 nm < d < 15 nm [78]. Para amostras de ferrofluido, até o momento, nenhum resultado para S_T em função de d foi encontrado na literatura.

A origem da dependência linear está relacionada principalmente à dependência do coeficiente de difusão D_M com o diâmetro de partícula d ($D_M = k_B T/3\pi\eta d$) e a independência do coeficiente de difusão térmica D_T com o tamanho de partícula [89]. Apesar disso, os modelos teóricos de Dhont *et al* [65] e Duhr *et al* [49] usam a variação da energia eletrostática em torno da partícula, levando a diferentes dependências de $S_T(d)$.

1.3 Objetivos deste trabalho

Há muitas discussões em aberto sobre resultados experimentais de termodifusão envolvendo grandezas físicas como temperatura e tamanho de partícula. Neste trabalho serão apresentados experimentos com ferrofluidos de carga superficial positiva, de diferentes tamanhos médio de partículas, e será discutida a dependência do coeficiente Soret com esta grandeza. Será feita uma comparação com os trabalhos citados na seção anterior e uma discussão sobre os possíveis mecanismos que podem levar à dependência de S_T com o tamanho de partícula.

Os ferrofluidos são materiais interessantes para investigação da termodifusão devido à possibilidade de padronizar as amostras durante a síntese. Assim, é possível mudar uma grandeza física (como o tamanho de partícula) sem alterar outras propriedades que influenciam o comportamento termodifusivo (como a interface partícula/líquido de transporte). Os ferrofluidos positivamente carregados utilizados neste trabalho possuem sítios com cargas positivas na superfície por estarem estabilizados em meio ácido. Vimos que outros trabalhos já observaram o comportamento termofílico deste tipo de ferrofluidos [55], resultado que ainda exige maior investigação sobre sua ocorrência.

Para entender melhor este comportamento, serão apresentados experimentos que fornecem a medida da densidade de carga superficial das nanopartículas. Realizando este experimento em temperaturas que representam o aquecimento causado na amostra durante o experimento de Varredura-Z, verificaremos a influência da temperatura sobre as cargas eletrostáticas superficiais. Dessa forma, poderemos investigar a mudança de interação entre as partículas como possível origem para o comportamento termofílico desses ferrofluidos.

Por fim, investigaremos a influência da termodifusão dos próprios íons da solução sobre o coeficiente Soret das nanopartículas. Aumentando a concentração de íons e mantendo a carga superficial constante, investigaremos qual o efeito dos íons da solução sobre a migração das nanopartículas.

O método experimental utilizado é descrito em detalhes no capítulo 2. Usamos o modelo de lente térmica generalizado formulado anteriormente para obtenção do coeficiente Soret através da técnica de Varredura-Z. Mostramos que, no caso dos ferrofluidos utilizados, uma adaptação estendida do modelo pode ser feita para análise dos dados experimentais de termodifusão (sem considerar efeitos térmico e eletrônico) e levar diretamente ao coeficiente Soret. Os detalhes do modelo de lente térmica são apresentados juntamente com a generalização do experimento que permite observar a termodifusão.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais para preparação das amostras de ferrofluidos, os detalhes do experimento de Varredura-Z e dos experimentos de titulação potenciométrica e condutimétrica. Estes últimos serão utilizados para obter a carga superficial das nanopartículas.

Os resultados experimentais são apresentados no Capítulo 4, em três partes principais: a primeira traz os resultados para as medidas da carga superficial, mostrando como seus resultados podem ser utilizados na compreensão do efeito Soret de ferrofluidos positivamente carregados. O coeficiente Soret em função do tamanho médio das nanopartículas para os

ferrofluidos positivamente carregados é apresentado a seguir, e sua dependência experimental é discutida. A última parte apresenta o coeficiente Soret como função da concentração de íons na solução. Uma discussão sobre os resultados é feita no decorrer no capítulo.

No capítulo 5 é apresentada a conclusão sobre os resultados obtidos neste trabalho.

2. O Modelo de Lente Térmica Generalizado e a Técnica de Varredura-Z

Neste capítulo é descrita a metodologia utilizada para obtermos o coeficiente Soret. A utilização de um gradiente térmico para induzir difusão de massa exige que se conheça a temperatura em toda a amostra. Uma forma conveniente de aquecer a amostra é irradiá-la com um feixe de luz *laser*, de perfil de intensidade Gaussiano. Sendo a amostra absorvedora no comprimento de onda da luz, haverá uma fonte de aquecimento na região irradiada. As primeiras observações desse fenômeno ocorreram nas décadas de 1960 e 1970, com a descrição matemática do aumento de temperatura permitindo estimar o aumento de temperatura na região irradiada [90].

A não homogeneidade na temperatura gera um gradiente de índice de refração, gerando um efeito de lente. Neste caso, lente de origem térmica. Veremos uma breve

descrição do modelo de lente térmica na seção 2.1. Conhecendo-se a descrição da lente de origem térmica, é possível adaptar este experimento para medir a mudança no índice de refração da amostra devido à migração de matéria no gradiente de temperatura estabelecido. A técnica experimental de Varredura-Z baseia-se em focalizar um feixe Gaussiano e medir a mudança na transmitância para várias posições ao longo da direção de propagação do feixe [91]. Essa mudança na transmitância é causada pela mudança de fase espaço-temporal do campo elétrico, fazendo com que o feixe se alargue ou fique mais estreito após atravessar a amostra.

Na seção 2.2 é descrito como podemos obter a distância focal da lente de matéria induzida pelo gradiente de temperatura descrito em 2.1. O efeito eletrônico que pode aparecer devido à irradiação de luz contínua é descrito na seção 2.3, obtendo-se a amplitude devida ao seu efeito de lente. A seção 2.4 mostra como podemos utilizar o modelo de lente térmica generalizado desenvolvido por Alves *et al* [59] para relacionar a mudança total ocorrida no centro do feixe Gaussiano aos três efeitos de lente induzidos na amostra. Um esquema simples do experimento de Varredura-Z mostrará como observar a mudança da transmitância no centro do feixe de luz causado pelos efeitos de lente e obter as curvas características pico-vale (seção 2.5). A seção 2.6 apresenta algumas limitações que devem ser consideradas para a realização dos experimentos, evitando efeitos indesejáveis como aberração esférica e convecção térmica.

2.1 O modelo de lente térmica

A absorção não radiativa de luz por um meio material gera um aumento de temperatura local, havendo propagação de calor para áreas menos ou não irradiadas. Em 1965 Gordon *et al* [92] publicaram a descrição do efeito de lente térmica gerado pela absorção de luz *laser* com perfil de intensidade Gaussiano. A descrição do efeito de lente foi baseada em observações que mostraram a formação de transientes na intensidade do feixe Gaussiano que

até então não eram previstos. Estes possuíam tempos característicos de poucos segundos, sendo associados a efeitos térmicos. Uma das principais vantagens desta descrição é o seu uso em materiais de baixa absorção, o que facilita a observação de transientes em materiais orgânicos e de interesse biológico, que costumam ter baixa absorção em comprimentos de onda de luz no espectro visível [93].

Considera-se que o efeito da lente térmica surge devido ao gradiente de índice de refração gerado pelo gradiente de densidade no material, o qual é gerado pelo gradiente de temperatura devido ao perfil Gaussiano de intensidade do *laser* [92]. Dessa forma, o uso da teoria de lente térmica deve ser limitado pela absorção da amostra, ou seja, havendo saturação da absorção em torno da região central (de maior intensidade) o gradiente de temperatura gerado na amostra não será aquele descrito pelo perfil de intensidade Gaussiano do *laser*. A distância focal dessa lente é obtida fazendo a aproximação de que o índice de refração varia de forma parabólica com a distância ao centro do feixe. Utilizando este resultado, Hu *et al* [94] calcularam o perfil do feixe em função do raio do feixe incidente na amostra, amplitude de mudança de fase da lente e tempos de irradiação, e da difusividade térmica. Esse resultado é importante para o método de medida da mudança do índice de refração desenvolvido por Whinnery [95]. Em seu método experimental, Whinnery obteve uma relação entre a razão das intensidades de saturação e o início do transiente com a amplitude da lente térmica.

Um modelo de lente térmica semelhante foi desenvolvido por Sheldon *et al* [96]. Este modelo faz uma análise da mudança de intensidade no centro do feixe com o uso da teoria de difração, medindo a intensidade em um fotodetector posicionado longe da amostra. As formulações dos dois modelos partem de suposições diferentes: o primeiro, da dependência da mudança do índice de refração com o aumento de temperatura; o segundo, da mudança de fase induzida pelo aumento de temperatura. Estas duas formas de descrever a lente térmica geram resultados diferentes, principalmente no que se refere à posição de máxima resposta da

amostra. Além disso, o modelo de Gordon [92] considera a natureza parabólica da lente, enquanto que o de Sheldon [96] considera a natureza aberrante da lente. Ao invés de derivar a distância focal da lente termicamente induzida, Sheldon utiliza a teoria de difração para calcular a mudança de intensidade no centro do feixe em um detector distante, após o feixe passar pela amostra. Uma comparação detalhada entre os dois modelos é apresentada em [97].

A seguir é apresentada uma breve descrição do modelo de lente térmica e o artifício semelhante ao utilizado por Whinnery [95] que permite relacionar a mudança de intensidade de luz transmitida com os parâmetros físicos da lente térmica, baseado no modelo de lente parabólica desenvolvido por Gordon *et al* [92].

Para um feixe de luz Gaussiano no modo TEM_{00}, sua propagação é bem descrita pela óptica de feixes Gaussianos [ver Apêndice A]. A intensidade $I(r)$ de um feixe Gaussiano de potência P, em função da distância r ao eixo central do feixe é dada por:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi w^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2}\right), \tag{2.1}$$

onde w é o raio do feixe, definido pela óptica de feixe Gaussiano.

Ao incidir na amostra, parte da luz é absorvida gerando aquecimento. O calor gerado na região irradiada é conduzido radialmente pela amostra, sendo que a parte cilíndrica irradiada é considerada como fonte de calor na amostra. O calor gerado por unidade de tempo $\dot{q}(r, t)$ entre r e $r + dr$ é dado por

$$\dot{q}(r,t)dr = \alpha I(r,t) 2\pi r dr \tag{2.2}$$

$$\dot{q}(r,t)dr = \frac{2\alpha P}{\pi w^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2}\right) 2\pi r dr\,,$$

sendo α o coeficiente de absorção da amostra. A distribuição de temperatura na amostra em função do tempo t e da distância r está relacionada com o calor gerado na amostra através da

equação do calor:

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} - D_{th}T(r,t) = \frac{\dot{q}(r,t)}{\rho c_p}, \tag{2.3}$$

a qual depende das características da amostra: c_p o calor específico, $D_{th} = \kappa/\rho c_p$ é a difusividade térmica, ρ a densidade e κ a condutividade térmica. Uma expressão para temperatura em relação a fonte em r', com as condições de contorno apropriadas é dada por [92]:

$$G(r,r',t) = \frac{1}{4\pi\kappa t}\exp\left(-\frac{r^2+r'^2}{4D_{th}t}\right)I_0\left(\frac{rr'}{2D_{th}t}\right).$$

Dessa forma, o aumento de temperatura $\Delta T(r,t)$ é dado por:

$$\Delta T(r,t) = \frac{\alpha P}{\pi\kappa w^2}\int_0^\infty\int_0^t r'dr'\frac{dt'}{t'}I_0\left(\frac{rr'}{2D_{th}t'}\right)\exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right)\exp\left(-\frac{r^2}{2D_{th}t'}\right).$$

A solução para esta equação é bem conhecida e descrita nas publicações [92,95], e recentemente foi verificada em detalhes por Santos [98]. A solução desta equação é obtida através de uma mudança de variáveis e o uso da função integral de Bessel [98]. Assim, o aumento de temperatura é dado por:

$$\Delta T(r,t) = \frac{0,06\alpha P}{\pi\kappa}\left[Ei\left(-\frac{2r^2}{8D_{th}t+w^2}\right) - Ei\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right)\right], \tag{2.4}$$

onde Ei é a função exponencial integral. Esta é a mesma solução obtida por Gordon *et al.* Após um tempo suficientemente longo de irradiação, a temperatura na amostra alcança um estado estacionário e o calor gerado é conduzido pela amostra a uma taxa constante. A equação que representa a distribuição de temperatura neste instante é

$$\Delta T(r,t) = \frac{0,06\alpha P}{\pi\kappa}\left[Ei\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right) - Ei\left(-\frac{2a^2}{w_0^2}\right) - 2\ln\frac{r}{a}\right],$$

sendo a o contorno no qual $\Delta T(r,t) = 0$. Já a aproximação paraxial dá o aumento de temperatura para valores pequenos de r, muito próximo ao centro do feixe Gaussiano. A

equação resultante desta aproximação é

$$\Delta T(r,t) = \frac{0,06\alpha P}{\pi\kappa}\left[\ln\left(1+\frac{2t}{t_{th}}\right) - \frac{2r^2}{w^2}\left(\frac{2t}{2t+t_{th}}\right)\right], \tag{2.5}$$

e será utilizada para análise de lente térmica, pois é válida para a região do feixe analisada no fotodetector. O tempo característico t_{th} de propagação do calor é definido como $t_{th} = w^2/4D_{th}$. Para valor de raio do feixe w típico de nossos experimentos, t_{th} adquire valores em torno de 1 a 8 ms. A figura 2.1 mostra os gráficos das equações (2.4) e (2.5) para dois tempos diferentes: em t = 40 ms, tempo para o qual $t >> t_{th}$, e t = 20 s, tempo que será suficiente para a lente de matéria se formar, como veremos na seção 2.2.

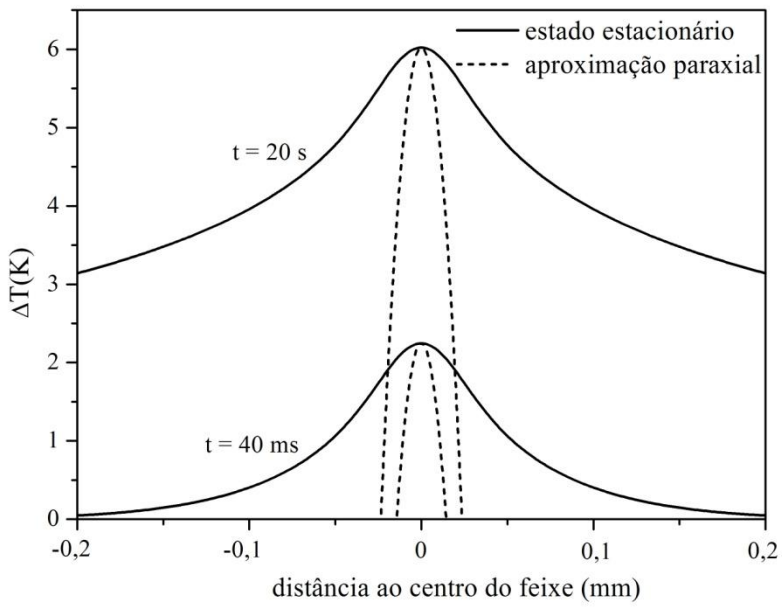

Figura 2.1 . Aumento de temperatura gerado na amostra devido à absorção de uma fonte de luz *laser* de perfil de intensidade gaussiano em r = 0. Linha contínua representa a Equação (2.4) e a linha tracejada a Equação (2.5).

O aumento de temperatura gera uma mudança na densidade do material, o que implica em mudança no índice de refração, ou seja, um gradiente no índice de refração. Como as frentes de onda têm velocidades de propagação menores em pontos de maior índice de refração, o comportamento de lente é estabelecido [99]. A mudança no índice de refração

devido ao efeito térmico é dada por:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT}\delta T(r,t),$$

onde dn/dT é o coeficiente termo-óptico e n_0 o índice de refração linear.

A distância focal f_T da lente é determinada a partir da equação [100,101]:

$$\frac{1}{f_T} = -b\frac{dn}{dT}\left(\frac{d^2}{dr^2}\Delta T(r,t)\right)_{r=0}, \tag{2.6}$$

com a espessura da amostra dada por b; obtemos uma equação para z_0/f_T, que será muito útil nas equações da mudança do raio do feixe:

$$\frac{z_0}{f_T} = -\frac{0,24\alpha P b z_0}{\pi\kappa w_0^2(1+\gamma^2)}\frac{dn}{dT}\frac{2t}{2t+t_{th}} = \frac{C_T}{(1+\gamma^2)}\frac{2t}{2t+t_{th}},$$

$$C_T = -\frac{0,24\alpha P b}{\kappa\lambda}\frac{dn}{dT}, \tag{2.7}$$

onde z_0 é o comprimento de Rayleigh dado por $\pi w_0^2/\lambda$, w_0 o raio do feixe em $z = 0$, $\gamma = z/z_0$ é a posição relativa da amostra e λ o comprimento de onda do *laser*. C_T é a amplitude da mudança de fase induzida pela lente térmica. Sendo adimensional em unidades SI, a informação que esta amplitude carrega é a mudança de fase dada em radianos.

2.2 Lente de matéria

As primeiras observações de termodifusão em um experimento de lente de matéria usando feixe de luz *laser* foi feito por Giglio e Vendramini em 1974 [102]. Utilizando o experimento de lente térmica, foi possível observar que o feixe de luz ainda altera seu diâmetro mesmo para tempos muito além da saturação do efeito térmico. Isso foi associado à formação do gradiente de concentração na mistura líquida binária de anilina e ciclohexano, sobre a qual se tinha o conhecimento prévio da ocorrência do efeito termodifusivo. O coeficiente Soret pôde ser determinado, observando a diferença dos tempos característicos de

difusão de calor e de massa.

Realizando uma busca na literatura sobre a evolução dos experimentos de termodifusão utilizando este método óptico é possível verificar que apenas por volta do ano 2000 trabalhos começam a ser publicados com maior frequência. Utilizando lentes térmica e efeito Soret no mesmo experimento, J. Georges *et al*. publicaram resultados experimentais de S_T em sistemas complexos (misturas líquidas binárias, polímeros, micelas) [103-105]. Em 2004, Rusconi *et al* [106] publicaram um trabalho que segue uma metodologia semelhante à utilizada por Whinnery [94], mostrando que é possível associar a mudança de intensidade no centro do feixe também à lente de matéria, além da térmica. Os autores mostram que a técnica pode ser utilizada em soluções micelares e suspensões coloidais.

Uma das principais vantagens de utilizar o experimento de lente térmica adaptado para lente de matéria é o tempo característico das medidas. Este possui uma dependência $\tau \sim l^2/D_M$ para a grande maioria dos aparatos experimentais utilizados para medir o coeficiente Soret, sendo l a dimensão espacial de ação do gradiente de temperatura. Como o raio do feixe Gaussiano possui algumas dezenas de micrômetros na região próxima do foco, em comparação a l da ordem de milímetro em uma célula de termodifusão, o tempo para alcançar o estado estacionário ($J_M = 0$) de difusão de massa é significativamente menor.

Podemos analisar a formação da lente de matéria para tempos suficientemente longos de irradiação ($t = t_{Soret}$, $t_{Soret} \gg t_{th}$) a partir da equação de difusão de massa para o caso em que a difusão de calor atinge o estado estacionário. Na verdade, após um tempo muito maior que o tempo característico de difusão do calor, ocorre a saturação do efeito de lente térmica, sendo que o gradiente de temperatura tem mudança desprezível ($\partial(\Delta T(r,t))/\partial r = 0$). A temperatura continua aumentando, pois ocorre absorção durante toda a irradiação, como mostra a Figura 2.1. A Figura 2.2 mostra os gráficos da amplitude do gradiente de temperatura em função de r para tempos de t = 40 ms e t = 20 s. t = 40 ms é um tempo muito baixo para gerar fluxo de

matéria pois o tempo característico de difusão de massa é da ordem de alguns segundos. Assim, consideramos que a fonte do movimento de partículas, o gradiente de temperatura, permanece o mesmo durante a formação do gradiente de concentração de partículas. Esse fato é importante para separar a mudança de intensidade de luz devido à lente de matéria e às lentes térmica e eletrônica.

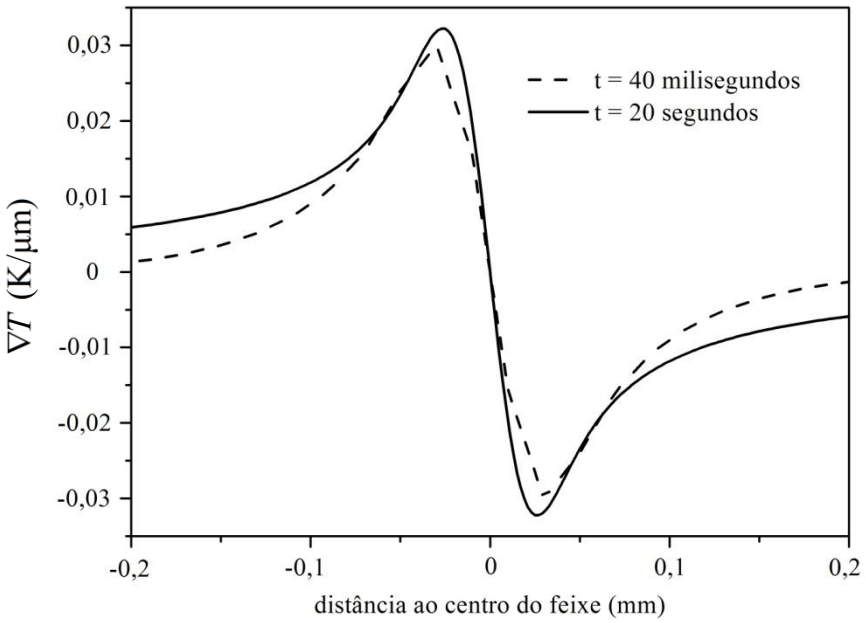

Figura 2.2: Perfil da amplitude do gradiente de temperatura para tempos de 40 milisegundos e 20 segundos, mostrando que a lente térmica praticamente satura em t = 40 ms.

A seguinte descrição é baseada no MLTG, adaptado para a obtenção tanto da constante de difusão D_M quanto para o coeficiente Soret S_T. A equação da continuidade pode ser escrita da seguinte forma, para uma solução com concentração em volume de nanopartículas Φ:

$$\frac{\partial \Phi(r,t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_M = 0, \tag{2.8}$$

utilizando a equação (1.9) e a equação do calor (2.3) no estado estacionário, resulta em:

$$\frac{\partial \Phi(r,t)}{\partial t} = D_M \nabla^2 \Phi(r,t) - \frac{S_T \Phi D_M \dot{q}(r,t)}{\kappa}. \tag{2.9}$$

Sendo uma equação muito semelhante à equação do calor, pode ser resolvida da mesma forma

para obter a mudança de concentração através da amostra. A equação para $\Delta\Phi(r,t)$ fica:

$$\Delta\Phi(r,t) = -\frac{0,06\alpha P S_T \Phi}{\kappa\lambda}\left(\ln\left(1+\frac{2t}{t_{Soret}}\right)-\frac{2r^2}{w^2}\left(\frac{2t}{2t+t_{Soret}}\right)\right), \tag{2.10}$$

onde definimos o tempo característico do efeito Soret como:

$$t_{Soret} = \frac{w^2}{4D_M}, \tag{2.11}$$

que depende apenas do raio do feixe e da constante de difusão de massa D_M.

A mudança no perfil de concentração altera o índice de refração da forma

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{d\Phi}\Delta\Phi(r,t), \tag{2.12}$$

onde $dn/d\Phi$ é a mudança no índice de refração com a concentração. A partir destas equações, definimos a distância focal f_S da lente de matéria, devido ao efeito Soret:

$$\frac{1}{f_S} = -b\frac{dn}{d\Phi}\left(\frac{d^2}{dr^2}\Delta\Phi(r,t)\right)_{r=0}, \tag{2.13}$$

e podemos escrever a expressão:

$$\frac{z_0}{f_S} = -\frac{0,24\alpha P b z_0 S_T \Phi}{\pi\kappa w_0^2(1+\gamma^2)}\frac{dn}{d\Phi}\frac{2t}{2t+t_{Soret}} = \frac{C_S}{1+\gamma^2}\frac{2t}{2t+t_{Soret}}$$

Obtemos a amplitude da lente de matéria C_S, dependente do coeficiente Soret e parâmetros conhecidos:

$$C_S = -\frac{0,24\alpha P b S_T \Phi}{\kappa\lambda}\frac{dn}{d\Phi}. \tag{2.14}$$

2.3 A lente de origem eletrônica

O experimento de Varredura-Z desenvolvido por M. Sheik-Bahae foi originalmente proposto para medir o índice de refração não-linear de um material [91,107]. A origem deste efeito de lente está nos processos eletrônicos, e é relacionado à não-linearidade de terceira ordem, ou seja, processos relacionados a χ^3. Esses processos ocorrem com absorção eletrônica

de dois fótons, o que requer luz *laser* pulsada de altas intensidades e pode induzir a formação de gradientes de concentração de partículas dependendo da frequência dos pulsos [108].

Contudo, podem ocorrer outros efeitos eletrônicos na amostra para baixas intensidades de luz usadas com *laser* de luz contínua. Estes processos também geram gradiente de índice de refração devido à dependência na coordenada r da intensidade do feixe Gaussiano. A distância focal f_E da lente associada a esses efeitos eletrônicos pode ser obtida utilizando a equação (2.1) para a intensidade $I(r, t)$:

$$\frac{z_0}{f_E} = -bz_0 \frac{dn}{dI}\left(\frac{d^2}{dr^2} I(r,t)\right)_{r=0} = \frac{C_N}{(1+\gamma^2)^2}, \tag{2.15}$$

sendo que dn/dI é a mudança de índice de refração com a intensidade e C_N é a amplitude da mudança de fase induzida pela lente:

$$C_N = -\frac{8Pbz_0}{\pi w_0^4}\frac{dn}{dI}. \tag{2.16}$$

2.4 Mudança de intensidade no centro do feixe

Um modelo que leva em consideração todos os efeitos causados pela passagem de luz na amostra foi desenvolvido por Alves *et al* [59] e chamado de modelo de lente térmica generalizado (MLTG). Neste caso, o coeficiente Soret pode ser obtido através da equação da transmitância normalizada, sendo que as amplitudes das lentes térmica e eletrônica dependem apenas de parâmetros conhecidos. Os autores mostram que o modelo pode ser utilizado para determinar o coeficiente Soret em amostras de alta absorção, como os ferrofluidos [109]. Como estudamos amostras muito semelhantes, é conveniente seguir as bases estabelecidas no MLTG.

No experimento de Varredura-Z, o feixe de luz com perfil de intensidade Gaussiano usado para irradiar a amostra é focalizado e a amostra é deslocada por várias posições em torno do foco. Dessa forma, a intensidade do feixe na amostra muda em cada posição devido à

mudança do raio do feixe. Isso também implica em uma mudança da intensidade medida através da íris do detector localizado distante da amostra, como mostra a Figura 2.3.

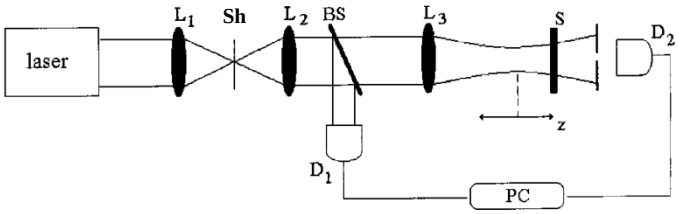

Figura 2.3. Esquema simplificado de Varredura-Z: a amostra **S** é deslocada por várias posições **z**, alterando a intensidade na íris em frente ao detector **D₂**; a duração dos pulsos de luz é controlada pelo *shutter* mecânico **Sh**. Mais detalhes estão no próximo capítulo.

Seguindo os pressupostos do MLTG, consideramos que cada efeito de lente ocorre com tempos característicos distantes na escala temporal: o efeito eletrônico ocorre de femto a nano segundos, a lente térmica em alguns milissegundos e a lente de matéria leva alguns segundos para se estabilizar. Dessa forma, veremos que é possível analisar separadamente o sinal de cada lente. Baseado no MLTG, a mudança do índice de refração da amostra para tempos longos é dada por:

$$\delta n(r,t) = \frac{dn}{dI}\delta I(r,t) + \frac{dn}{dT}\delta T(r,t) + \frac{dn}{d\Phi}\delta\Phi(r,t)\,.$$

Sendo que a distância focal total é dada por:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_N} + \frac{1}{f_T} + \frac{1}{f_S}\,. \tag{2.17}$$

Podemos utilizar a matriz ABCD para propagação de luz em elementos ópticos, e encontrar uma expressão para a mudança de intensidade $I\,(z,t)$ no centro do feixe medida pelo detector D_2 da figura 2.3:

$$I(z,t) = \frac{I'(z,t)}{\left(1 - 2\gamma\frac{z_0}{f} + (1+\gamma^2)\left(\frac{z_0}{f}\right)^2\right)}\,, \tag{2.18}$$

onde $I'\,(z,t)$ é a intensidade medida em uma posição z distante ($z \gg z_0$), onde os efeitos

induzidos são praticamente nulos devido à baixa intensidade do feixe. É comum definirmos a razão entre as intensidades como a transmitância normalizada T_N:

$$T_N = \frac{I(z,t)}{I'(z,t)}. \tag{2.19}$$

A equação que incorpora a mudança total de intensidade é obtida pela substituição da Eq. (2.17) na Eq. (2.18):

$$T_N = \frac{1}{1-2\gamma A+(1+\gamma^2)A^2}, \tag{2.20}$$

$$A = \frac{C_S}{(1+\gamma^2)}\left(\frac{2\mathrm{t}}{2\mathrm{t}+t_{Soret}}\right)+\frac{C_T}{(1+\gamma^2)}\left(\frac{2\mathrm{t}}{2\mathrm{t}+t_{th}}\right)+\frac{C_N}{(1+\gamma^2)^2}.$$

Este é o principal resultado do MLTG, mostrando que é possível obter a amplitude de lente de matéria C_S, com os efeitos eletrônico e térmico também presentes. Na próxima seção mostramos como obter T_N para todos os efeitos de lente separadamente.

2.5 Obtendo T_N na Varredura-Z

A priori, segundo o MLTG, podemos obter as amplitudes de lente dos três efeitos realizando um único experimento, com pulsos de luz de tempos muito longos (t_{Soret}). Como será mais bem explicado no capítulo 3, a aquisição experimental dos dados em tempos longos limita a poucos pontos experimentais o regime térmico. Dessa forma, a realização de dois experimentos (correspondentes aos tempos térmico e Soret) permite uma análise mais detalhada do comportamento de cada efeito. Em um experimento de lente térmica a análise das lentes eletrônica e térmica é mais precisa, enquanto que no experimento de lente de matéria a precisão é aceitável apenas para o próprio efeito Soret.

Na Figura 2.4 estão representadas algumas curvas de evolução temporal para o experimento Soret, com a duração Δt dos pulsos controlada pelo *shutter* indicado na Figura 2.3. No tempo $t \rightarrow 0^+$ (setas abertas) a lente térmica está apenas no início e a mudança na

intensidade do sinal no início do pulso é devido ao efeito eletrônico. O transiente observado ainda no início do pulso representa a formação da lente térmica; após, o transiente de formação representa a lente de matéria. Três posições *z* são mostradas: a primeira para $z \gg z_0$, a segunda para *z* próxima de z_0 negativo e a terceira próxima a z_0 positivo.

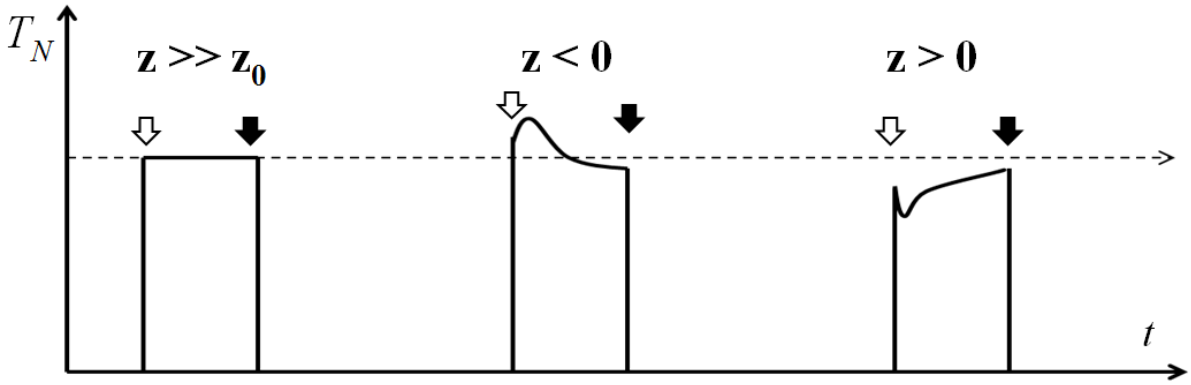

Figura 2.4: Ilustração dos pulsos de luz enviados à amostra em três regiões diferentes do eixo z. O início dos pulsos (t → 0) corresponde ao sinal de lente eletrônica e o fim dos pulsos à saturação da lente térmica (se Δt_{pulso} = 40 ms) ou à saturação da lente de matéria (se Δt_{pulso} = 20 s).

O gráfico de $T_N(z)$ para o efeito eletrônico é obtido usando a equação 3.19, fazendo a razão entre a intensidade em $t \to 0$ de várias posições *z* pela intensidade em uma posição *z* distante, onde os efeitos de lente são nulos. A partir da equação (2.20), obtém-se a seguinte expressão para T_N no limite de $t \to 0$:

$$T_N = \frac{1}{1 - 2\gamma\left(\frac{C_N}{(1+\gamma^2)^2}\right) + (1+\gamma^2)\left(\frac{C_N}{(1+\gamma^2)^2}\right)^2}. \qquad (2.21)$$

A Figura 2.5 mostra o comportamento da equação 2.21 para amplitudes de fase positiva e negativa da lente eletrônica, que é o mesmo comportamento previsto pela teoria de Sheik- Bahae.

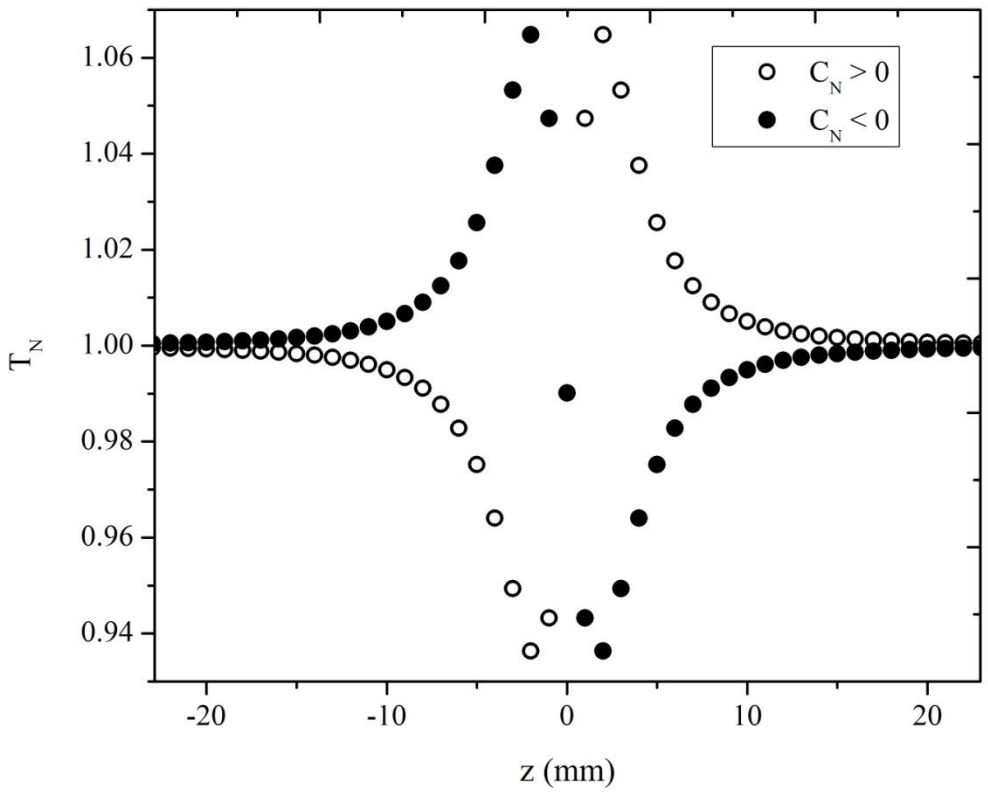

Figura 2.5: Gráficos de $T_N(z)$ obtidos a partir da equação (2.21) mostrando o comportamento da curva vale-pico (lente convergente) e pico-vale (lente divergente).

É possível obter também uma equação de $T_N(z)$ para a lente térmica. Utilizando a equação (2.19) e (2.20) para obter a relação I (z, t = 25 ms)/I (z, $t \rightarrow 0$) para todas as posições z desejadas, apenas o efeito térmico gera mudança de intensidade, no intervalo de tempo considerado. Obtém-se uma relação entre T_N e a amplitude de lente térmica através da equação (2.20):

$$T_N = \frac{1}{1-2\gamma\left(\frac{C_T}{(1+\gamma^2)}\frac{2\mathrm{t}}{2\mathrm{t}+t_{th}}\right)+(1+\gamma^2)\left(\frac{C_T}{(1+\gamma^2)}\frac{2\mathrm{t}}{2\mathrm{t}+t_{th}}\right)^2}. \qquad (2.22)$$

Podemos também fazer uma normalização de forma a considerar apenas a mudança de intensidade causada pela lente de matéria:

$$T_N(z) = \frac{I(z, t \to 25s)}{I(z, t \to 40ms)}, \tag{2.23}$$

e a equação (2.20), adaptada apenas para a lente de matéria, e que permite obter a amplitude C_S é:

$$T_N = \frac{1}{1 - 2\gamma\left(\frac{C_S}{(1+\gamma^2)}\frac{2\mathrm{t}}{2\mathrm{t}+t_{Soret}}\right) + (1+\gamma^2)\left(\frac{C_S}{(1+\gamma^2)}\frac{2\mathrm{t}}{2\mathrm{t}+t_{Soret}}\right)^2}. \tag{2.24}$$

Os gráficos da Figura 2.5 também simulam o comportamento da lente de matéria para amplitudes negativa e positiva de C_S, de forma semelhante a C_N.

2.6 Limitações no uso dos modelos de lentes

Os modelos de lentes ópticas apresentados anteriormente supõem que a única forma de transporte do calor na amostra é através da condução. Para evitar transporte de calor por convecção livre, é necessário respeitar a limitação imposta pela geometria do experimento. Whinnery [109] calculou uma expressão para a convecção livre e o limite para o qual esta é desprezível em relação à condução. A limitação imposta é que

$$\alpha P \ll \frac{32\eta\kappa^2}{\beta g c_p w^3} \tag{2.25}$$

onde β é o coeficiente de expansão térmica. Como utilizamos o feixe Gaussiano com raio de algumas dezenas de microns na região próxima ao foco, esta condição é facilmente obtida e verificamos que o transporte de calor ocorre através da condução.

Aberração esférica é outro fenômeno que pode ocorrer na passagem do feixe *laser* pela amostra. Akhmanov *et al* [110] mostraram que anéis devidos à aberração aparecem quando a divergência do feixe devido à ação da lente térmica se aproxima da divergência inicial do feixe Gaussiano. A condição para a máxima amplitude de fase da lente térmica resulta em:

$$P_{abs} < \frac{1,6\lambda\kappa}{dn/dT},$$

onde a potência absorvida P_{abs} é dada por αPb. Esta condição é satisfeita através do controle da potência P incidente sobre a amostra. Amostras com elevado coeficiente de absorção, caso dos ferrofluidos, devem receber baixas potências de irradiação. Quando ocorre aberração, é possível observar os anéis de Ayre quando o feixe está expandido na posição do detector, fazendo com que a intensidade no centro do feixe aumente, devido ao efeito indesejável.

Outra forma de analisar a ocorrência de convecção é comparar os tempos característicos de difusão do calor em cada fenômeno. Isso foi feito por Rusconi *et al* [106], onde se concluiu que, para que o tempo característico de condução seja muito menor que o de convecção, a seguinte condição deve ser considerada:

$$wl_g^2 \ll \frac{4\eta_c D_{th}}{g\beta\Delta T},$$

sendo l_g a distância sobre a qual o empuxo hidrodinâmico age e η_c a viscosidade cinemática. Fazendo a mesma comparação à lente de matéria obtém-se uma condição muito mais restritiva do que aquela para a condução de calor. Neste caso, considerar que o tempo de difusão de matéria seja muito menor que o tempo de convecção, resulta em

$$wl_g^2 \ll \frac{4\eta_c D_M}{g\beta\Delta T}. \tag{2.26}$$

Esta última é mais restritiva porque $D_M >> D_{th}$, como discutido anteriormente. Basta que apenas esta condição seja satisfeita a fim de evitar contribuições originadas por convecção.

3. Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão descritas as amostras de ferrofluidos utilizadas e apresentados os detalhes experimentais para a obtenção das grandezas físicas no experimento de lente de matéria. Como se pôde ver no capítulo anterior, a obtenção do coeficiente Soret pela técnica de Varredura-Z depende de outras grandezas que devem ser determinadas por técnicas independentes.

Os procedimentos experimentais da técnica de Varredura-Z serão descritos em detalhes, principalmente para a obtenção experimental das curvas de transmitância normalizada e análise dos dados obtidos.

Uma técnica complementar foi utilizada para analisar as características das partículas pelo efeito de aquecimento atribuído à Varredura-Z. Através dos experimentos de titulação

potenciométrica e condutimétrica, a carga superficial das partículas pôde ser determinada para investigar seu valor nas temperaturas induzidas na Varredura-Z.

3.1 Amostras

As amostras de ferrofluido foram sintetizadas pelo método padrão desenvolvido por Massart [111], no Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília em colaboração com pesquisadores do mesmo. A síntese consiste de três passos: síntese do núcleo sólido de ferrite, tratamento químico da superfície e peptização das nanopartículas em solução aquosa. Partículas de MFe_2O_4 são obtidas pela coprecipitação de solução aquosa de $M(NO_3)$-$FeCl_3$ em meio alcalino a uma temperatura suficientemente elevada que permita reação química, sendo M o átomo metálico de interesse (Co^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}, Zn^{+2}). O próximo passo é lavar o precipitado com água pura e uma solução de HNO_3 a 2 mol/L e aquecer novamente em solução de $Fe(NO_3)_3$ a 0,5 mol/L, lavando novamente. Este passo é muito importante, pois gera uma camada de maguemita (γ-Fe_2O_3) e os sítios de cargas na superfície da nanopartícula. A dispersão em uma solução ácida de HNO_3 a 0,001 mol/L gera uma solução coloidal com cargas eletrostáticas na superfície das nanopartículas, devido à protonação dos sítios, garantindo sua estabilidade. A determinação do diâmetro mais provável d_0 das nanopartículas e a polidispersidade foi feita por experimentos de difração de raios X, e os resultados são mostrados na tabela 1.

As amostras foram fornecidas com diâmetro mais provável d_0 das nanopartículas e fração volumétrica Φ determinados e possuindo pH = 3. As concentrações disponíveis são de 0,1%, 0,5% e 1,0%. A diluição para a concentração desejada nos experimentos de Varredura-Z é feita com uma solução de HNO_3 a 0,001 mol/L, para preservar as propriedades originais das nanopartículas. A quantidade da solução V_{sol} necessária para diluição é calculada pela equação

3.1:

$$\Phi_f V_f = \Phi_i (V_f - V_{sol}), \tag{3.1}$$

sendo V_f o volume final desejado, Φ_f e Φ_i as concentrações final e inicial.

Para os experimentos de determinação de S_T em função do diâmetro médio d_0, as amostras foram diluídas para Φ_f = 0,15 %. Para os experimentos de S_T em função do pH, escolhemos a amostra com o menor tempo Soret característico, ou seja, a de menor tamanho (FF1), usando também Φ_f = 0,15 %. As diluições foram feitas com uso da equação:

$$\left[c_i^{ion}\right]V_i = \left[c_f^{ion}\right]V_f \quad \text{e} \quad pH = -\log[c^{ion}], \tag{3.2}$$

onde $[c^{ion}]$ é a concentração de íon H^+.

O porta amostra consiste de duas lâminas de vidro limpas separadas por um espaçador com espessura conhecida. A limpeza dos vidros é feita por processo padrão, colocando os vidros com soluções no banho ultrassônico na seguinte ordem: água e detergente, acetona, álcool e água Mili-Q, cada uma durante 30 minutos. A espessura da amostra é importante, pois esta deve ser fina o suficiente de forma a não alterar a curvatura do feixe na direção *z*. Para espaçadores de 80 μm de espessura este efeito não é observado, sendo utilizado nos experimentos de Varredura-Z.

3.2 Medidas de α e $\partial n/\partial\Phi$.

Após a montagem do porta amostra e a inserção da solução, o coeficiente de absorção é medido em um spectrofotômetro UV/Vis (modelo 2800 UNICO), para o comprimento de onda λ = 532 nm, correspondente ao comprimento de onda do experimento de Varredura-Z. Após a calibração do spectrofotômetro com uma cubeta vazia de referência, medimos diretamente a absorbância *A* da amostra. O coeficiente de absorção α pode ser relacionado com *A* através da equação: $A = log(I/I_0)$, sendo que $I = I_0 e^{-\alpha b}$ e encontramos uma equação para o cálculo direto de α: $\alpha = (A\ ln10)/b$, I_0 é a intensidade incidente na amostra, *I* é a intensidade

após a amostra e *b* a espessura.

Além disso, o MLTG exige que se conheçam as constantes $\partial n/\partial T$ e $\partial n/\partial \Phi$ que são características do material. O coeficiente $\partial n/\partial T$ não será necessário, pois utilizaremos a equação (3.23), dependente apenas de C_S. Para medir o índice de refração em função da concentração utilizamos um refratômetro de Abbe. Este equipamento utiliza uma lâmpada de sódio de $\lambda = 589$ nm , a qual é refratada por dois prismas, entre os quais é inserida a solução de ferrofluido. Um banho térmico acoplado ao conjunto de prismas controla a temperatura na amostra com precisão de 0,1°C. A escala de leitura calibrada fornece uma medida direta do índice de refração, com precisão $\Delta n = 0{,}0002$. A limitação destes experimentos está na alta absorção dos ferrofluidos: para observar mudanças significativas além da escala do equipamento é necessário aumentar a concentração, o que torna a leitura difícil devido à alta absorção da luz.

A tabela 1 mostra os dados de d_0, α, polidispersidade (σ_D), o tipo de átomo M e a potência do *laser P* e utilizada em cada amostra para gerar o mesmo gradiente de temperatura em todas as amostras.

Amostra	**M**	d_0 **(nm)**	σ_D	α **(cm^{-1})**	**P (mW)**
FF1	Co	3,2	0.2	89,2 ± 1,7	2,95 ± 0,15
FF2	Mn	4,2	0.2	57,3 ± 1,1	4,60 ± 0,23
FF3	Co	8,0	0.2	135,0 ± 2,6	1,94 ± 0,08
FF4	Co	9,0	0.2	96,4 ± 1,8	2,70 ± 0,14
FF5	Co	13,6	0.2	105,0 ± 1,9	2,50 ± 0,12

Tabela 1: Valores do diâmetro d_0, polidispersidade σ_D, o coeficiente de absorção α e potência *P*.

3.3 Procedimento Experimental na técnica de Varredura-Z

A Figura 3.1 mostra um esquema do aparato experimental utilizado na Varredura-Z. A

fonte de luz utilizada é um *laser* Nd:YVO4 cw (*continuous wave*), de comprimento de onda λ = 532 nm. A faixa de potência de luz disponível é de 0,01 W a 10 W. Como ferrofluidos são forte absorvedores, as medidas são realizadas na faixa de baixa potência, até mesmo abaixo de 0,01W. Para isso, atenuadores são utilizados para diminuir a intensidade do feixe incidente. Basicamente, o experimento consiste em analisar a mudança de intensidade no centro do feixe Gaussiano após um pulso de largura Δt passar pela amostra, a qual produz os efeitos de lentes já conhecidos.

O controle da duração Δt dos pulsos é realizado por um *shutter* mecânico, que possui controle de abertura eletrônico pelo programa de aquisição de dados, onde duas lentes (L1 e L2) focalizam o feixe para que o tempo de corte mecânico pelo *shutter* seja o menor possível. A duração dos pulsos é escolhida levando em consideração a equação para o tempo característico de difusão de massa t_{Soret}. Os pulsos de luz devem ser longos o bastante para que a mudança temporal alcance a tendência de saturação para as posições z em torno da posição $\sqrt{2}z_0$, onde a máxima curvatura do feixe induz a máxima resposta na amostra [98]. Para as nanopartículas de tamanhos menores FF1 e FF2, Δt = 15 segundos é suficiente, enquanto que para as amostras de partículas maiores Δt = 20 segundos é necessário.

Após o feixe passar pelo *shutter*, ele é direcionado para a lente principal (L3) da Varredura-Z. Na região onde é focalizado, um carrinho desloca a amostra com precisão micrométrica, sendo controlado através do microcomputador pelo programa de aquisição. O número de posições a serem realizadas as medidas, o número de medidas em cada posição e o intervalo Δz entre as posições *z* sucessivas são informados ao programa no início do experimento.

Após a amostra, um divisor de feixe direciona a luz para dois detectores: o primeiro deles (D1), posicionado distante da amostra e alinhado com a mesma, faz a leitura da mudança de intensidade no centro do feixe. Na sua posição, o feixe já possui vários

centímetros de raio, e uma íris de aproximadamente 2 mm é posicionada em frente ao detector para selecionar apenas a região central ao feixe. O segundo detector (D2) recebe o feixe focalizado no fotodiodo. A possível variação na intensidade lida por este detector indica que a amostra passou a absorver mais luz. Os dois detectores são conectados a um osciloscópio,

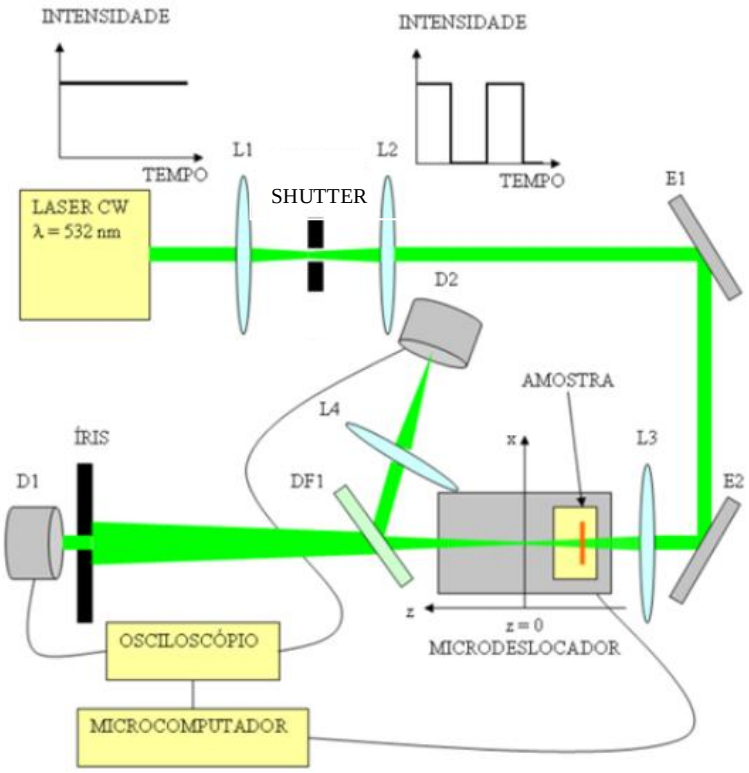

Figura 3.1: Esquema detalhado do aparato experimental utilizado para o experimento de Varredura-Z.

que faz a leitura temporal da intensidade de um pulso de duração Δt. O osciloscópio é disparado pelo programa ao mesmo tempo em que o *shutter* é aberto, e a informação em sua tela é lida apenas 30 segundos após o *shutter* fechar, intervalo de tempo suficiente para a amostra voltar às condições iniciais para a próxima medida. Todas as leituras de evolução temporal dos dois detectores são armazenadas em único arquivo, o qual é possível abrir no programa de aquisição e fazer a normalização (2.23). Para facilitar a visualização, o programa mostra os valores de intensidade I em cada ponto z, para todos os pontos adquiridos pelo osciloscópio. É possível visualizar imediatamente de forma qualitativa a existência das lentes eletrônica e térmica, observando $I(z)$ dos primeiros 3 pontos adquiridos (sendo a frequência de

aquisição do osciloscópio de 100 Hz) após a abertura do *shutter*.

Realizando um experimento apenas de lente térmica com Δt de 25 ms e frequência de aquisição de 10^5 Hz , a lente eletrônica é observada mais nitidamente. Isso porque a resolução do experimento ajuda a separar os efeitos que ocorrem em escalas de tempo diferentes. No caso do experimento de lente térmica, a resolução temporal é de cerca de 50 μs, sendo que o primeiro ponto adquirido contém o sinal eletrônico e muito pouco sinal devido à lente térmica. Para o experimento de lente de matéria, a resolução de 10 ms entre os pontos adquiridos permite identificar um ponto para normalização, onde a lente térmica tenha saturado, e a lente de matéria ainda não esteja se formando. Isto valida experimentalmente o que é mostrado nos gráficos da figura 2.2 e a normalização (2.23). Ao realizar a normalização (2.23) para a curva de efeito Soret, o programa gera uma tabela de dados com 3 colunas: posição *z*, T_N e o desvio padrão da média. A tabela pode ser aberta em qualquer programa para tratamento de dados (Origin, QtiPlot), e a equação (2.24) pode ser ajustada.

3.4 Medida da carga superficial

As medidas simultâneas utilizando as técnicas potenciométrica e condutimétrica permitem a determinação da concentração dos sítios superficiais. Aplicamos estas técnicas experimentais para investigar a carga superficial das nanopartículas de ferrofluidos para a máxima e a mínima temperatura que atinge o experimento de Varredura-Z, 23 °C (temperatura ambiente) e 30 °C (temperatura máxima induzida no ponto central do feixe *laser*).

Realizamos estes experimentos preparando uma solução ácida de ferrofluido pH = 2, dentro de um béquer. O volume total de solução inicial ficou em torno de 17 mL e a concentração em fração de volume de nanopartículas é em torno de Φ = 0,07% para todas as

soluções, valor muito baixo em comparação ao utilizado em outros trabalhos publicados [16,17], devido a pouca quantidade de amostra disponível. Os eletrodos do potenciômetro [Quimis Modelo Q400MT] e condutímetro [Quimis Modelo Q-795M2] foram imersos na solução, e parte superior do béquer fechada com parafilme para evitar evaporação durante o experimento.

A solução titulante utilizada foi NaOH a 0,1 M. O volume de solução titulada em cada passo varia dependendo da faixa de leitura do pH: para pH baixos e altos, quando estão presentes altas concentrações de H^+ e OH^- respectivamente, 100 μl de solução é adicionada; este volume é reduzido até 10 μl para valores próximos ao pH de ponto de carga zero. Um tempo de 5 minutos é aguardado entre dois passos de titulação; a solução no béquer é agitada de forma sutil e constantemente para evitar precipitação quando a mudança de pH induz mudança de fase no ferrofluido. Estes passos garantem que a amostra esteja homogênea antes da próxima titulação, sendo o pH e a condutividade lidos 5 minutos após cada titulação.

4. Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos experimentos para a investigação da termodifusão em ferrofluidos com carga superficial positiva. A primeira seção traz os resultados para as medidas de carga superficial. Os detalhes do método para obtenção do seu valor são descritos utilizando os gráficos de pH e condutividade em função do volume de solução titulante. Na segunda parte estão os resultados para os experimentos referentes à técnica de Varredura-Z.

Os dados obtidos na Varredura-Z são apresentados em três etapas: uma referente ao experimento na escala de tempo de milisegundos, que identifica qualitativamente as lentes eletrônica e térmica gerada nos ferrofluidos; a segunda etapa mostra os experimentos de coeficiente Soret em função do tamanho de partículas; por fim, os dados de coeficiente Soret em função do pH.

4.1 Carga superficial das nanopartículas

Como vimos no Capítulo 1, a solução coloidal de ferrofluido com partículas positivamente carregadas é composta pelo fluido de transporte, nanopartículas sólidas, íons livres e prótons superficiais nos sítios de cargas. Estes últimos geram a densidade de carga superficial. A mudança da carga superficial com a temperatura já foi observada experimentalmente em nanopartículas metálicas [19]. Em modelos de termodifusão elaborados a partir da mudança de energia eletrostática em torno da nanopartícula [65], a taxa de mudança da carga superficial com a temperatura é levada em consideração nas expressões obtidas para S_T, como na equação (1.12).

Nos experimentos de Varredura-Z realizados para obter o coeficiente Soret, o aumento de temperatura na região irradiada foi estimado com base nas equações do modelo de lente térmica. Para investigar a influência da temperatura sobre o equilíbrio das reações ácido base das equações (1.4) e (1.5), realizamos medidas de densidade de carga superficial para a temperatura ambiente e para a máxima temperatura alcançada pela amostra no centro do feixe Gaussiano.

A quantidade de íons presentes na superfície das nanopartículas pode ser determinada a partir de experimentos simultâneos de potenciometria e condutimetria, medindo a quantidade de solução titulante equivalente. Seguindo os procedimentos experimentais do capítulo anterior, obtemos resultados como mostrado na Figura 4.1. Os gráficos mostram os valores de pH e condutividade κ em função do volume de NaOH titulado para a amostra FF5, para a temperatura T = 30 °C. A solução de ferrofluido está inicialmente em pH próximo de 2, e a cada passo de titulação são anotados os novos valores de pH e condutividade.

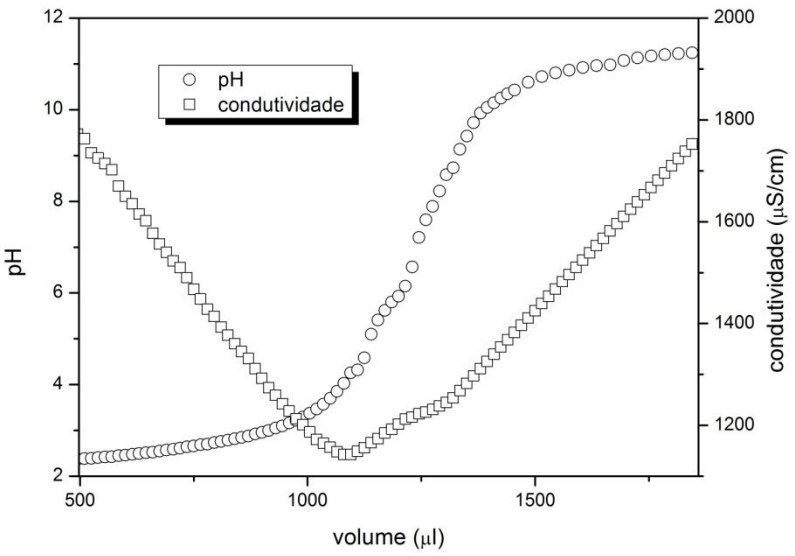

Figura 4.1: Gráficos de pH e condutividade em função do volume de solução titulante obtidos para a amostra FF5.

A curva de condutividade mostra três comportamentos distintos. Primeiro, diminui de forma linear com o aumento de titulante: este processo está relacionado com a anulação dos íons H^+ (ou H_3O^+), livres na solução, pelos íons OH^- do titulante, sendo que o menor número de íons livres em solução resulta em valor menor de condutividade. Após o cancelamento elétrico desses íons livres na solução, os íons do titulante reagem com as cargas protonadas na superfície das nanopartículas e geram o comportamento em torno do mínimo visto no gráfico. Após passar pelo mínimo, ocorre um pequeno aumento aproximadamente linear, seguido por uma segunda inflexão mais suave, retornando após à dependência linear. Esta segunda inflexão é gerada pela desprotonação dos sítios superficiais, gerando carga superficial negativa.

As constantes de equilíbrio de cargas pK_1 e pK_2 das equações (1.4) e (1.5) são determinadas a partir da leitura do volume correspondente no gráfico da condutividade, sendo feita a leitura de pH para estes valores de volume. Em torno do primeiro mínimo é onde ocorre a equação governada pela constate pK_1, e na segunda inflexão de valor constante é

governada por pK_2. Podemos determinar estas constantes através dos pontos de equivalência (EP), como mostrado em detalhes na Figura 4.2.

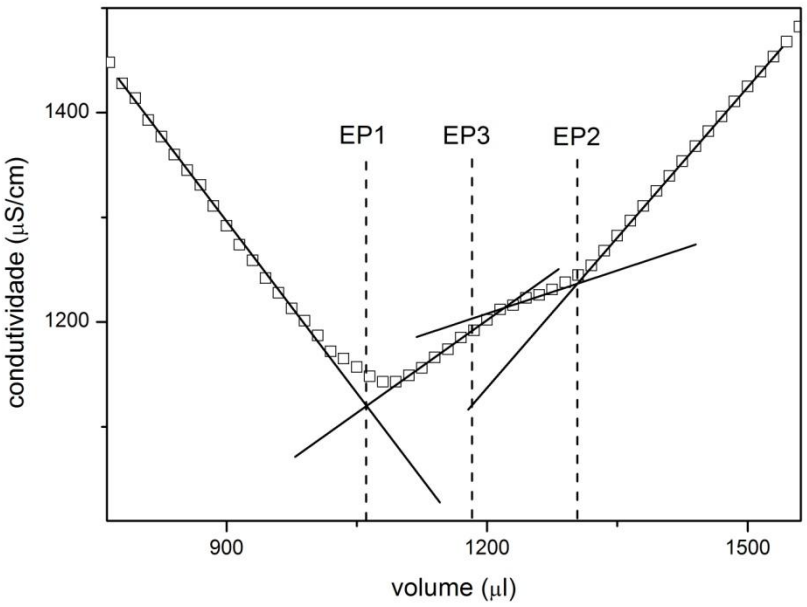

Figura 4.2: Análise das partes lineares da curva de condutimetria para obtenção dos pontos de equivalência.

Os pontos de equivalência (EP*i*) são determinados a partir da extrapolação das partes lineares da curva. O valor dos pK's são definidos no volume exato entre os pontos EP1 e EP3 (V_{pK1}) e entre os pontos EP3 e EP2 (V_{pK2}). A leitura do pH para os determinados volumes de titulante fornece os valores das constantes pK_1 e pK_2. A concentração dos sítios superficiais *C* é obtida pelo volume de titulante entre EP1 e EP3: $C = (V_{EP3} - V_{EP1})$ [NaOH] / V. Dessa forma, é possível obter a carga superficial em função do pH da solução a partir da equação (1.8). A Figura 4.3 mostra os resultados para as duas temperaturas limites da Varredura-Z.

À temperatura ambiente, a amostra possui maior densidade de cargas, sendo que para T = 30 °C a densidade é cerca de 30 % menor. Este dado pode ser utilizado para interpretação do comportamento termofílico destes ferrofluidos, já observados por Varredura-Z [55]. A equação (1.1) mostra que a energia potencial eletrostática gerada por uma nanopartícula

eletrostaticamente carregada depende da densidade superficial de cargas σ. Como sabemos o perfil de temperatura gerado na amostra, podemos atribuir uma variação espacial semelhante para a variação de cargas Δσ. Sendo que a proximidade das nanopartículas diminui para menores valores de energia potencial, este perfil de Δσ gera um gradiente espacial na posição de equilíbrio representado na Figura 2.2, que representa o equilíbrio da soma de todas as forças interpartículas.

Este fenômeno pode ser o responsável pela geração do fluxo de partículas para a região de menor interação, justificando o comportamento termofílico intrínseco de ferrofluidos positivamente carregados.

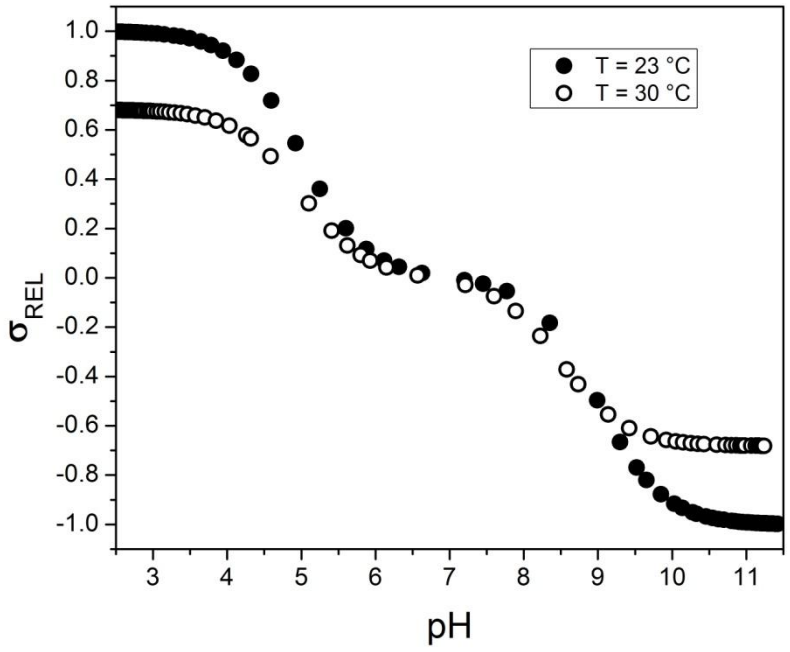

Figura 4.3: Densidade de carga superficial em função do pH da amostra FF5 para temperaturas de T = 23 °C e T = 30 °C. Os valores foram normalizados para o máximo valor alcançado na temperatura ambiente, para facilitar a visualização da diferença com relação à temperatura máxima alcançada na Varredura-Z.

As curvas experimentais da Figura 4.3 mostram que a carga superficial atinge um valor de saturação (σ_{sat}), tornando-se independente para baixos e altos valores de pH. O valor de σ_{sat} pode ser obtido pela simplificação da equação (1.8): $\sigma_{sat} = (FVC)/A$. Os valores

obtidos para a amostra FF5 foram $\sigma_{sat}(23\ °C) = (0{,}12 \pm 0{,}02)$ C/m² e $\sigma_{sat}(30\ °C) = (0{,}08 \pm 0{,}01)$ C/m^2. Estes experimentos não foram realizados para as demais amostras, mas é viável supor que o mesmo comportamento ocorra em todos os ferrofluidos eletrostaticamente carregados. A variação $\sigma(T)$ é levada em consideração na análise de experimentos de termodifusão.

4.2 Medidas de $\partial n/\partial\Phi$

O índice de refração n do ferrofluido aumenta com o aumento da concentração de nanopartículas devido ao maior índice de refração dos grãos em relação à água. A Figura 4.4 mostra os valores obtidos para o índice de refração da amostra FF1 em função da concentração Φ de nanopartículas. O ajuste linear dos dados baseado na equação (2.12) permite obter o coeficiente $\partial n/\partial\Phi = 0{,}0152 \pm 0{,}0070$, que é um valor próximo ao normalmente obtido para ferrofluidos semelhantes [67]. Nosso resultado é bom, porém não aconselhável para usar no cálculo de S_T. Isso porque ele é obtido para $\lambda = 589$ nm enquanto é utilizado $\lambda = 532$ nm na Varredura-Z e o efeito da dispersão de n com λ é difícil de ser considerado para o ferrofluido. Portanto, utilizaremos o resultado obtido em outros trabalhos, $\partial n/\partial\Phi = 0{,}0133$, obtido por método de interferência e utilizando $\lambda = 532$ nm. A utilização deste dado é válida dada a semelhança entre os ferrofluidos e a baixa concentração de nanopartículas utilizada.

Os experimentos para as demais amostras resultaram em valores experimentais muito semelhantes e valores de $\partial n/\partial\Phi$ pouco maiores que o resultado para FF1. Os resultados foram os seguintes: FF2 → $\partial n/\partial\Phi = 0{,}0160 \pm 0{,}0073$; FF3 → $\partial n/\partial\Phi = 0{,}0185 \pm 0{,}0085$; FF4 → $\partial n/\partial\Phi = 0{,}0163 \pm 0{,}0075$; FF5 → $\partial n/\partial\Phi = 0{,}0175 \pm 0{,}0080$. Os altos valores podem estar relacionados à maior absorção e maior dificuldade em realizar o experimento para amostras mais absorvedoras. Não há como afirmar sua variação com o tamanho de partícula, pois a

precisão do equipamento resulta em grande variação de $\partial n/\partial \Phi$ dentro do limite de erro experimental. Além disso, não há indício de que essa grandeza se altere significativamente com o tamanho de partícula para ferrofluidos de mesma natureza.

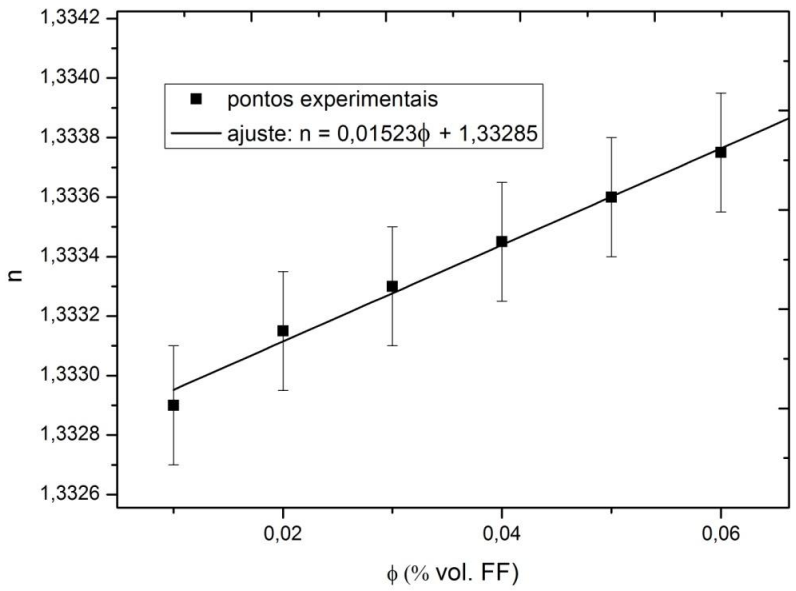

Figura 4.4: Dados obtidos para o índice refração em função da concentração de nanopartículas para a amostra FF1, fornecendo o coeficiente $\partial n/\partial \Phi$ para $\lambda = 589$ nm.

4.3 Experimentos de Varredura-Z

4.3.1 Escala de tempo de milisegundos

Os efeitos de lentes térmica e eletrônica são observados em experimentos com pulsos de luz de duração $\Delta t = 25$ ms e frequência de aquisição de ~ 10^5 Hz. A Figura 4.5 mostra duas curvas de evolução temporal obtidas para uma posição anterior e outra posterior ao foco do feixe. A transmitância foi normalizada pela equação (2.19), sendo que as curvas possuem sinal transmitido devido à lente eletrônica (primeiro ponto de aquisição), e sinal de lente térmica (responsável pela mudança temporal da intensidade). O *inset* mostra a mudança na transmitância causada apenas pela lente térmica:

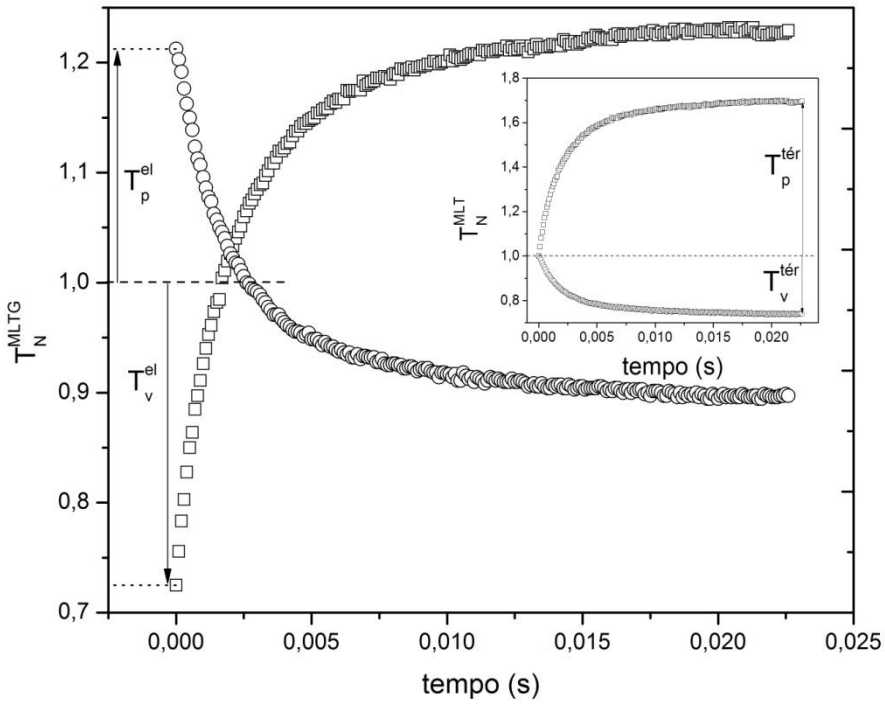

Figura 4.5: Evolução temporal para o experimento de lente térmica na amostra FF1 mostrando a normalização MLTG (equação 2.20) para obter o sinal de lente eletrônica (T^{el}) $T_N(z) = I(z, t \rightarrow 0) / I(z >> z_0, t \rightarrow 0)$. Sub-índices v e p são relativos aos valores de T_N para o vale e pico, respectivamente. *Inset*: normalização pela equação (2.22) para obtenção da amplitude de transmitância de lente térmica ($T^{tér}$).

Com a frequência de aquisição utilizada, o primeiro ponto adquirido após o corte mecânico do *shutter* é em torno de t ~ 50 μs. Para fazer uma análise correta dos efeitos eletrônico e térmico, deveríamos estimar a mudança de intensidade devido ao efeito térmico nestes primeiros 50 μs realizando a extrapolação das curvas de evolução para mais um ponto anterior ao primeiro adquirido. Porém este processo está na incerteza do próprio experimento, e deve ser avaliada a necessidade desta extrapolação.

As curvas pico – vale ou vale – pico, características da Varredura-Z, são obtidas a partir dos valores de T_N para várias posições z. A Figura 4.6 mostra o resultado para o experimento de lente térmica com a amostra FF1 obtido com a normalização segundo o MLTG (Eq. (2.20), com $C_S = 0$), que considera os sinais das lentes eletrônica e térmica.

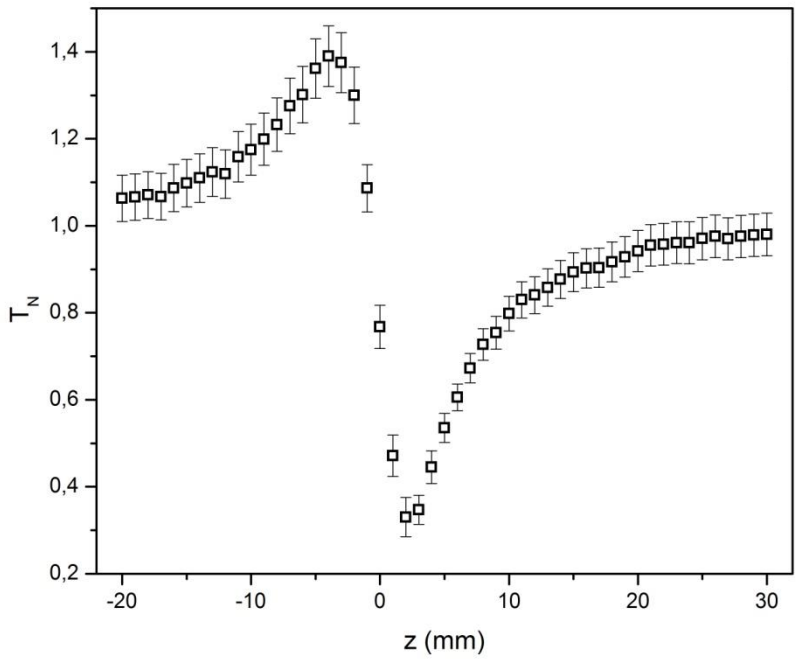

Figura 4.6: Curva de Varredura-Z (amostra FF1) obtida com a normalização MLTG (equação (2.19)) para Δt = 25 ms ($T_N(z)$ = I (z, t = 25 ms) / I (z >> z_0, t= 25 ms)). Equação (2.20) não representa os dados experimentais devido à assimetria pico – vale.

A descrição do modelo MLTG serve para casos onde ocorre simetria entre o pico e o vale, o que significa o mesmo efeito de lente nas posições simétricas -*z* e *z*. Porém o resultado na figura 4.6 mostra uma clara assimetria entre o pico e o vale, sendo que o pico é muito menor em relação ao vale. Para entender o que gera a assimetria, analisamos as duas lentes presentes de forma separada. A Figura 4.7 mostra os valores de $T_N(z)$ obtidos separadamente, para as lentes eletrônica e térmica, a partir da análise detalhada das transmitâncias eletrônica e térmica (mostradas em detalhes na Figura 4.5) para várias posições *z*. Como estamos apenas interessados em verificar qualitativamente estes dois efeitos, não cabe aqui uma análise detalhada com ajustes teóricos para obtenção das respectivas amplitudes em todas as amostras. No caso da figura 4.7, a potência foi menor (P ≅ 5 mW) em relação à utilizada para as figuras 4.5 e 4.6 (P ≅ 20 mW), de forma que as lentes eletrônica e térmica tivessem sinais com intensidades semelhantes. Isso foi testado experimentalmente e facilita a comparação

qualitativa feita abaixo.

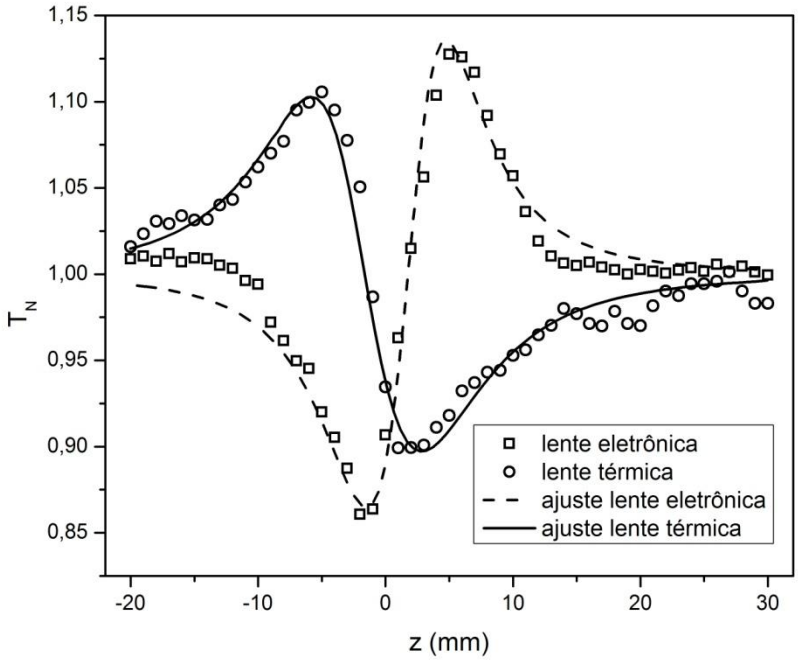

Figura 4.7: Separação do sinal das lentes eletrônica e térmica (amostra FF1) contidos em curvas de evolução temporal como aquelas mostradas na Figura 4.5 e respectivos ajuste teóricos com as equações (2.21) e (2.22).

A importante conclusão que as curvas de lentes eletrônica e térmica fornecem é o nítido deslocamento das posições de pico e vale, uma em relação à outra. Isso gera uma complicada soma de ambos os sinais ao realizarmos a normalização pela equação (2.20), sendo a separação dos dois efeitos a forma mais confiável de análise. A razão para ocorrer este deslocamento dos máximos relativos das duas lentes é a diferente dependência espacial das duas lentes. Como a lente térmica é uma técnica muito explorada em experimentos para determinação da condutividade da amostra, é provável que a descrição dos efeitos eletrônicos não esteja completa, apesar do bom ajuste das equações (2.21) e (2.22), na figura 4.7.

A característica vale – pico da lente eletrônica indica um comportamento de lente convergente, o que significa que o índice de refração aumenta no centro do *laser*. A origem física deste fenômeno não está bem compreendida para os experimentos realizados com *laser*

cw de baixa potência, mas supomos que pode ser um efeito simples de absorção eletrônica linear de um fóton, que depende da intensidade e poderia levar à formação de um gradiente de índice de refração radial.

4.3.2 Escala de tempo de segundos

Para a realização dos experimentos na escala de tempo de segundos é necessário utilizar a equação (2.11) para o tempo característico Soret. Este depende da constante de difusão D_M da amostra, por consequência do tamanho das nanopartículas. Os experimentos foram realizados com pulsos de duração de 15 e 20 segundos, dependendo do tempo característico estimado. A normalização da equação (2.23) fornece a transmitância devida apenas à lente de matéria, que é a única lente a alterar o índice de refração após $t \gtrsim 40$ ms . A Figura 4.8 mostra a evolução temporal da lente de matéria na amostra FF4 para duas posições z, anterior e posterior ao foco. Ajustes com a equação (2.24) usando t como variável para as posições fixas z = 1,5 mm e -3,0 mm fornecem o tempo característico, permitindo uma estimativa do coeficiente D_M das nanopartículas, que adquire valores pouco maiores em relação ao D_M referente ao tamanho d_0 determinado anteriormente.

O aumento de intensidade para $z > 0$ e a diminuição para $z < 0$ mostram que o feixe está sendo focalizado pela amostra devido ao aumento do índice de refração no centro do feixe. Assim a lente de matéria está se comportando como uma lente convergente. Isso demonstra o caráter termofílico dos ferrofluidos catiônicos, observado anteriormente. Para obter a amplitude da lente de matéria C_S, as curvas de evolução temporal para várias posições z são usadas para gerar a curva de $T_N(z) = I(z,t = 25\text{ s})/I(z, t \geq 40\text{ ms})$. Dessa forma, não aparece novamente a assimetria gerada pela lente eletrônica na normalização MLTG da equação (2.19), e a análise para obtenção de C_S se torna mais confiável. A Figura 4.9 mostra a curva de $T_N(z)$ para a amostra FF4.

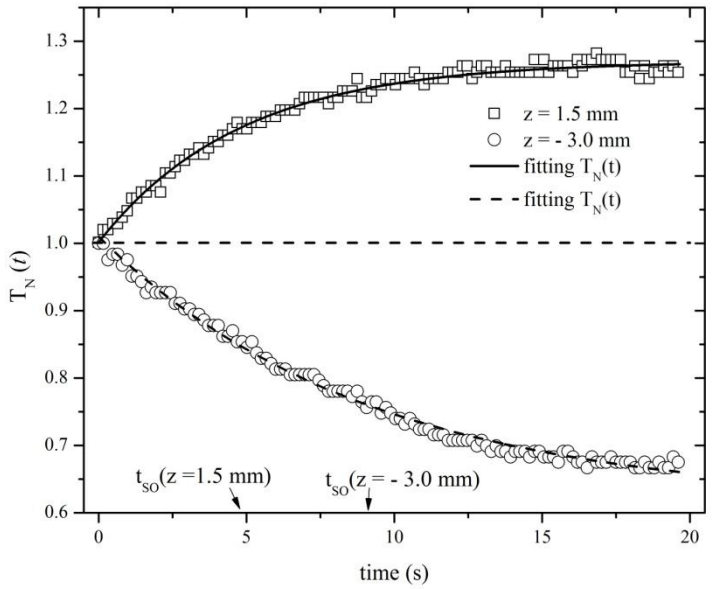

Figura 4.8 Evolução temporal da lente de matéria na amostra FF4. $T_N(t)$ é definido a partir da equação T_N = I (z, t)/I(z, t ~ 40 ms). t_{SO}(z = 1,5 mm) e t_{SO}(z = -3,0 mm) indicam o tempo característico do efeito Soret nas respectivas posições.

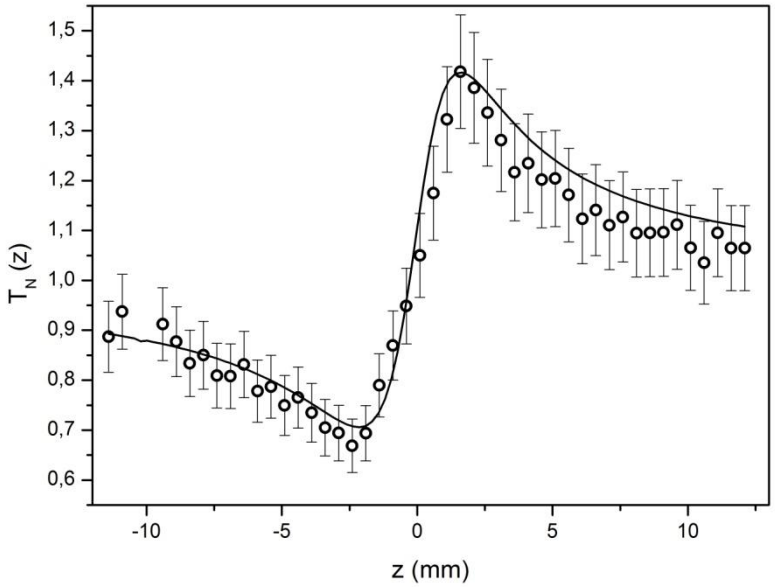

Figura 4.9: Curva de transmitância normalizada em função da posição *z* da amostra. As barras de erros são calculadas a partir da propagação de erros na divisão de duas grandezas com incertezas associadas, e considerando o desvio padrão da média de 5 medidas.

O ajuste realizado no gráfico anterior segue muito bem os dados experimentais,

indicando que a equação (2.24) para normalização é um bom método para obter a amplitude da lente de matéria.

4.4 Coeficiente Soret em função do tamanho de partículas

Com a definição do processo experimental explicado no capítulo anterior e os resultados apresentados na última seção para experimentos de milisegundos e segundos, a obtenção de S_T em função do tamanho d_0 é direta. Foram realizados experimentos de Varredura-Z na escala de tempo de segundos para todas as amostras FF*i*, com respectivas normalizações e ajustes teóricos realizados com a Eq. (2.24). A obtenção da amplitude de lente térmica para todas as amostras permite obter S_T x d_0.

Comparar resultados experimentais entre diferentes amostras pode ser uma questão difícil devido ao número de variáveis envolvidas. No caso destes experimentos, a comparação entre nossas amostras pode ser feita por conta dos seguintes aspectos: 1) todas as amostras foram diluídas para uma mesma concentração em volume de nanopartículas, $\Phi = 0{,}15\%$; 2) as diferenças no coeficiente de absorção foram compensadas na potência de irradiação do *laser*, de forma que o produto αP é o mesmo em todas as amostras, gerando o mesmo perfil de temperatura. Portanto, a fonte de origem da migração das partículas é a mesma em todas as amostras, sendo a única diferença o tamanho das partículas.

A Figura 4.10 mostra curvas de $T_N(z)$ obtidas para duas amostras, com visível diferença na amplitude de lente de matéria, e seus respectivos ajustes. A diferença nas amplitudes vale – pico é associada à variação na amplitude da lente de matéria C_S devido à diferença no tamanho médio das nanopartículas das amostras. O gráfico de S_T x d_0 é mostrado na Figura 4.11, que sugere uma dependência linear. Não há uma teoria fundamental de termodifusão que possa ser aplicada aos dados. Porém, vários modelos específicos para colóides eletricamente carregados encontram previsões para a dependência de S_T com o tamanho de partícula.

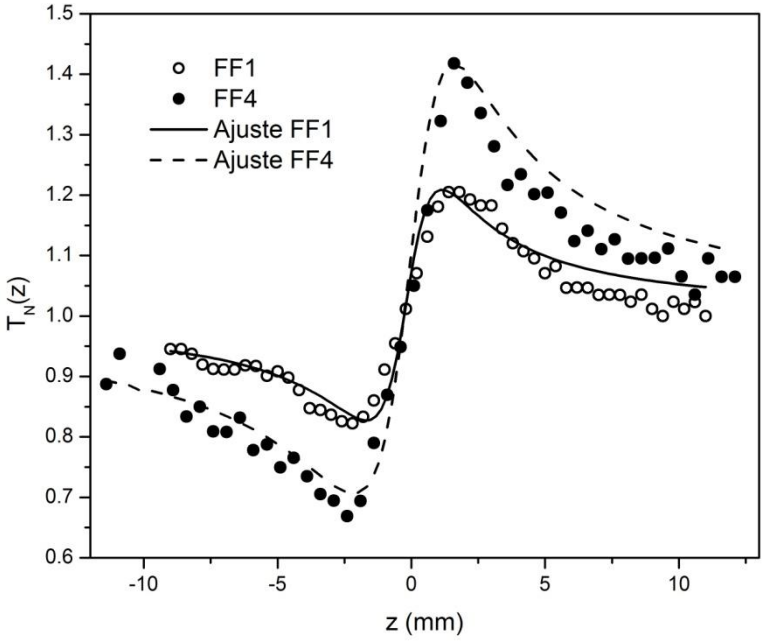

Figura 4.10: Curvas de $T_N(z)$ para as amostras FF1 e FF4, com diferentes tamanhos médios de nanopartículas, e seus respectivos ajustes teóricos da equação (2.24).

Os cálculos mostram que diferentes abordagens teóricas destes sistemas geram diferentes dependências: $S_T \sim d_0$ [64], $d_0^{3/2}$ [112] ou d_0^2 [113]. Da mesma forma, resultados experimentais fornecem dependências do tipo $S_T \sim d_0$ [52] ou d_0^2 [49,113]. Interessante notar em nosso resultado que a extrapolação do ajuste para $d_0 = 0$ não implica em $S_T = 0$. Este resultado pode também ser observado nos dados obtidos por Braibanti *et al.*, para várias temperaturas das amostras [52]. Neste caso, com maior intervalo de d_0, apenas as partículas de menor tamanho apresentaram comportamento termofílico para todas as temperaturas; a extrapolação do ajuste linear S_T x d_0 apontou um valor negativo para $S_T(d_0=0)$ para várias temperaturas da amostra. A termofilicidade foi associada a resíduos de surfactantes na solução, sendo conhecido que a direção de migração é muito sensível à interface partícula/fluido de transporte. Nossos dados indicam que nanopartículas nesta faixa de tamanho, e positivamente carregadas, apresentam a característica intrínseca da termofilicidade, sendo que nossas amostras não possuem qualquer

material além das nanopartículas, água e íons.

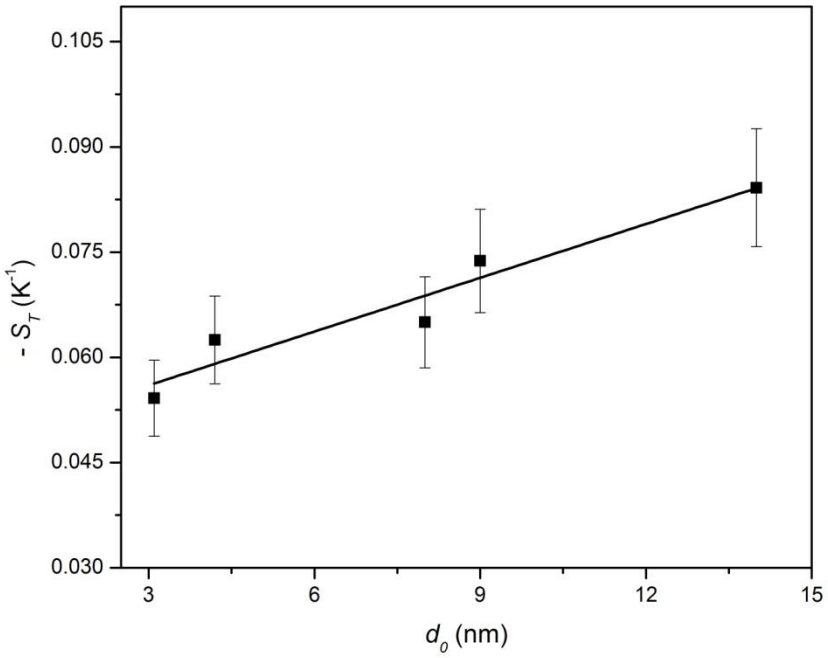

Figura 4.11: Coeficiente Soret em função do tamanho médio das nanopartículas de ferrofluido. O ajuste linear é feito apenas para indicar a dependência sugerida pelos dados, sem base em previsão teórica.

Com base no resultado da Figura 4.11, sugerimos uma descrição dos mecanismos termodifusivos da seguinte forma: o coeficiente Soret pode ser escrito da forma $S_T = D_T/D_M = 3\pi\eta d D_T/k_b T$, supondo que podemos representar o diâmetro $d = d_0 + a$, onde a constante a tem a mesma dimensão de d_0, porém significado físico diferente. Podemos relacionar os coeficientes angular e linear do ajuste linear em S_T x d_0 com a expressão para $S_T(d)$: o coeficiente angular associamos ao termo dependente de d_0, e a estimativa do coeficiente de difusão térmica resulta $D_T \cong -1.9 \times 10^{-12}$ m²/sK, que está dentro de um intervalo de valores habitual para ferrofluidos [53]. Portanto, sua origem está na dependência $D_M(d_0)$. Ao coeficiente linear ($S_T(d_0 = 0) = -0{,}045$ K^{-1}), atribuímos um efeito físico comum agindo sobre todas as partículas. O valor obtido da grandeza $a \cong 10$ nm significa que este efeito tem uma grande influência sobre o coeficiente Soret e considerando que as cinco amostras ficaram nas

mesmas condições de estabilidade, pH = 3,0, a dupla camada elétrica em torno das nanopartículas é a mesma (em torno de 10 nm). A aplicação de um gradiente de temperatura semelhante gera o mesmo efeito da expansão do solvente que deve estar relacionado a esse valor independente do tamanho de partícula. Assim, a deformação devido à diferença de pressão hidrodinâmica é a mesma, e também o campo termoelétrico iônico. Esta suposição está de acordo com as descrições de Majee e Würger [75,77]. Isso não seria válido caso se realizassem experimentos com d_0 ainda menor, onde o tamanho da partícula seria comparável à célula unitária do cristal da nanopartícula e aos íons da solução.

4.5 Obtenção experimental de D_T

O coeficiente de difusão térmica D_T pode ser calculado diretamente $D_T = S_T D_M$, sendo o coeficiente S_T obtido experimentalmente e D_M determinado pela equação do tempo característico t_{Soret}. O coeficiente de difusão de massa D_M tem forte dependência com a temperatura $D_M \propto T$ e também devido à mudança de viscosidade $\eta(T)$. Assim, o aumento de temperatura induzido na amostra no experimento de Varredura-Z mostrado na Figura 2.1 é suficiente para gerar valores diferentes de D_M na região irradiada, ou seja, D_M depende da distância radial r ao centro do feixe $D_M(r)$. O coeficiente D_M obtido em uma determinada posição z passa a ser um valor médio $\langle D \rangle$ referente a toda a região aquecida, sendo que seu valor difere mais de D_M para posições z mais próximas ao foco. Para obter o valor real de D_M, obtém-se $\langle D \rangle$ para algumas posições z em torno de $z = 0$ e a extrapolação para $z \to \infty$ fornecerá D_M das nanopartículas no limite em que não há aquecimento na amostra (isto é, à temperatura ambiente T = 23°C).

A Figura 4.12 mostra a determinação de D_M para a amostra FF3, tendo obtido valores de $\langle D \rangle$ para algumas posições z através da equação (2.12) para o t_{Soret}. Percebe-se que o comportamento dos pontos experimentais sugerem um decaimento exponencial do tipo $\langle D \rangle =$

D_M + A exp(- z/τ), sendo que as constantes A e τ não possuem significado físico evidente. O cálculo de D_T pode então ser efetuado, e sua dependência com d_0 é mostrada na Figura 4.13a. Na Figura 4.13b podemos verificar que não há uma dependência evidente entre de D_M e d_0, como se esperaria.

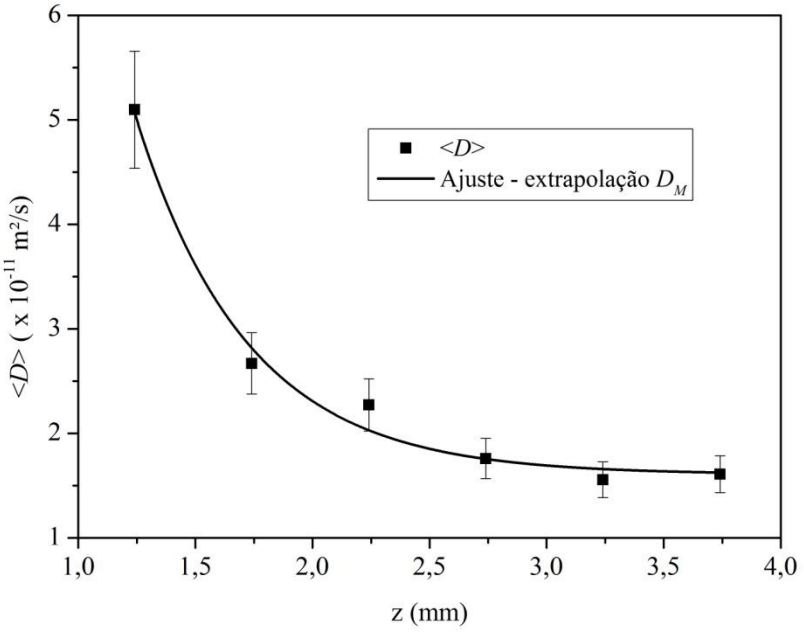

Figura 4.12: $\langle D \rangle$ em função da posição z para a amostra FF3 e o ajuste de decaimento exponencial para obter D_M.

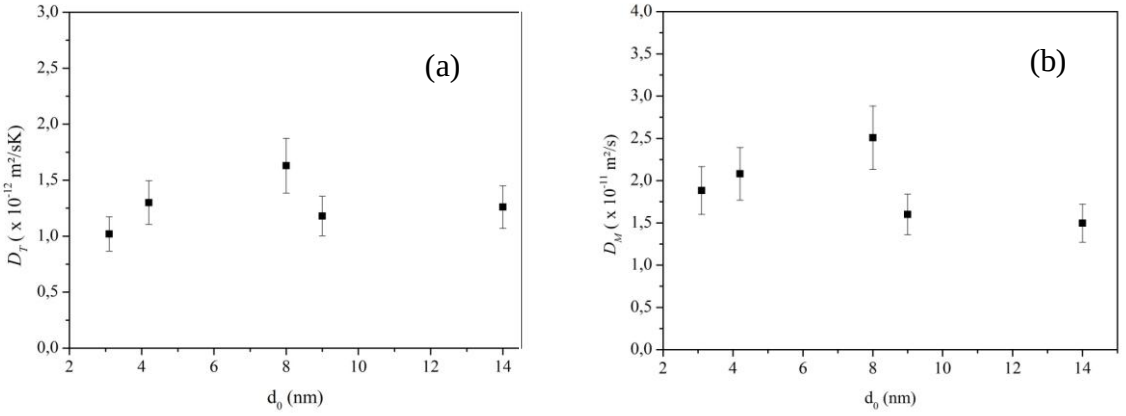

Figura 4.13: (a) Coeficiente de difusão térmica D_T e (b) coeficiente de difusão de massa D_M em função do tamanho de partícula d_0.

Esse resultado (Fig. 4.13a) mostra que D_T pode ser considerado independente do

tamanho de partícula, apesar da maior variação para FF1 e FF3. Pelo nosso conhecimento, apenas Vigolo *et al* [78] obtiveram resultado semelhante na escala de tamanhos investigada.

O efeito da dependência espacial do coeficiente de massa é discutido com detalhes por Bringuier [114]. Segundo o autor, a equação para o fluxo de partículas neste caso deveria ser reescrita adicionando-se um termo para a variação espacial de $D_M(r)$, sendo que a equação para a velocidade termoforética passa a ser $\vec{v} = -D_T \vec{\nabla} T + \vec{\nabla} D_M$. O segundo termo surge devido à diferença de difusão entre dois pontos, como na ilustração da Figura 4.14. O maior valor de D_M de um ponto em relação a outro gera deslocamento das partículas para a região de maior D_M.

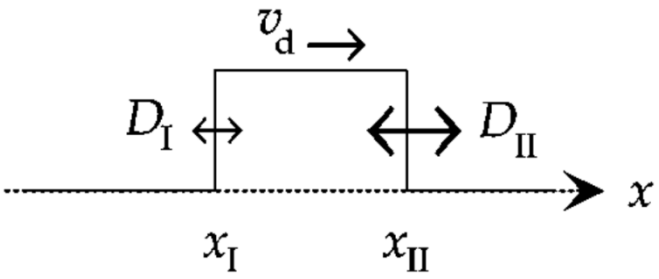

Figura 4.14: Os pontos x_I e x_{II} possuem diferentes coeficientes de difusão de massa, gerando uma contribuição à velocidade de migração.

Com a variação espacial de D_M, a migração das nanopartículas pode ter mais essa componente presente no sinal de S_T apresentado na Figura 4.11. A princípio, este efeito poderia ser apenas minimizado, diminuindo a concentração, espessura do porta amostras e potência do *laser* incidente. Dessa forma, a máxima temperatura induzida na amostra seria reduzida e também a variação de D_M. Nos nossos experimentos, estes parâmetros já foram bastante reduzidos, no limite das condições para obter boas curvas de evolução temporal do efeito Soret.

4.6 Coeficiente Soret em função da concentração de íons

As medidas de carga superficial mostram que σ é constante para pHs menores que aproximadamente 3,5. Para verificar a influência dos íons da solução sobre o coeficiente

Soret, realizamos experimentos de Varredura-Z na amostra FF1, de menor t_{Soret} (Δt =15 s), para pHs no intervalo 1,0 a 3,3. Nestes experimentos, a concentração em volume de nanopartículas utilizada foi Φ = 0,15% e a potência de irradiação P = 1,3 mW.

A Figura 4.15 mostra duas curvas de Varredura-Z obtidas para dois valores de pHs. As diferentes amplitudes vale – pico do sinal da lente de matéria demonstram a influência da concentração iônica sobre a migração das nanopartículas. Soluções com pH menores (maior concentração de íons) apresentaram as maiores amplitudes vale – pico. Utilizando a Eq. (2.24) para obter a amplitude da lente de matéria para cada pH, pode-se obter a amplitude do coeficiente Soret. O resultado de S_T para valores de pH escolhidos para realizar a Varredura-Z é mostrado na Figura 4.16. Nos três pHs mais altos, os valores de S_T são aproximadamente constantes, e aumenta em valores absolutos para pHs mais baixos.

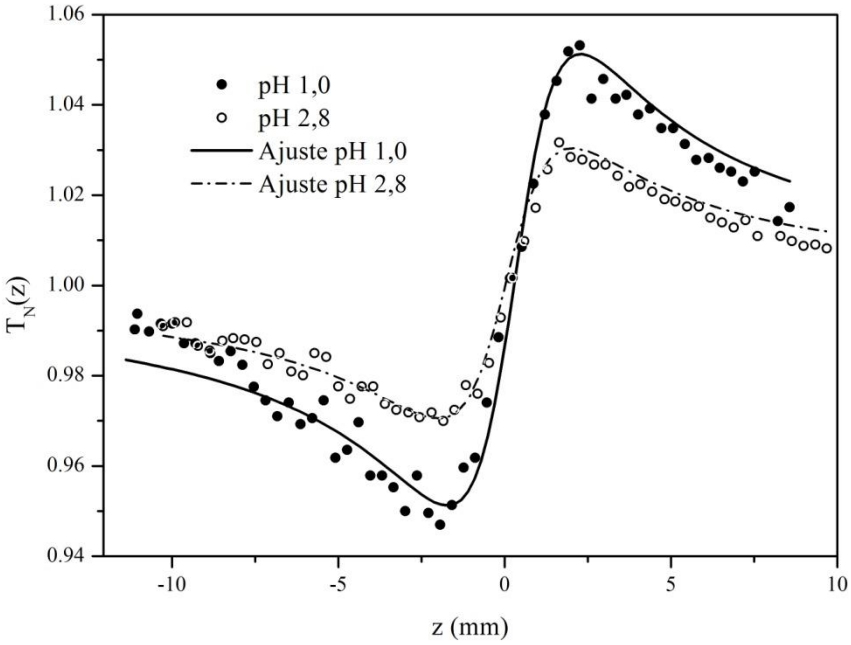

Figura 4.15: Curvas de transmitância normalizada em função da posição z para a amostra FF1 em dois valores de pHs, e seus respectivos ajustes pela equação (2.24) indicando a mudança de intensidade vale – pico devido ao aumento de íons na solução.

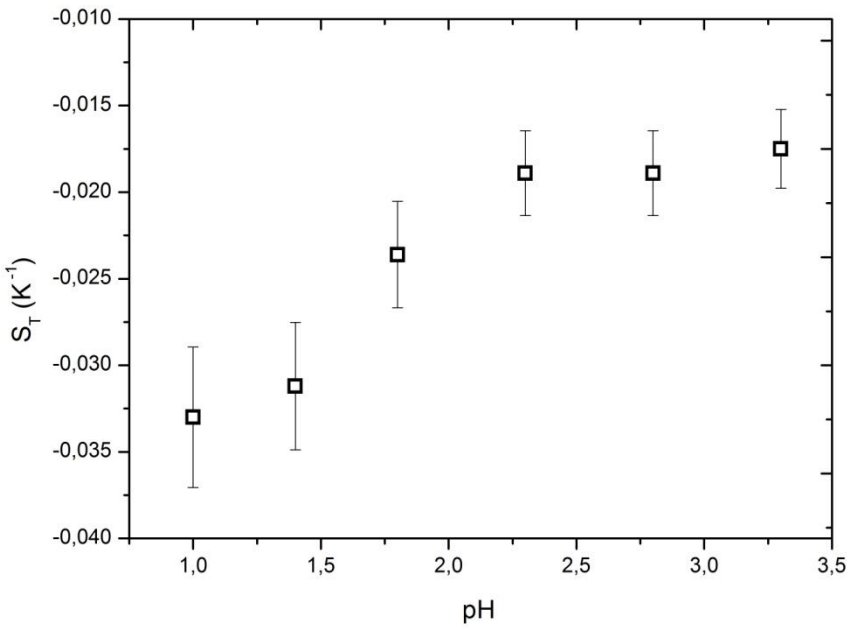

Figura 4.16: Coeficiente Soret para diferentes concentrações de íons em amostras de FF1.

Existem poucos trabalhos que investigam experimentalmente a influência da concentração iônica na migração de nanopartículas, já apresentados no capítulo 1. Nosso resultado pode ser explicado a partir da teoria sobre a termodifusão dos íons [77] e sua influência na migração dos colóides, a qual prevê o surgimento de um campo termoelétrico que pode aumentar ou diminuir o fluxo de nanopartículas [75].

A descrição de um sistema coloidal na seção 1.1 mostra como os íons da solução se distribuem em torno das nanopartículas em relação ao volume da solução eletrolítica. Na aplicação de um gradiente de temperatura a distribuição iônica se altera em torno da nanopartícula, antes mesmo destas iniciarem sua migração. Por possuírem constantes de difusão D_M duas ordens de grandeza maior que as nanopartículas (10^{-9} m^2/s contra 10^{-11} m^2/s), a resposta dos íons ao gradiente de temperatura é mais rápida, como prevê a equação $t_{Soret} = w^2/4D_M$. Dessa forma, ao irradiar a amostra o feixe *laser* de perfil Gaussiano irá induzir a migração de íons, cuja direção depende do coeficiente Soret intrínseco do tipo de íon. Na maioria dos sistemas coloidais os íons e coíons presentes possuem diferentes coeficientes

Soret, causando um perfil de gradiente de concentração diferencial. Este fenômeno origina o campo termoelétrico, com simetria radial na região irradiada pelo feixe Gaussiano, semelhante à simetria espacial do gradiente de temperatura [77].

Especificamente para as nossas soluções coloidais de ferrofluidos, analisamos quantitativamente a possibilidade de aumentar o gradiente de concentração de nanopartículas devido ao campo termoelétrico. Os íons presentes na solução resultam da dissociação do ácido nítrico em H^+ e NO_3^-. A resposta destes íons ao gradiente de temperatura é muito diferente, dada a grande diferença do coeficiente Soret: $s(H^+)$ = 2,7 e $s(NO_3^-)$ = - 0,1. Segundo a descrição feita por Würger [32], para um gradiente de temperatura moderado pode-se escrever uma equação para o campo elétrico da forma $\vec{E} = S\vec{\nabla}T$, sendo que S é o coeficiente Seebeck definido como $S = k_b(s_+ - s_-)/e$. O campo $\vec{E}$ será mais intenso quanto maior a diferença δs entre os coeficientes Soret de íons e contra-íons $\delta s = s_+ - s_-$. A descrição do gradiente de temperatura no capítulo 3 permite estimar a ordem de grandeza alcançada por E em nossos experimentos, atingindo um valor máximo da ordem de 6 V/m. As nanopartículas de ferrofluido com densidades de cargas conhecidas sofrem a ação desse campo elétrico, cuja energia é muito maior (da ordem de 1 x 10^{-16} J) que a energia térmica (~ 4 x 10^{-21} J). Assim, podemos associar migração das nanopartículas ao gradiente de campo elétrico que surge na amostra.

A contribuição do campo elétrico iônico descrita no último parágrafo podem ser confirmadas também nos dados obtidos por Vigolo *et al* [76] e Putnam *et al* [34]. Em micelas aniônicas de SDS de d_0 ~ 2,5 nm em H_2O e NaCl, foi observado o comportamento termofóbico para várias concentrações de sal, sendo os maiores valores de S_T^{SDS} para as menores concentrações do sal [76]. A diminuição de S_T^{SDS} com o aumento da concentração de NaCl deve-se tanto ao aumento do efeito de campo termoelétrico (fraca intensidade para

NaCl) e à diminuição da camada difusa. Quando os íons de NaCl da solução micelar são gradativamente substituídos pela concentração molar equivalente de NaOH, os valores de S_T^{SDS} mostram uma dependência linear decrescente com a concentração de OH^-. Em uma determinada razão de c^{NaOH}/c^{NaCl} as micelas passam a ter comportamento termofílico, pois o campo termoelétrico gerado pelos íons OH^- e Na^+ é mais intenso devido à maior diferença $s_+ - s_-$ em comparação aos íons Na^+ e Cl^-, e é suficiente para reverter a direção na migração das micelas.

4.7 Comparação com previsões teóricas

Os valores de coeficiente Soret em função do pH apresentados na Figura 4.16 podem ser representados em função do comprimento de Debye-Hückel λ_{DH}, calculado pela equação (1.3). Dessa forma, podemos usar as equações (1.11) e (1.12) obtidas por Würger e Dhont para avaliar o nível de concordância entre os resultados experimentais e previsões teóricas. A Figura 4.17 mostra S_T x λ_{DH} e curvas de dois modelos. O único parâmetro de ajuste das equações é o coeficiente linear, sendo que todos os outros parâmetros são conhecidos. Porém, o valor medido de σ se refere às cargas que estão na superfície da nanopartícula, sem considerar a camada de contra-íons ilustrado na Figura 1.1. Para levar isto em consideração, os ajustes teóricos foram realizados com uma variável σ^* ao invés de σ, sendo que σ^* representa a densidade de carga efetiva. Dessa forma, podemos estimar o grau da blindagem realizado pelos contra-íons sobre a carga na superfície da nanopartícula.

A equação (1.11) resultante do modelo de Würger tem uma dependência linear $S_T(\lambda_{DH})$, e o ajuste da parte linear na Figura 4.17 resulta em $\sigma^* = 0{,}013$ C/m², cerca de 10 vezes o valor de σ medido. Como o intervalo de λ_{DH} é comparável ao tamanho da partícula, a condição imposta pelo modelo ($d >> \lambda_{DH}$) não é respeitada e o resultado não é confiável. Já a equação (1.12) resultante do modelo de Dhont prevê um comportamento diferente, mostrando

um valor de saturação de S_T para valores de λ_{DH} suficientemente altos. O valor $\sigma^* = 0{,}0035$ C/m² = $0{,}022\sigma$ obtido pelo ajuste mostrado na Figura 4.17 mostra boa concordância entre os resultados experimentais e a previsão teórica, indicando uma blindagem eficiente pelos contra-íons.

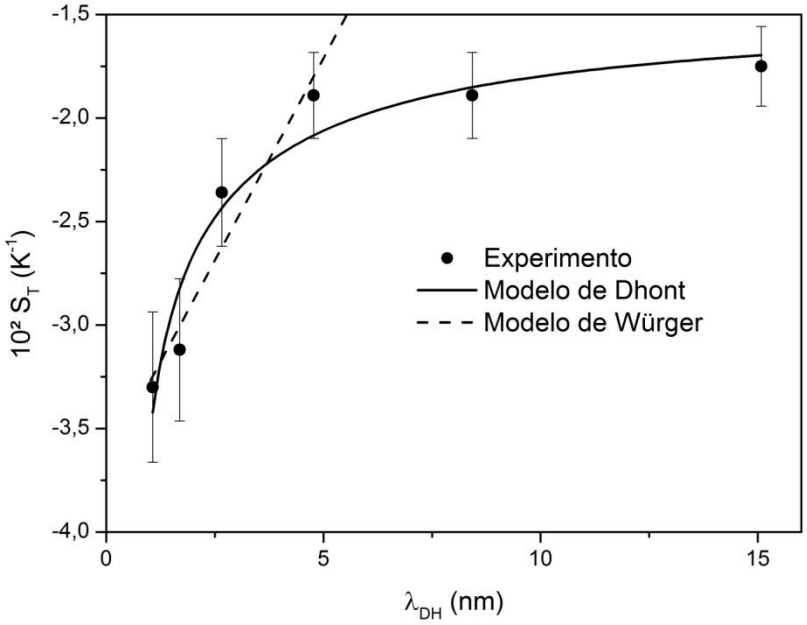

Figura 4.17: Coeficiente Soret S_T em função do comprimento de Debye-Hückel λ_{DH} para a amostra FF1. Os ajustes representam o modelo de Würger (linha tracejada) e o modelo de Dhont (linha contínua).

O ajuste da equação (1.12) leva em consideração a mudança na carga superficial total com o aumento de temperatura no termo $d\ln Q / d\ln T = -31$, calculado a partir das medidas de carga superficial (Figura 4.3). É interessante notar que este último termo não é levado em consideração em análises semelhantes para resultados de $S_T(\lambda_{DH})$ em partículas de Ludox, PS e SDS [24]. Em condição isotérmica, a carga superficial das nanopartículas permanece constante para valores de pHs abaixo de aproximadamente 3,3. É razoável supormos que a taxa de variação da carga superficial com a temperatura não mude significativamente com a mudança de pH, mantendo $d\ln Q / d\ln T$ constante. Dessa forma, o principal mecanismo que origina o comportamento termodifusivo coloidal na Figura 4.17 é a variação da energia

interna da dupla camada elétrica devido ao gradiente de temperatura.

5 Conclusões

Os experimentos de Varredura-Z foram analisados com uma adaptação do MLTG, levando em consideração apenas os efeitos de difusão de matéria. Foi possível observar o comportamento do coeficiente Soret S_T em função do tamanho médio das nanopartículas constituintes dos ferrofluidos e também em função da quantidade de íons presentes na solução. Além disso, mostramos que o comportamento termofílico desses materiais pode ser associado à menor densidade de carga superficial na parte mais quente da amostra durante o experimento de Varredura-Z.

Os experimentos de potenciometria e condutimetria realizados para os extremos de temperatura na Varredura-Z mostram que a carga superficial diminui para a maior temperatura, indicando que a interação repulsiva interpartículas é menor na região mais quente. Estendendo este comportamento através do perfil de temperatura induzido pelo perfil Gaussiano do feixe *laser*, associamos um gradiente da distância de equilíbrio entre partículas a partir de $r = 0$ como responsável pela migração para a parte quente da amostra. A

observação da diminuição das cargas superficiais das nanopartículas com o aumento de temperatura pode ser utilizada para entender outros comportamentos termodifusivos, como a mudança de comportamento (termofílico para termofóbico) com o aumento de temperatura citado no capítulo 1. Isso requer um estudo mais aprofundado da dependência do coeficiente Soret e da carga superficial com a temperatura.

A análise do comportamento de S_T com d_0 mostrou que os dados foram melhor ajustados por uma curva do tipo linear $S_T = a\ d_0 + b$ e não do tipo quadrático $S_T = ad_0^2 + b$. Em comparação com a literatura citada, verificamos que outros resultados também forneceram esta dependência dos dados, apesar de serem outros sistemas físicos. O ajuste linear dos dados forneceu o coeficiente linear b = -0,045, indicando que além da influência do tamanho de partícula outro mecanismo também deve contribuir para a migração das nanopartículas.

A dependência de S_T com a concentração de íons na solução para uma amostra de ferrofluido foi obtida mantendo a carga superficial das nanopartículas constante, sendo a única alteração a concentração iônica. Para valores de $c^{íon}$ > 0,01 mol/L, foi observado o aumento do efeito Soret, o que foi associado à maior influência da termodifusão iônica gerando um campo elétrico local que age sobre as nanopartículas. Apesar de esta teoria ter sido estabelecida nos últimos anos, é necessário verificar através das equações de interações interpartículas 1.1 - 1.3 se as nanopartículas adquirem uma distância de equilíbrio menor, permitindo maior aproximação e um maior gradiente de concentração para maiores concentrações iônicas.

O gráfico de S_T x λ_{DH} destes dados mostra que a teoria de Dhont consegue prever o comportamento experimental de S_T para o intervalo investigado de dupla camada elétrica. O parâmetro de ajuste da equação (1.12) foi a densidade de carga superficial efetiva, fornecendo um valor menor que a densidade de cargas obtida experimentalmente. A diferença entre os

dois valores é entendida considerando a camada de contra-íons condensada na camada de Stern em torno da superfície da nanopartícula. A diminuição da carga superficial implica em menor repulsão eletrostática interpartículas e menor interação com o campo termoelétrico.

Referências

[1] J.W. Goodwin, Colloids and interfaces with surfactants and polymers: an introduction, John Wiley & Sons, 2004.

[2] W.B. Russel, Colloidal Dispersions, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1989.

[3] R.J. Hunter, Foundations of Colloid Science, Oxford University Press, Oxford, UK, 1987.

[4] R.E. Rosensweig, Ferrohydrodynamics, Cambridge University Press, New York, 1985.

[5] S. Mørup, M.F. Hansen, C. Frandsen, Beilstein Journal of Nanotechnology 1 (2010) 182.

[6] E. Krutikova, A.O. Ivanov, 9 (2010) 49.

[7] F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, Phys. Rev. E 68 (2003) 021405.

[8] E. Dubois, Ph D Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, (1997).

[9] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, J. Chem. Phys. 111 (1999) 7147.

[10] F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski, Braz. J. Phys. 31 (2001) 350.

[11] F.A. Tourinho, A.F.C. Campos, R. Aquino, M.C.F.L. Lara, G.J.d. Silva, J. Depeyrot, Braz. J. Phys. 32 (2002) 501.

[12] A.F.C. Camposa, F.A. Tourinho, G.J.d. Silva, J. Depeyrot, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 289 (2005) 171.

[13] E. Hasmonay, A. Bee, J.-C. Bacri, R. Perzynski, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6421.

[14] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, J. Wiley & Sons, New York, 1981.

[15] T. Hiemstra, W.H.V. Riemsdijk, G.H. Bolt, J. Coll. Inter. Sci. 133 (1989) 91.

[16] A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J.d. Silva, M.C.F.L. Lara, J. Depeyrot2, Eur. Phys. J. E 6 (2001) 29.

[17] A.F.C. Campos, R. Aquino, F.A. Tourinho, F.L.O. Paula, J. Depeyrot, Eur. Phys. J. E 36 (2013) 42.

[18] A.F.C. Campos, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, (2005).

[19] S.M.B. Dilara, Z. Neelofer, A. Naeem, S. Tasleem, Journal of Colloid and Interface Science 204 (1998) 284.

[20] G.T.S.M. Olhero, J.M.F. Ferreira, Journal of Colloid and Interface Science 231 (2000) 221.

[21] S.R.d. Groot, P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, *North-Holland*, Amsterdam, 1962.

[22] S.R.d. Groot, *L'effet Soret - Diffusion Thermique dans les Phases Condensées*, North Holland, Amsterdam, 1945.

[23] S. Wiegand, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) R357.

[24] H. Ning, J.K. Dhont, S. Wiegand, Langmuir 24 (2008) 2426.

[25] M.P. Santos, S.L. Gomez, E. Bringuier, A.M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. E 77 (2008) 011403.

[26] E. Bringuier, Philosophical Magazine 91 (2011) 1653.

[27] C. Ludwig, Sitzungsber. Adad. Wiss. Wien 20 (1856) 539.

[28] C. Soret, Arch. Sci. Phys. Nat. Geneve 3 (1879) 48.

[29] J.N. Agar, J.C.R. Turner, Proc. R. Soc. Lond. A 255 (1960) 307.

[30] J.N. Agar, C.Y. Mou, J.L. Lin, J. Phys. Chem 93 (1989) 2079.

[31] G.R. Engelhardt, S.N. Lvov, D.D. Macdonald, Journal of Electroanalytical Chemistry 429 (1997) 193.

[32] A. Würger, Phys. Rev. Lett 101 (2008) 041404.

[33] P.N. Snowdon, J.C.R. Turner, P.N. Snowdon, J.C.R. Turner, Trans. Faraday Soc., 56 (1960) 1812.

[34] S.A. Putnam, D.G. Cahill, Langmuir 21 (2005) 5317.

[35] S.A. Putnam, D.G. Cahill, G.C. Wong, Langmuir 23 (2007) 9221.

[36] H. Ning, J. Buitenhuis, J.K. Dhont, S. Wiegand, J Chem Phys 125 (2006) 204911.

[37] R. Piazza, Philosophical Magazine 83 (2003) 2067.

[38] R. Piazza, A. Guarino, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 208302.

[39] S.N. Semenov, M.E. Schimpf, Phys. Rev. E 72 (2005) 041202.

[40] P. Polyakov, E. Rossinsky, S. Wiegand, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 5.

[41] A. Königer, B. Meier, W. Köhler, Philosophical Magazine 89 (2009) 907.

[42] B.-J.d. Gans, R. Kita, S. Wiegand, J. Luettmer-Strathmann, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 245501.

[43] Y. Kishikawa, H. Shinohara, K. Maeda, Y. Nakamura, S. Wiegand, R. Kita, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 10147.

[44] Z. Wang, H. Kriegs, S. Wiegand, J. Phys. Chem. B 116 (2012) 7463.

[45] C.B. Mast, S. Schink, U. Gerland, D. Braun, Proc. Nat. Acad. Sci. 110 (2013) 8030.

[46] C.J. Wienken, P. Baaske, U. Rothbauer, D. Braun, S. Duhr, Nat Commun 1 (2010) 100.

[47] D. Braun, A. Libchaber, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 188103.

[48] S. Duhr, S. Arduini, D. Braun, The European Physical Journal E 15 (2004) 277.

[49] S. Duhr, D. Braun, Proc. Nat. Acad. Sci. 103 (2006) 19678.

[50] C.B. Mast, N. Osterman, D. Braun, Int. J. Mod. Phys. B 26 (2012) 1230017.

[51] G.S. McNab, A. Meisen, J. Coll. Inter. Sci. 44 (1973) 339.

[52] M. Braibanti, D. Vigolo, R. Piazza, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 108303.

[53] G. Mériguet, G. Demouchy, E. Dubois, R. Perzynski, A. Bourdon, Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics 32 (2007) 271.

[54] A. Mezulis, M. Maiorov, E. Blums, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 252 (2002) 221.

[55] S. Alves, G. Demouchy, A. Bee, D. Talbot, A. Bourdon, A.M. Figueiredo Neto, Philosophical Magazine 83 (2003) 2059.

[56] E. Blums, A. Mezulis, M. Maiorov, G. Kronkalns, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 169 (1997) 220.

[57] J.-C. Bacri, R. Perzynski, V. Cabuil, R. Massart, Journal of Colloid and Interface Science 132 (1989) 43.

[58] G. Demouchy, A. Mezulis, A. Bee, D. Talbot, J.C. Bacri, A. Bourdon, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 1417.

[59] S. Alves, A. Bourdon, A.M.F. Neto, J. Opt. Soc. Am. B 20 (2003) 713.

[60] J. Lenglet, A. Bourdon, J.C. Bacri, G. Demouchy, Phys Rev E 65 (2002) 031408.

[61] L. Sprenger, A. Lange, S. Odenbach, Phys. Fluids 25 (2013) 122002.

[62] T. Voelker, S. Odenbach, Phys. Fluids 17 (2005) 037104.

[63] J.L. Anderson, Ann. Rev. Fluid. Mech. 21 (2003) 61.

[64] E. Ruckenstein, Journal of Colloid and Interface Science 83 (1981) 77.

[65] J.K. Dhont, S. Wiegand, S. Duhr, D. Braun, Langmuir 23 (2007) 1674.

[66] A. Würger, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 138301.

[67] S. Fayolle, T. Bickel, S. Le Boiteux, A. Wurger, Phys Rev Lett 95 (2005) 208301.

[68] S. Fayolle, T. Bickel, A. Würger, Phys. Rev. E 77 (2008) 041404.

[69] K.I. Morozov, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 201 (1999) 248.

[70] K.I. Morozov, *Thermal nonequilibrium phenomena in fluid mixtures*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2002).

[71] E. Blums, Eur Phys J E Soft Matter 15 (2004) 271.

[72] J.K. Dhont, J Chem Phys 120 (2004) 1632.

[73] J.K. Dhont, J Chem Phys 120 (2004) 1642.

[74] A. Würger, Rep. Prog. Phys. 73 (2010) 126601.

[75] A. Majee, A. Wurger, Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys 83 (2011) 061403.

[76] D. Vigolo, S. Buzzaccaro, R. Piazza, Langmuir 26 (2010) 7792.

[77] A. Majee, A. Würger, A. Majee, A. Würger, Soft Matter 9 (2013) 2145.

[78] D. Vigolo, G. Brambilla, R. Piazza, Phys. Rev. E 75 (2007) 040401.

[79] J.L. Anderson, Annual Review of Fluid Mechanics 21 (1989) 61.

[80] S. Iacopini, R. Rusconi, R. Piazza, Eur Phys J E Soft Matter 19 (2006) 59.

[81] R. Kita, P. Polyakov, S. Wiegand, Macromolecules 40 (2007) 5.

[82] D.R. Caldwell, S.A. Eide, Deep Sea Research Part A 32 (1985) 965.

[83] D.R. Caldwell, J. Phys. Chem. 77 (1973) 2004.

[84] S. Alves, F.L.S.A. Cuppo, A. Bourdon, A.M.F. Neto, J. Opt. Soc. Am. B 23 (2006) 2328.

[85] N. Ghofraniha, G. Ruocco, C. Conti, Langmuir 25 (2009) 12495.

[86] K.I. Morozov, Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics 88 (1999) 944.

[87] E. Bringuier, A. Bourdon, Phys. Rev. E 67 (2003) 011404.

[88] A. Parola, R. Piazza, The European Physical Journal E 15 (2004) 255.

[89] B. Derjaguin, N. Churaev, V. Muller, Surface Forces, New York: Plenum, 1987.

[90] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, Operational methods in applied mathematics, Dover Publications, EUA, 1963.

[91] M. Sheik-Bahae, IEEE Journal of Quantum Electronics 26 (1990) 760

[92] J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, J.R. Whinnery, Journal of Applied Physics 36 (1965) 3.

[93] P.R. Santos, T.C. Genaro-Mattos, A.M. Monteiro, S. Miyamoto, A.M. Figueiredo Neto, J Biomed Opt 17 (2012) 105003.

[94] C. Hu, J.R. Whinnery, Appl Opt 12 (1973) 72.

[95] J.R. Whinnery, Acc. Chem. Res. 72 (2002) 225.

[96] S.J. Sheldon, L.V. Knight, J.M. Thorne, Applied Optics 21 (1982) 1663.

[97] C.A. Carter, J.M. Harris, Appl Opt 23 (1984) 476.

[98] P.R. Santos, Doutorado, Universidade de São Paulo, 2013.

[99] E. Hecht, Optics, Addison Wisley, San Francisco, EUA, 2002.

[100] S. Bialkowski, Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis, John Wiley & Sons, 1988.

[101] R. Vyas, R. Gupta, Appl Opt 27 (1988) 4701.

[102] M. Giglio, A. Vendramini, Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 555.

[103] J. Georges, T. Paris, Analytica Chimica Acta 386 (1999) 287.

[104] N. Arnaud, J. Georges, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 57 (2001) 1295.

[105] J. Georges, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 69 (2008) 1063.

[106] R. Rusconi, L. Isa, R. Piazza, J. Opt. Soc. Am. B 21 (2004) 605.

[107] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, E.W. van Stryland, Optics Letters 14 (1989) 955.

[108] M. Vivacqua, D. Espinosa, A.M.F. Neto, J. Appl. Phys. 111 (2012) 113509.

[109] J.R. Whinnery, IEEE J. Quant. Elec. (1967) 568.

[110] S.A. Akhmanov, P.D. Krindach, A.V. Migulin, A.P. Sukhorukov, R.V. Khokhlov, IEEE J. Quant. Elec. 4 (1968).

[111] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, Journal of Materials Science 25 (1990) 3249.

[112] A.F. Andreev, Journal of Experimental and Theoretical Physics 67 (1988) 117.

[113] S. Duhr, D. Braun, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 168301.

[114] E. Bringuier, Philosophical Magazine 87 (2007) 873.

APÊNDICE

A. Propagação de um Feixe Gaussiano

O campo elétrico da luz de um feixe *laser* Gaussiano pode ser descrito considerando a onda eletromagnética como uma onda plana, com vetor de propagação $\vec{k}$ na direção z.

$$E(r,z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)}\right) \exp\left(-i\left(kz - \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right)\right)\right) \exp\left(-i\frac{kr^2}{2R(z)}\right),$$

onde se define:

$$w^2(z) = w_0^2\left(1+\left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right),$$

$$R(z) = z\left(1+\left(\frac{z_0}{z}\right)^2\right),$$

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda_0},$$

sendo w o raio do feixe, R o fator de fase radial e z_0 o comprimento de Rayleigh.

A propagação do feixe Gaussiano através de um meio que pode ser tratado como uma lente delgada é feita usando a matriz ABCD:

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & z_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & z_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

onde as expressões para A e B são dadas por:

$$A = 1 - \frac{z_2}{f}$$

$$B = z_1 + z_2 - \frac{z_1 z_2}{f}$$

Pode-se obter expressões para R e w em termo de A e B utilizando o raio complexo do

feixe $q(z)$, dado por:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - \frac{i\lambda}{\pi w^2(z)}$$

A mudança que a lente delgada de comprimento focal f causa no feixe pode ser encontrada pelo novo raio complexo $q_2(z)$:

$$\frac{1}{q_2} = \frac{1}{q_1} - \frac{1}{f}$$

e q_2 pode ser escrito em termos da matriz ABCD:

$$q_2 = \frac{Aq_1 + B}{Cq_1 + D}$$

e as equações para R e w são dadas por:

$$R = \frac{A^2 z_0^2 + B^2}{ACz_0^2 + BD}$$

$$w^2 = \frac{\lambda}{\pi}\left(\frac{A^2 z_0^2 + B^2}{\left(AD - BC\right) z_0}\right)$$

e após substituir as equações para A e B e fazendo considerações de que $z_2 >> 1$ e $z_2 >> z_1$, w pode ser escrito como:

$$w_2^2 = \frac{w_0^2 Z_2^2}{z_0^2}\left(1 - \frac{2\gamma z_0}{f} + \left(1+\gamma^2\right)\left(\frac{z_0}{f}\right)^2\right)$$

e considerando a relação entre intensidade e Potência $I = 2P/\pi w^2$, obtemos a equação 3.18:

$$I(z,t) = \frac{I'(r,t)}{\left(1 - 2\gamma\frac{z_0}{f} + (1+\gamma^2)\left(\frac{z_0}{f}\right)^2\right)}.$$

B. Artigo publicado na Revista Physical Review E

PHYSICAL REVIEW E **89**, 032308 (2014)

Thermodiffusion in positively charged magnetic colloids: Influence of the particle diameter

A. L. Sehnem
Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

R. Aquino and A. F. C. Campos
Faculdade UnB–Planaltina, Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, Brazil

F. A. Tourinho
Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, Brazil

J. Depeyrot
Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, Brazil

A. M. Figueiredo Neto
Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil
(Received 6 December 2013; published 24 March 2014)

The Soret coefficient (S_T) of positively charged magnetic colloids was measured as a function of the nanoparticles' diameter. The Z-scan technique and the generalization of the thermal lens model proved to be a reliable technique to measure S_T. We show that S_T is negative and increases with the particle's diameter, being best described by a functional dependence of the type $S_T \propto d_0$. Potentiometric and conductometric experiments show that the particle's surface charge decreases as the temperature increases, changing the electrostatic interaction between the nanoparticles. The temperature gradient imposed in the ferrofluid by the Gaussian laser beam leads to the formation of the particle's concentration gradient. The origin of this phenomenon is discussed in terms of the decrease of the particle's surface charge in the hottest region of the sample and the thermoelectric field due to the inhomogeneous distribution of hydrogenous ions present in the colloidal suspension.

DOI: 10.1103/PhysRevE.89.032308 PACS number(s): 82.70.Dd, 47.57.jd, 66.10.cg

I. INTRODUCTION

The phenomenon of thermodiffusion is an interesting subject of fundamental research in the physics of complex fluids. When a mixture is subjected to a temperature gradient, an inhomogeneous distribution of the different components of the mixture takes place. The discovery of this effect is due to Charles Soret, who observed this inhomogeneity in saline solutions subjected to a temperature gradient [1]. Since then, many different molecular mixtures and colloidal systems have been shown to exhibit this effect, which is known as the Soret effect. Although this effect has been known for more than a century, a microscopic description of the phenomenon is still lacking, and it seems to be dependent on the particular system under investigation.

Let us consider the case of a solution with one solute and a solvent. It is known that the interactions between solute and solvent play a key role in thermodiffusion for most complex fluids [2]. At a given temperature gradient $\vec{\nabla}T$, the solute mass flow $\vec{J}_M$ is described through Eq. (1) [3,4]:

$$\vec{J}_M = -D_M(\vec{\nabla}\Phi + S_T\Phi\vec{\nabla}T), \tag{1}$$

where D_M, $\vec{\nabla}\Phi$, S_T, and Φ are the translational mass diffusion coefficient, the solute concentration gradient, the Soret coefficient, and the solute volume concentration, respectively. S_T is defined as the ratio between the coefficient of thermal diffusion D_T and D_M [5,6]: $S_T = D_T/D_M$. It couples the concentration and temperature gradients and assumes positive (negative) values when the solute particles move to the cold (hot) region of the sample. Systems with $S_T > 0$ ($S_T < 0$) exhibit thermophobic (thermophilic) behavior [7].

Complex fluids, which comprise a broad range of systems (e.g., liquid crystals, polymers, colloids, and electrolyte solutions), are prime candidates to demonstrate thermodiffusion [8–14]. Magnetic colloids, also called ferrofluids (FFs), consist of magnetic nanoparticles (typically 10 nm in diameter) suspended in an appropriate carrier fluid [15]. Two types of FFs are known, namely charged and surfacted. They differ with regard to the strategy employed to maintain colloidal stability. In the case of ionic FFs, particles are electrically charged; in surfacted FFs, they are coated with surfactant molecules. Interestingly, one of the most promising applications of FFs is in biomedicine [16].

The investigation of the Soret effect in FFs revealed interesting results. The possibility of controlling the size, shape, surface charge, and coating of the particles opens these systems to a rich field of research on thermodiffusion in different experimental conditions. Alves *et al.* [7] showed that the sign of S_T for these materials depends on the particles' surface characteristics. To put in evidence the influence of the particle and solvent and the interparticle interactions on thermodiffusion, Mériguet *et al.* [17] reported experiments on S_T as a function of particle concentration and ionic strength. It was found that interparticle interactions have a significant influence on S_T for $0 < \Phi < 10\%$, while variations in ionic strength do not change S_T at an infinite dilution limit, as in the case of sodium dodecyl sulfate micelles in water [18]. Mezulis *et al.* [19] observed that S_T does not significantly vary with increasing ion concentration in electrostatically

 ©2014 American Physical Society

stabilized ferrofluids. To the best of our knowledge, there are no systematic experimental results about an eventual dependence of S_T with the size of the FF particles. Even for nonmagnetic colloids, such as polystyrene nanoparticles in an aqueous medium, controversial results were reported [20–22]. Duhr and Braun [20] reported a dependence of S_T with the particles' diameter d of the type $S_T \propto d^2$, while other experiments [21,22] revealed a dependence of the type $S_T \propto d$.

In this work, we investigate the Soret coefficient amplitude dependence with particle mean size in acidic ferrofluids. The optical Z-scan (ZS) technique [23] is used to obtain the Soret coefficient. The results will be discussed taking into account changes in the particle's surface charge due to the temperature gradient. The paper is organized as follows: in the experiment section, the sample characteristics and the ZS apparatus details are given; afterward, the effect of temperature in the particle's surface charge (σ) is discussed on the basis of the measurement σas a function of the sample's pH and temperature. The methodology for ZS data acquisition and analysis is presented, followed by the results and discussion section, and finally the conclusion.

II. EXPERIMENT

A. Magnetic colloidal solutions

The synthesis of the magnetic nanocolloids based on cobalt ferrite was made according to procedures described elsewhere [24]. Alkaline hydrothermal coprecipitation of 1:2 mixtures of Co^{2+} and Fe^{3+} salt solutions performed in different pH and reagent addition rates allowed us to control the mean size of the nanoparticles [25,26]. A chemical treatment of the particles' surface with a solution of 1 mol/L of $Fe(NO_3)_3$ at 100 °C creates a protective maghemite shell around the $CoFe_2O_4$ core [26]. Then, the nanoparticles are dispersed in an aqueous acidic medium, remaining at a stable and homogeneous sol phase solution thanks to their surface charge and convenient adjustment of ionic strength. The FF magnetic nanoparticles are dispersed in water at pH ~ 3. The sizes of the nanoparticles were measured with transmission electron microscopy (TEM). The particle diameter (d) distribution functions were described by a log-normal function: $P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma_d}\exp(-\frac{\ln^2(d/d_0)}{2\sigma_d^2})$, where d_0 and σ_d are the mean value of the diameter and the standard deviation. Solutions were labeled as FFi, with $i = 1-5$. Absorption measurements were performed at a uv/vis spectrophotometer (UNICO 2800), with the sample inserted into an 80 μm thickness cuvette. The volume fraction of the samples used in our experiments was $\Phi = 0.15\%$. This concentration was chosen such that a good signal-to-noise ratio is observed in the ZS experiment. Details about the dispersions are given in Table I.

B. The Z-scan apparatus

Details about the ZS apparatus can be found in [23]. The beam power was chosen to be such a value that all samples furnished the same thermal-lens phase amplitude $C_T \sim -0.06$ [see Eq. (4) in the following]. This value is low enough to avoid spherical aberration effects [27].

TABLE I. Values of the mean particle sizes d_0 obtained by TEM and log-normal standard deviation σ_d; values of the measured absorption coefficient α and respective beam power P applied in order to get about the same thermal lens amplitude.

Sample	d_0 (nm)	σ_d	α (cm^{-1})	P (mW)
FF1	3.2	0.2	89.2	2.95
FF2	4.2	0.2	57.3	4.60
FF3	8.0	0.2	135.0	1.94
FF4	9.0	0.1	96.4	2.70
FF5	13.6	0.2	105.0	2.50

In the ZS experiment, we use a cw doubled-frequency Nd:YVO_4 ($\lambda = 532$ nm) laser, with a Gaussian intensity profile. A mechanical shutter does the time modulation of intensity with top-hat pulses of equal duration, $\Delta t = 20$ s. The Gaussian beam is focused by a lens with focal length $f = 100$ mm, providing a beam waist of $\omega_0 = 24.3$ μm and Rayleigh length $z_0 = (\pi\omega_0^2/\lambda) = 3.24$ mm. The sample is placed in a holder made of two flat optical glasses in slab geometry (sample thickness of 80 μm), positioned on a chart that moves the ensemble along the z axis, as controlled by a computer. Software records the light transmittance acquired by an oscilloscope connected to the far-field detector. The acquisition rate of the oscilloscope is $\sim$100 Hz. We worked in the closed aperture geometry of the ZS experiment, with an iris in the front of the detector.

III. EFFECT OF TEMPERATURE IN THE PARTICLE'S SURFACE CHARGE

In electrostatically stabilized ferrofluids, colloidal stability is governed by the chemical equilibrium of the protonation and deprotonation reactions at the particle's surface. These reactions give rise to superficial particle sites that correspond to transition-metal ions, which can undergo an aquation reaction according to the schematic equilibrium depicted in the following:

$$\equiv M^{n+} + H_2O \rightleftharpoons \equiv M,H_2O^{n+},$$

where M represents the metallic ion at the surface. Thus, the reactions

$$\equiv MOH_2{}^+ + H_2O \overset{pK_1}{\rightleftharpoons} \equiv MOH + H_3O^+,$$
$$\equiv MOH + H_2O \overset{pK_2}{\rightleftharpoons} \equiv MO^- + H_3O^-,$$

are responsible for the formation of the surface charge of the particles in the liquid solution [28]. The particle surface behaves like a weak diprotic Brönsted acid leading, through the above acid-base equilibriums, to three kinds of superficial sites where most of them are $\equiv MOH_2{}^+$ in a strong acidic medium, $\equiv MO^-$ in a strong basic medium, and $\equiv MOH$, the intermediate amphoteric sites, at the point of the zero-charge region. As these reactions have independent equilibrium constants pK_1 and pK_2, we may estimate the number of positive and negative charges at the surface of the particles. The two equilibrium constants are obtained with simultaneous potentiometric and conductometric experiments [28,29]. The surface charge of the nanoparticles is calculated as a function

of the equilibrium constants and the pH of the solution with the expression

$$\sigma\ (\mathrm{pH}) = \frac{FV}{a}\left(\frac{10^{-2\,\mathrm{pH}} - 10^{-(pK_1+pK_2)}}{10^{-2\,\mathrm{pH}} - 10^{-(\mathrm{pH}+pK_1)} + 10^{-(pK_1+pK_2)}}\right)C,$$

where F is the Faraday constant, V is the volume of the suspension (nanoparticles + carrier fluid), a is the total surface area of the nanoparticles, and C is the concentration of the surface sites. Another parameter that changes the chemical equilibrium in the particle's surface is the temperature. The heating of the sample shifts the equilibrium, inducing ionization or dissociation of surface sites. As we could make a good estimate of the temperature increase in the ZS experiment, we use the procedure described above to determine the surface charge in a sample maintained at 30 °C and in another sample at room temperature, 23 °C. The potentiometric and conductometric curves were obtained using the well-established titration method [28]. The samples are initially at pH = 2.0 and, titration with a solution 0.1 mol/L of NaOH changes the ionic strength of the solution. Curves of pH and conductivity as a function of the titrant volume were obtained and the equilibrium constants were calculated from these curves [28]. Figure 1 shows the results for surface charge in two temperatures, 23 and 30 °C for the biggest nanoparticles (solution FF5). As can be seen, for pH $\leq$ 2.6 and pH $\geq$ 11.5, the particle surface charge reaches its saturation value σ_{sat} since the superficial density of charge is no longer varying. This means that pH variations below 2.6 and above 11.5 do not affect the nanoparticle charge. Then, both curves were normalized by σ_{sat} at $T = 23$ °C. Analyzing the temperature dependence of σ_{sat}, we found that it decreases as the temperature increases. In other words, at the same pH the number of charged surface sites decreases as the temperature increases. Since our titration procedure starts from an acidic medium, this nanoparticle charge reduction is due to the process of dissociation of positive surface sites according to the protonation and deprotonation equilibrium equations. Similar results were reported by Mustafa and co-workers for alumina nanoparticles dispersed in water with KNO_3 as background electrolyte [30].

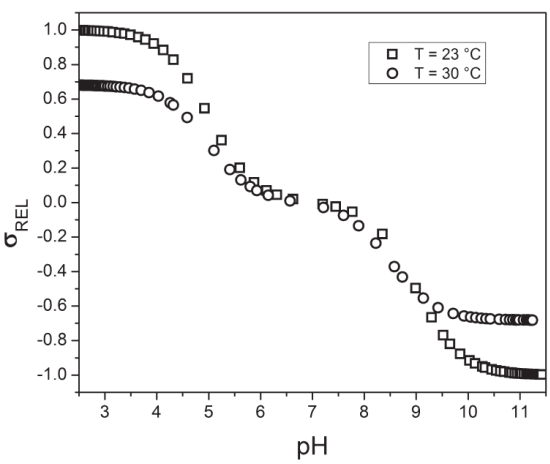

FIG. 1. Particles' surface charge as a function of the pH of the colloidal solution at two temperatures. The results are normalized with respect to the saturation value of σ at pH = 2.6 and $T = 23$ °C. Sample FF5.

IV. METHODOLOGY FOR ZS DATA ACQUISITION AND ANALYSIS

A thermal lensing model is usually applied for low absorption materials [31]. As ferrofluids are materials with high light absorption, the induced thermal lens should respect the limitation for spherical aberration. This is done in the ZS experiments limiting the incident beam power. The characteristic time of heat diffusion is written as $t_c = \omega^2/(4D_{\mathrm{th}}) = \omega^2\rho c_p/(4k)$, where k, ρ, and c_p are the thermal conductivity, mass density, and specific heat of the sample, and ω is the z-dependent beam radius in a ZS experiment. In our experimental conditions, $t_c = \sim 2$ ms. The characteristic time of the Soret effect is written as $t_{\mathrm{so}} = \omega^2/(4D_M)$, which, in our case, varies between 1.5 and 5 s (z-positions around the valley of the ZS curve). To assure that the Soret effect achieved its saturation, we fixed the pulse width at $\Delta t = 20$ s in the ZS experiment. During this time interval, the sample temperature in the center of the laser beam ($r = 0$) exhibited an increase of about 6 K with respect to that at the border of the beam, which gives a temperature gradient $\nabla T < 0.03$ K/μm. We verified that this value is not enough to generate convection in the sample.

Alves *et al.* proposed a generalization of the thermal lens model to include both the electronic nonlinear and Soret effects [23]. As the ZS experiment is accomplished with light pulses of $\Delta t = 20$ s, the electronic nonlinear, thermal, and Soret lenses are formed. Thus, the total change in the refractive index is

$$\delta n(r,t) = \frac{\partial n}{\partial I}\delta I(r,t) + \frac{\partial n}{\partial T}\partial T(r,t) + \frac{\partial n}{\partial c}\delta c(r,t), \qquad (2)$$

where the first, second, and third terms in Eq. (2) represent the electronic nonlinear, thermal, and Soret contributions. The transmittance $\Gamma(z,t)$ measured by the detector may be written as [23]

$$\Gamma(z,t) = \frac{\Gamma'}{1 - 2\gamma A + (1+\gamma^2)A^2},$$
$$A = \frac{C_s}{1+\gamma^2}\left(\frac{2t}{2t + t_{\mathrm{so}}}\right) + \frac{C_T}{1+\gamma^2} + \frac{C_N}{(1+\gamma^2)^2}, \qquad (3)$$

where the Soret C_s, thermal C_T, and electronic nonlinear C_N lens amplitudes are written as

$$C_s = -\frac{0.24b\alpha P\Phi S_T(\partial n/\partial c)}{k\lambda},$$
$$C_T = \frac{0.24b\alpha P(\partial n/\partial T)}{k\lambda}, \qquad (4)$$
$$C_N = -\frac{8bz_0P(\partial n/\partial I)}{\pi\omega_0^4},$$

with $\gamma = z/z_0$, b is the sample thickness, and Γ is the transmittance at $z \gg z_0$.

To get the information about the Soret lens formed in the sample due to the temperature gradient, we used the laser pulse

time interval $\Delta t = 20$ s and the following normalization for the transmittance:

$$T_N(z) = \frac{\Gamma(z,t = 20\ \text{s})}{\Gamma(z,t = 40\ \text{ms})}. \tag{5}$$

In this condition, introducing Eq. (4) into Eq. (5), we have

$$T_N(z) = \frac{1}{1 - 2\gamma\left(\frac{C_S}{1+\gamma^2}\right) + (1+\gamma^2)\left(\frac{C_S}{1+\gamma^2}\right)^2}. \tag{6}$$

Equation (6) will be used to fit the experimental data, and the Soret lens amplitude C_S will be obtained. As all the parameters present in Eq. (4), except S_T, are measured independently, the Soret coefficient is obtained. At each z position, five independent measurements of the transmittance are performed, and mean values are obtained.

V. RESULTS AND DISCUSSION

Following the method described above, the experimental curves for normalized transmittance $T_N(z)$ were obtained for the ferrofluids presented in Table I. Figure 2 shows two typical time-evolution normalized transmittance $\{T_N(t) = [I(z,t)]/[I(z,t = 40\ \text{ms})]\}$ curves used to build up the ZS transmittance curve (Fig. 3). All the ZS curves show a typical valley-to-peak shape, indicating that the matter (or Soret) lens has a self-focusing behavior (see Fig. 3). Since the sign of S_T is negative, the nanoparticles move to the hottest regions of the sample, typical of the thermophilic behavior. This result agrees with previous observations in similar magnetic colloids [7].

The Soret coefficient was obtained for all the ferrofluids, and its dependence with d_0 is shown in Fig. 4. A possible mechanism responsible for the thermophilic behavior observed in these materials is the decrease of the particles' surface charge in the hottest region of the samples illuminated by the Gaussian laser beam. This decrease of σ was observed in our potentiometric and conductometric experiments described above (see Fig. 1). The interaction between the electrostatically stabilized ferrofluid nanoparticles may be described by the Lennard-Jones-type potential, summing up the van der Waals and electrostatic potentials [32,33]. This kind of potential shows a characteristic equilibrium distance between particles, where the electrostatic and Van der Waals forces outweigh each other. If we consider the circular region of the sample irradiated by the Gaussian laser beam, and its induced temperature distribution, the surface charge of the particles should follow a similar behavior: particles in the center of the beam show σ_{sat} smaller than that of those in the borders of the beam. This implies that the equilibrium distance between the nanoparticles changes with temperature. The smaller the σ_{sat}, the smaller the electrostatic repulsion between particles, and the equilibrium distance between them decreases. As the sample experiences a temperature gradient when illuminated by the Gaussian

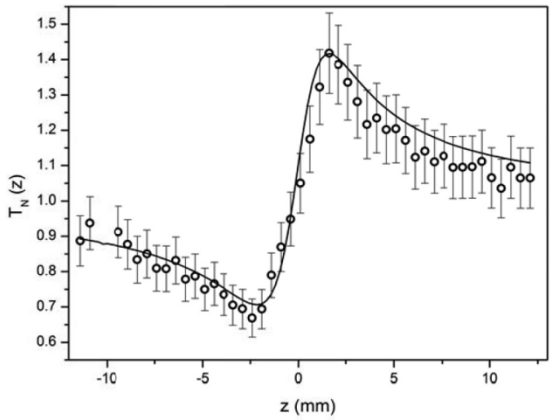

FIG. 3. Normalized transmittance as a function of z in the ZS experiment. Sample FF4. Solid curve is a fitting with Eq. (6).

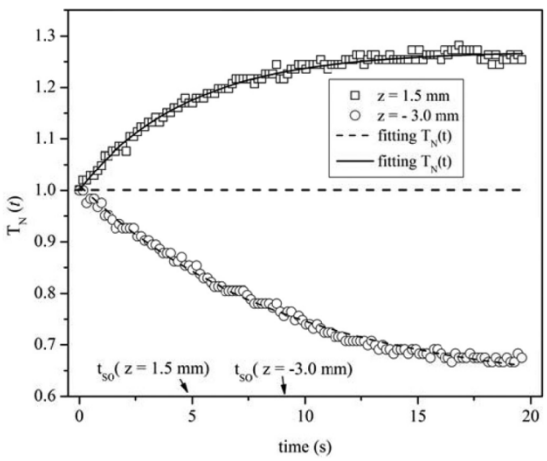

FIG. 2. Typical time-dependence normalized transmittance $[T_N(t)]$ curves, sample FF4, before ($z < 0$) and after ($z > 0$) the ZS lens focal point, during a laser pulse of $\Delta t = 20$ s.

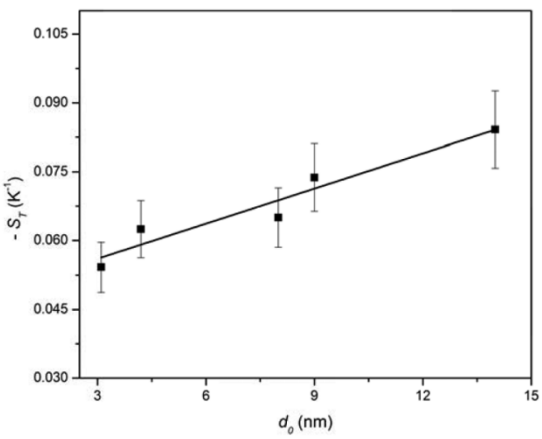

FIG. 4. Soret coefficient as a function of the particle diameter d_0. The solid line represents a linear fit.

beam, this implies a negative temperature gradient from the center of the sample to the borders, and a "gradient in the equilibrium distance" in the sense that the distance between particles is smaller in the hotter part of the sample and larger in the colder parts. This mechanism would be responsible for the nanoparticles' concentration gradient observed in our experiments, i.e., the negative sign of S_T, corresponding to the thermophilic behavior.

Let us discuss now the dependence of S_T with d_0 shown in Fig. 4. The tendency observed is that the bigger the particle, the larger the particles' concentration gradient for the same temperature gradient. To get the best functional dependence of S_T with d_0 present in our experimental data, we tested the fit quality (the R^2 parameter, i.e., the coefficient of determination) for the d_0 and d_0^2 dependences. The d (d_0^2) dependence gave $R^2 = 0.91$ ($R^2 = 0.88$). So, our results are best described by a linear dependence of S_T with the particle size, at least in the range of particle diameter investigated. A similar dependence was obtained in aqueous suspensions of polystyrene nanoparticles and proteins of T4 lysozyme and mutant variants of T4 lysozyme [21], and in water-in-oil microemulsion droplets [34]. The surface charge and the corresponding electrostatic Debye layer play an important role in thermodiffusion, and theoretical results, considering this influence, forecast a linear dependence of S_T with the particle's size [35,36]. It should be emphasized how difficult it is to obtain experimentally the size dependence of S_T without changing others parameters of the colloidal solution. On the other hand, some experimental results obtained with polystyrene beads reveal a different dependence, of the type $S_T \propto d_0^2$ and $D_T \propto d_0$ [11,20]. Braibanti and co-workers [22], however, showed that, at least in the case of polystyrene beads investigated by them, the thermophoretic mobility (or the thermal diffusion coefficient D_T) does not depend on the particle size. They argue that not only does the nature of the particle-solvent interface drive the particles diffusion, but there is also a striking relation between the interface, temperature, and particle size. Iacopini and co-workers [12] also reported experimental results from various macromolecular and colloidal systems showing that D_T does not depend on the particle size and that S_T is proportional to the particle size.

In the case of the magnetic colloids investigated in the present work, we assume that in our case D_T does not depend on d, and that $D_M = k_B T/(3\pi\eta d_H)$, where k_B, d_H, and η are the Boltzmann constant, the particle's hydrodynamic diameter (which is proportional to d_0), and the solution viscosity. The linear dependence of $S_T(D_T/D_M)$ found in our experiments (see Fig. 4) is straightforward. The angular coefficient of the best linear fit allows us to estimate the thermal diffusion coefficient $D_T = -1.9 \times 10^{-12}$ m^2/sK. A point that should be addressed is that, in the case of actual ferrofluids, particles are not monodisperse, presenting a log-normal distribution of diameters. In this case, the linear dependence of the Soret coefficient with d_0 discussed above has to be taken with caution when one analyzes the experimental results presented in Fig. 4. In fact, we may consider this dependence as a tendency that has to be encountered in the experimental determination of S_T as a function of d_0.

Let us now focus on the fluid medium where the nanoparticles are embedded. In addition to water, ions H^+ and NO_3^- are present to keep the solution neutral. To investigate the effect of the ionic strength of these ions on the thermodiffusion, we prepared samples of the FF1 solution with pH in the range from 3.3 to 1.0, and the Soret coefficients were measured. This range was chosen because there the particles' surface charge does not change significantly (see Fig. 1). It is important to note that only in some ranges of pH is it possible to stabilize a ferrofluid. For example, in the case shown in Fig. 1, for pH values above 3.5, the surface charge decreases and the ferrofluid changes from a stable sol to a metastable thyxotropic gel phase [37,38]. Figure 5(a) shows the result of S_T as a function of the pH of the solution. The Soret coefficient is higher for lower pH values, and it seems to reach a constant value at higher pH. Vigolo and co-workers [39] reported a dependence of the Soret coefficient with the ionic strength in micellar sodium dodecyl sulfate aqueous solutions by varying the concentration of NaOH in the medium. In this case, a change from thermophobic to thermophilic behavior for the

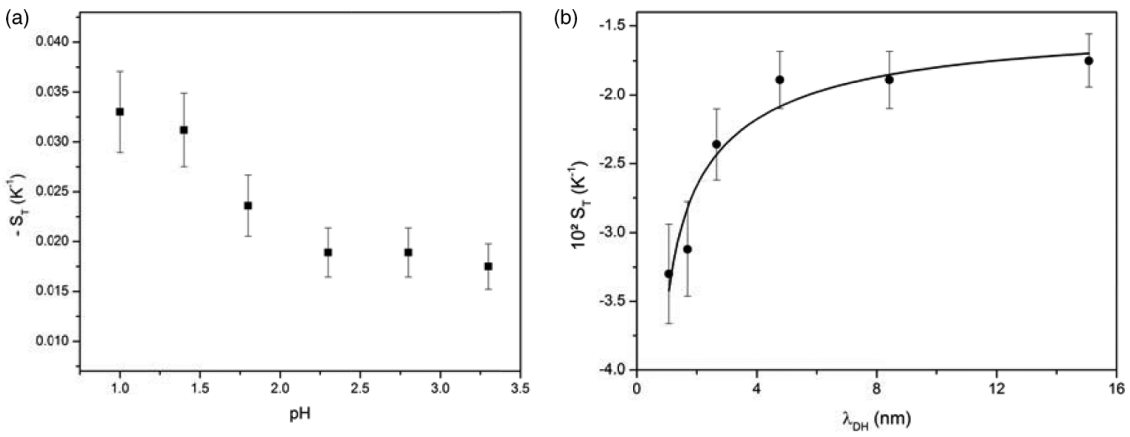

FIG. 5. (a) Soret coefficient as a function of the pH solution. Initial sample: FF1. (b) Soret coefficient as a function of the Debye-Hückel length (λ_{DH}). The solid line represents the best fit with Eq. (7) (Dhont's model).

micelles was observed with the salt addition. In our case, this inversion in the migration direction does not occur, at least in the range of pH investigated. The H^+ and NO_3^- ions have $S_T > 0$, moving to the colder regions of the sample, but H^+ has a much higher S_T value than that of NO_3^- [40]. At a given temperature gradient imposed by the Gaussian beam, a concentration gradient of H^+ and NO_3^- establishes in a way that a radial electric field is formed, pointing to the center of the illuminated region ($r = 0$). This electric field will push the positively charged nanoparticles to the hottest region of the samples ($r = 0$). This thermoelectric effect is more important for pH values smaller than 2.3. Similar behavior for many kinds of salts was reported by Eslahian [41] and explained by Majee [42], and the effect was associated with the electric field and changes in the zeta potential.

Since the diffusion coefficients of ions are larger than those of colloidal nanoparticles (typically 10^{-9} and 10^{-11} m^2/s, respectively), it is expected that ionic diffusion in a temperature gradient occurs much faster than the colloidal particle thermodiffusion [43]. Considering that our temperature gradient is low, the amplitude of the electric field, in the equilibrium, is given by $E = S\nabla T$, where S is the Seebeck coefficient showing the same profile as that of the temperature gradient [43]. The Seebeck coefficient is defined as [44] $S = k_B(\alpha_+ - \alpha_-)/e$, where α_+, α_-, are the ionic Soret parameters and e is the elementary charge. For common ions, the higher values of the Soret coefficient are those from hydrogenous ones (mainly H^+ and OH^-), and with the known values of these parameters [45], we found in our case $S = 0.22$ mV/K. Taking into account that the temperature gradient has a maximum value of 0.03 K/μm, the electric field may attain amplitudes around 6 V/m. A charged particle in this field has energy much higher than the thermal energy. So, in the ferrofluids investigated here, which have nitric acid, we can assume that the thermoelectric field has an influence on the nanoparticle thermodiffusion, which is increased with higher concentrations of H^+ ions.

Data shown in Fig. 5(a) may be presented as a function of the Debye-Hückel length (λ_{DH}), defined as $\lambda_{DH} = \sqrt{\varepsilon k_B T/(2c_0 e^2)}$, where ε is the electric permittivity of the solution (we used here that from water at $T = 23$ °C) and $c_0 = 2/10^{pH}$ (in mol/L). This plot [Fig. 5(b)] is particularly interesting because the Soret coefficient data as a function of λ_{DH} may be compared with theoretical predictions from Dhont's and Würger's models [46,47]. These models are based on the electrostatic contribution from the electric double layer only. Würger's model predicts a linear dependence of S_T with λ_{DH}, in the limit of $d \ll \lambda_{DH}$. He derived an expression for S_T as a function of λ_{DH} based on the electrostatic interactions between charged particles, considering the self-energy of them in the electrolyte medium, and the pair interaction potential [47]. This model is limited to the case of thin double layers, i.e., $d \ll \lambda_{DH}$. In our present experiment, $d \sim \lambda_{DH}$, and therefore this model is not appropriate to describe our experimental results. A more general expression for S_T as a function of λ_{DH}, valid for arbitrary Debye-Hückel lengths, was derived by Dhont [46] based on the temperature dependence of the reversible electrostatic work to build up the electric double layer around the nanoparticle. The equation, which expresses the λ_{DH} dependence of S_T, is given in Eq. (7),

$$S_T = \frac{1}{4T}\left(\frac{4\pi l_B^2 \sigma^*}{e}\right)^2 \frac{\kappa R}{(1+\kappa R)^2}\left(\frac{R}{l_B}\right)^3 \times \left\{1 - \frac{d\ln\varepsilon}{d\ln T}\left(1 + \frac{2}{\kappa R}\right)\right\} + \frac{1}{T}\left(\frac{4\pi l_B^2 \sigma^*}{e}\right)^2 \frac{1}{1+\kappa R}\left(\frac{R}{l_B}\right)^3 \frac{d\ln Q}{d\ln T} + A(T), \quad (7)$$

where $d\ln\varepsilon/d\ln T = -1.34$, $l_B = e^2(4\pi\varepsilon k_B T)$ is the Bjerrum length (0.71 nm for water), $d\ln Q/d\ln T$ is the rate of surface-charge variation with temperature that in our case is -31 (from the results shown in Fig. 1), $\kappa = 1/\lambda_{DH}$, $R = d_0/2$, and $A(T)$ represents additional contributions from the core material and the solvation layer [3]. The parameter σ^* in Eq. (7) represents here the "effective charge density" of the particle. A similar approach was proposed by Piazza and Guarino [18]. The fit of Eq. (7) to the experimental data is shown in Fig. 5(b). The fitting parameters are $A(T) = -0.036$ K^{-1} and $\sigma^* = 0.02\sigma \approx 3.5 \times 10^{-3}$ C/m^2. This implies that the counterions efficiently screen the particle's surface charge.

VI. CONCLUSIONS

In summary, we have shown that in acidic ferrofluids, the Soret coefficient (S_T) increases with the particle's diameter, being best described by a functional dependence of the type $S_T \propto d_0$. The ZS technique and the generalization of the thermal lens model used experimentally to obtain the Soret coefficient values proved to be a reliable technique to measure S_T. An estimation of the temperature increasing during the ZS experiment guided potentiometric and conductometric experiments to the determination of the particle's surface charge. These results show that the surface charge decreases as the temperature increases, changing the electrostatic interaction between the nanoparticles. As a consequence, the particles get closer to each other in warmer regions when the Gaussian beam illuminates the sample. This generates a concentration gradient that creates the effect of a matter lens measured by the ZS technique. Increasing the ion concentration in samples of the FF1 mixture, we show that the thermoelectric field increases the particle's concentration gradient. This indicates that more than one physical mechanism is responsible for thermodiffusion in electrostatically stabilized ferrofluids.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support was provided by CNPq, CAPES, FAPESP, INCT, and NAP-FCx.

[1] Ch. Soret, Arch. Sci. Phys. Nat., Geneve **2**, 48 (1879).
[2] E. Ruckenstein, J. Colloid Interface Sci. **83**, 77 (1981).
[3] H. Ning, J. Dhont, and S. Wiegand, Langmuir **24**, 2426 (2008).
[4] S. Duhr, S. Aduini, and D. Braun, Eur. Phys. J. E **15**, 277 (2004).
[5] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).

[6] S. R. de Groot, *L'effet Soret—Diffusion Thermique dans les Phases Condensées* (North-Holland, Amsterdam, 1945).
[7] S. Alves, G. Demouchy, A. Bee, D. Talbot, A. Bourdon, and A. M. Figueiredo Neto, Philos. Mag. **83**, 2059 (2003).
[8] S. I. Alves, A. Bourdon, and A. M. Figueiredo Neto, J. Magn. Magn. Mater. **289**, 285 (2005).
[9] M. P. Santos, S. L. Gómez, E. Bringuier, and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. E **77**, 011403 (2008).
[10] P. Polyakov and S. Wiegand, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 864 (2009).
[11] S. Duhr and D. Braun, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) **103**, 19678 (2006).
[12] S. Iacopini, R. Rusconi, and R. Piazza, Eur. Phys. J. E **19**, 59 (2006).
[13] Z. Wang, H. Kriegs, J. Buitenhuis, J. Dhont, and S. Wiegand, Soft Matter **9**, 8697 (2013).
[14] E. Bringuier and A. Bourdon, Phys. Rev. E **67**, 011404 (2003).
[15] R. E. Rosensweig, in *Ferrohydrodynamics* (Courier Dover, Mineola, New York, 1997).
[16] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, J. Phys. D **36**, R167 (2003).
[17] G. Mériguet, G. Demouchy, E. Dubois, R. Perzynsky, and A. Bourdon, J. Non-Equilib. Thermodyn. **32**, 271 (2007).
[18] R. Piazza and A. Guarino, Phys. Rev. Lett. **88**, 208302 (2002).
[19] A. Mezulis, M. Maiorov, and E. Blums, J. Magn. Magn. Mater. **252**, 221 (2002).
[20] S. Duhr and D. Braun, Phys. Rev. Lett. **96**, 168301 (2006).
[21] S. A. Putnam, D. G. Cahill, and G. C. L. Wong, Langmuir **23**, 9221 (2007).
[22] M. Braibanti, D. Vigolo, and R. Piazza, Phys. Rev. Lett. **100**, 108303 (2008).
[23] S. Alves, A. Bourdon, and A. M. Figueiredo Neto, J. Opt. Soc. Am. B **20**, 713 (2003).
[24] F. A. Tourinho, R. Franck, and R. Massart, J. Mater. Sci. **25**, 3249 (1990).
[25] R. Aquino, F. A. Tourinho, R. Itri, M. C. F. L. Lara, and J. Depeyrot, J. Magn. Magn. Mater. **252**, 23 (2002).
[26] J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perszynski, J. Phys. Chem. C **112**, 6220 (2008).
[27] C. Chenming and J. R. Whinnery, Appl. Opt. **12**, 72 (1973).
[28] A. F. C. Campos. F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, and J. Depeyrot, Eur. Phys. J. E **6**, 29 (2001).
[29] A. F. C. Campos, R. Aquino, F. A. Tourinho, F. L. O. Paula, and J. Depeyrot, Eur. Phys. J. E **36**, 42 (2013).
[30] S. Mustafa, B. Dilara, Z. Neelofer, A. Naeem, and S. Tasleem, J. Colloid Interface Sci. **204**, 284 (1998).
[31] J. R. Whinnery, Acc. Chem. Res. **7**, 225 (1974).
[32] P. C. Scholten, in *Colloid Chemistry of Magnetic Fluids in Thermomechanics of the Magnetic Fluids*, edited by B. Berkovski (Hemisphere, Bristol, 1978).
[33] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic, New York, 1991).
[34] D. Vigolo, G. Brambilla, and R. Piazza, Phys. Rev. E **75**, 040401 (2007).
[35] J. Anderson, Annu. Rev. Fluid Mech. **21**, 61 (1989).
[36] K. I. Morozov, *On the Theory of the Soret Effect in Colloids* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002).
[37] E. Hasmonay, A. Bee, J.-C. Bacri, and R. Perzynski, J. Phys. Chem. B **103**, 6421 (1999).
[38] A. F. C. Campos, E. P. Marinho, M. A. Ferreira, F. A. Tourinho, F. L. O. Paula, and J. Depeyrot, Braz. J. Phys. **39**, 230 (2009).
[39] D. Vigolo, S. Buzzaccaro, and R. Piazza, Langmuir **26**, 7792 (2010).
[40] J. N. Agar, C. Y. Mou, and J. L. Lin, J. Phys. Chem. **93**, 2079 (1989).
[41] K. A. Eslaihan, M. Maskos, and A. Coll, Sur. Phys. Eng. Asp. **413**, 65 (2012).
[42] A. Majee, Thèse de Doctorat, l'Université Bourdeaux 1, 2012.
[43] A. Majee and A. Würger, Soft Matter **9**, 2145 (2013).
[44] I. Chikina, V. Shikin, and A. A. Varlamov, Phys. Rev. E **86**, 011505 (2012).
[45] A. Würger, Phys. Rev. Lett. **101**, 108302 (2008).
[46] J. K. G. Dhont, S. Wiegand, S. Duhr, and D. Braun, Langmuir **23**, 1674 (2007).
[47] S. Fayolle, T. Bickel, and A. Würger, Phys. Rev. E **77**, 041404 (2008).