



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

Tese de Doutorado

Estudo microscópico de adesão de partículas nanométricas

Leonardo Fonseca Valadares

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Campinas, Março de 2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

V23e	<p>Valadares, Leonardo Fonseca Estudo microscópico de adesão de partículas nanométricas / Leonardo Fonseca Valadares. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Fernando Galembeck.</p> <p style="text-align: center;">Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. Adesão. 2. Nanopartículas. 3. Microscopia. I. Galembeck, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
------	--

Título em inglês: Microscopical study of nanometric particles adhesion

Palavras-chave em inglês: Adhesion, Nanoparticles, Microscopy

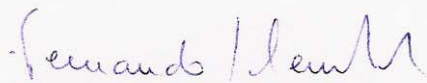
Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Fernando Galembeck (orientador), Oswaldo Luiz Alves (IQ-UNICAMP), Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP), Miguel Jafellicci Junior (IQ-UNESP), Flávio Maron Vichi (IQ - USP-SP)

Data de defesa: 20/03/2009

BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr. Fernando Galembeck (Orientador)



Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior (IQ-UNESP-Araraquara)



Prof. Dr. Flávio Maron Vichi (IQ-USP-SP)

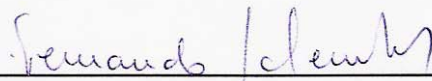


Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves (IQ-UNICAMP)



Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **LEONARDO FONSECA VALADARES**, aprovada pela Comissão Julgadora em 20 de março de 2009.



Prof. Dr. Fernando Galembeck
(Presidente da Banca)

A luz é o maior dom da natureza

(Antônio de Alcântara Machado)

Agradecimentos

Ao Professor Fernando Galembeck pela orientação, apoio, ideias e correção dos trabalhos.

Ao Carlos Leite pela amizade e discussões sobre microscopia.

À Maria do Carmo Silva pela ajuda em todos os aspectos práticos neste laboratório.

Aos amigos contemporâneos de pós-graduação: Camila A. Rezende, Cristiane A. S. Souza, Elisângela M. Linares, Fábio C. Bragança e Rúbia F. Gouveia pelas discussões científicas e ajuda em assuntos diversos.

Ao Fabio Fernandes, a quem acompanhei durante sua iniciação científica, por ter compartilhado momentos de trabalho e descontração.

Aos colegas de laboratório.

Ao Professor Geoffrey A. Ozin pela oportunidade do estágio em Toronto e discussões sobre sistemas autoimpulsionados.

Ao grupo de Toronto, em especial à Bettina Lotsch, Daniel P. Puzzo, Francesco Scotognella, Leonardo S. Bonifácio e Vladimir Kitaev.

Ao Renato Galembeck pela elaboração dos algoritmos utilizados nos cálculos e ao Professor Paulo Ruffino pela ajuda em álgebra.

Aos funcionários do Instituto de Química que ajudaram em várias situações: Bel, Daniel, Simone, Lea, Raquel, Mário e Iveraldo.

Aos meus pais: Napoleão Emanuel Valadares e Marlene Fonseca Valadares pelo apoio incondicional.

Aos meus irmãos: Napoleão Fonseca Valadares e Ronaldo Fonseca Valadares pelo apoio constante e momentos de descontração.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À força do Pensamento Positivo.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome: Leonardo Fonseca Valadares

Nascimento: 03/12/1977 - Brasília/DF - Brasil

e-mail: leonardovaladares@yahoo.com.br

Formação Acadêmica

1998 – 2002: Bachelarelado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP

Instituto de Química - Araraquara, SP, Brasil

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq.

2003 – 2005: Mestrado em Química.

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Instituto de Química - Campinas, Brasil.

Título: Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex

Orientador: Fernando Galembeck

Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES.

Artigos completos publicados em periódicos

LINARES, E. M.; LEITE, C. A. P.; VALADARES, L. F.; SILVA, C. A.; REZENDE, C. A.; GALEMBECK, F. Molecular mapping by low-energy-loss EFTEM imaging, *Analytical Chemistry*, v. 81, p. 2317-2324, 2009.

VALADARES, L. F.; LINARES, E. M.; BRAGANÇA, F. C.; GALEMBECK, F. Electrostatic adhesion of nanosized particles: the cohesive role of water, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 8534-8544, 2008.

VALADARES, L. F.; BRAGANÇA, F. C.; SILVA, A. C.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F. Low-energy-loss EFTEM imaging of thick particles and aggregates, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 309, p. 140-148, 2007.

BRAGANÇA, F. C.; VALADARES, L. F.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F. Counterion effect on the morphological and mechanical properties of polymer-clay nanocomposites prepared in an aqueous medium. *Chemistry of Materials*, v. 19, p. 3334-3342, 2007.

COSTA, C. A. R.; VALADARES, L. F.; GALEMBECK, F. Stöber silica particle size effect on the hardness and brittleness of silica monoliths. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 302, p. 371-376, 2007.

VALADARES, L. F.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F. Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion. *Polymer*, v. 47, p. 672-678, 2006.

GALEMBECK, F.; VALADARES, L. F.; BRAGANÇA, F. C.; GOUVEIA, R. F.; SILVA, M. C. V. M. Morphology and microchemistry of colloidal polymers. *Macromolecular Symposia*, v. 245, p. 307-314, 2006.

SPAGNOL, P. D.; VALADARES, L. F.; BERTOCHI, M. A. Z.; VARELA, J. A. The influence of thermal treatment on the preparation of PMN and PMN-PT thin films. *Materials Characterization*, v. 50, p. 227-231, 2003.

Processos ou técnicas com registro ou patente

BRAGANÇA, F. C.; GALEMBECK, F.; VALADARES, L. F. Nanocompósitos poliméricos, processo de preparo e uso dos mesmos, PI0802693-9, INPI, 2008.

VALADARES, L. F.; RIPPEL, M. M.; MURAKAMI, M. M.; GALEMBECK, F. Produção de nanocompósitos de termoplásticos ou elastômeros com argilas intercaladas ou esfoliadas, a partir de látexes, PI0301193-3, INPI, 2003.

Participações em congressos

Apresentações em 15 eventos nacionais e 4 eventos internacionais.

Experiência didática

Programa estágio docente: Físico-Química Experimental I
Coordenador: Prof. Edvaldo Sabadini, 2006.

Programa estágio docente: Físico-Química I
Coordenador: Prof. Rogério Custódio, 2007.

Estágio no exterior

Programa de Doutorado no País com Estágio no Exterior (PDEE), Capes
Instituição: University of Toronto
Supervisor: Geoffrey Alan Ozin, 2008.

RESUMO

ESTUDO MICROSCÓPICO DE ADESÃO DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS

A adesão de fases nanométricas é um tópico de crescente interesse científico por ter implicações na fabricação e nas propriedades de novos materiais nanoestruturados. A hipótese explorada nesse estudo é: fases imiscíveis mas molháveis pela água podem aderir desde que sejam misturadas e secas a partir de dispersões aquosas e possuam cargas em sua superfície. Esta hipótese é detalhada no seguinte mecanismo: primeiro, durante o processo de secagem, as partículas são aproximadas até o contato por forças de adesão capilar. Em segundo lugar, no sólido seco, as partículas, mesmo que tenham mesma carga, são atraídas pelos cátions provenientes do soro, que formam pontes iônicas entre as superfícies e originam a adesão eletrostática. Para verificar esta hipótese, pares de diversos tipos de nanopartículas foram misturados em meio aquoso e deixados secar, sendo o resultado da secagem analisado por microscopia eletrônica e de sonda. A microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada (EFTEM) foi explorada intensamente, utilizando um novo protocolo experimental que possibilita a análise de partículas e agregados espessos (> 500 nm). Em todos os casos observados, partículas das diferentes fases permanecem em contato após a secagem, revelando que as forças capilares são eficazes para unir nanopartículas molháveis. No caso de misturas de montmorilonita cálcica e látex estireno-acrílico foi observado que os íons Ca^{2+} estão localizados em domínios onde a argila e o látex estão superpostos, evidenciando a formação de pontes iônicas. A contribuição da energia eletrostática para a adesão de interfaces carregadas foi calculada utilizando um modelo formado por três superfícies paralelas, no qual uma superfície com cargas positivas está disposta entre duas superfícies que possuem cargas negativas. Os cálculos mostraram que em condições análogas às de uma interface formada por látex estireno-acrílico e montmorilonita, a contribuição eletrostática na interface pode alcançar valores de -200 kJ.mol^{-1} . Esses valores verificam resultados experimentais obtidos em ensaios de tração. O modelo de adesão eletrostática foi empregado no preparo de materiais nanocompósitos de PET e argila, obtendo-se materiais com tensão na ruptura superior à do polímero puro. Uma outra parte da tese descreve a síntese de nanomotores autoimpulsionados. Estes são dubletos formados por uma partícula de sílica aderida a uma partícula de platina. A superfície da platina catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio em solução aquosa criando gradientes de tensão superficial que impelem os dubletos, produzindo movimentos não-Brownianos.

ABSTRACT

MICROSCOPICAL STUDY OF NANOMETRIC PARTICLES ADHESION

The adhesion of nanometric phases is a topic of increasing scientific interest due to its importance for the production and properties of new nanostructured materials. This study explores the following hypothesis: immiscible and wettable particles carrying charges with same signal can adhere provided that they are mixed in aqueous dispersion and dried out. This hypothesis is detailed in the following mechanism: first, during the drying process the particles are attracted and placed in close contact due to the capillary adhesion forces. Second, the evenly charged particles in the resulting dry solid are counterbalanced by counter-ions from the serum, forming ionic bridges between the surfaces, that account for electrostatic adhesion. To verify this hypothesis, pairs of many nanoparticles types were mixed in aqueous medium and dried out. The resulting samples were analyzed by electron and probe microscopy. The energy filtered transmission electron microscopy (EFTEM) was extensively explored thanks to a new experimental protocol that allows the analyses of thick particles and aggregates (> 500 nm). In every case, the different phases remain in contact with each other after drying, showing that electrostatic forces are able to unite evenly charged particles. In the case of calcium montmorillonite and styrene-acrylic latex, Ca^{2+} ions are located in domains in which the clay and the latex are superimposed, evidencing ionic bridge formation. The contribution of the electrostatic energy to the adhesion of charged interfaces was calculated using a model of three parallel surfaces, in which a positively charged surface is in between two negatively charged surfaces. Calculations have shown that in conditions analogous to the styrene-acrylic latex and montmorillonite interface, the electrostatic contribution in the interface can reach values as high as -200 kJ.mol^{-1} and these results are verified using experimental data from mechanical testing. The electrostatic adhesion model was used to prepare PET and clay nanocomposite materials, obtaining materials with tensile strength higher than the pristine polymer. The final section of the thesis describes self-propelled nanomotors synthesis. These are doublets made of a silica particle adhered to a platinum particle. Platinum surface catalyses the hydrogen peroxide decomposition in aqueous solution creating a surface tension gradient that propels the dimers, producing non-Brownian motion.

Lista de Símbolos

a	distância entre as cargas adjacentes em uma superfície
A	constante de Hamaker
c	concentração do eletrólito
C	constante
d	distância entre as superfícies adjacentes
e	carga do elétron
E^d	energia potencial dipolo induzido-dipolo induzido
E^{El}	energia potencial eletrostática
E^i	energia potencial dipolo-dipolo induzido
E^p	energia potencial entre dipolos permanentes
F	constante de Faraday
H	distância entre superfícies
I	potencial de ionização
$I_{perda\ zero}$	área do pico de perda zero
I_{total}	área do espectro de perda de energia
k	constante de Boltzmann
l	distância entre cargas em um dipolo
n_0	concentração no interior da solução
n^-	concentração aniônica
n^+	concentração catiônica
q	carga elétrica
r	distância entre cargas
R	constante dos gases
T	temperatura absoluta
V_0	potencial na superfície
V_A	energia atrativa
V_R	energia repulsiva
V_T	energia total
x	porcentagem de substituição de cargas na superfície B
x	distância de uma partícula
z	valência do íon
α	polarizabilidade
ϵ_0	permissividade no vácuo
ϵ	constante dielétrica
θ e ϕ	ângulos de orientação entre dipolos
κ^{-1}	espessura da dupla camada
λ	caminho livre médio
μ	momento de dipolo

Lista de Acrônimos

AFM	microscopia de força atômica
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek
EFTEM	microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada
ESI-TEM	microscopia eletrônica de transmissão associada à espectroscopia de perda de energia
FESEM	microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
OTS	octadeciltriclorosilano
PDDA	poli(dialildimetilamônio)
PDMS	poli(dimetilsiloxano)
PET	poli(tereftalato de etileno)
phr	per hundred rubber
PSS	poli(4-estireno sulfonato de sódio)
Poli(S-BA-AA)	poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico)
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TEOS	ortosilicato de tetraetila

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de tensão na ruptura, alongamento máximo e módulo de Young obtidos nos ensaios de tração de PET e de nanocompósitos preparados a partir de PET micronizado, argila e diversos surfactantes.....	69
Tabela 2: Trabalho de deformação elástica de borracha e nanocompósitos, obtidos a partir de resultados experimentais na referência 69	71
Tabela 3: Medidas de espessura realizadas a partir dos espectros mostrados na Figura 32	82
Tabela 4: Dados de caracterização morfológica das partículas de Pt sobre esferas de sílica.....	98

Lista de Figuras

Figura 1: Desenho esquemático mostrando os ângulos de orientação entre dipolos.	5
Figura 2: Amplitude e alcance das forças de interação interatômicas e intermoleculares.	7
Figura 3: (a) Estrutura da dupla camada elétrica difusa na superfície de uma partícula coloidal carregada negativamente e (b) distribuição da concentração de cátions (n^+) e ânions (n^-) com a distância da superfície para um eletrólito simétrico com a concentração no interior da solução igual a n_0	9
Figura 4: Energia de interação total de duas placas lisas paralelas em função da separação das partículas.	11
Figura 5: Fluxogramas mostrando três métodos de preparo de nanocompósitos: polimerização <i>in situ</i> , intercalação em solução e intercalação por fusão.	13
Figura 6: Fluxograma mostrando o método de preparação de nanocompósitos a partir de látexes.	14
Figura 7: (a) Esquema mostrando a construção dos objetos autoimpulsionados. (b) Diagrama ilustrando o auto-ordenamento por interações capilares. (c) Ordenamento observado nas placas homoquirais. (d) Ordenamento observado nas placas heteroquirais	16
Figura 8: Esquema da síntese dos bastões metálicos submicrométricos. (a) Deposição de prata por <i>sputtering</i> na membrana de alumina. (b) Eletrodeposição dos contatos de prata no interior da membrana. (c) Eletrodeposição dos segmentos metálicos de tamanho e composição desejados. (d) Dissolução seletiva da prata. (e) Dissolução seletiva da membrana de alumina.	18
Figura 9: Decomposição eletroquímica bipolar de H_2O_2 no nanobastão de Pt-Au. Ilustração esquemática descritiva do mecanismo eletroquímico bipolar, onde o H^+ produzido no ânodo pela oxidação de H_2O_2 move-se no sentido do cátodo, resultando no movimento do nanobastão no sentido oposto	20
Figura 10: Dupleto formado por esfera catalítica (C) e não-catalítica (N), e os eventos que ocorrem na colisão de A e B com cada esfera.....	21
Figura 11: Fórmula estrutural de poli-isopreno.	30
Figura 12: Ilustração esquemática da estrutura da argila montmorilonita.....	35
Figura 13: Imagens de campo claro obtidas por TEM de (a) partículas de sílica de Stöber e (b) partículas de látex de poli(S-BA-AA).	40
Figura 14: Histograma de diâmetros das partículas de (a) sílica de Stöber e (b) partículas de látex de poli(S-BA-AA).....	40
Figura 15: Imagem de campo claro obtida por TEM de aglomerados formados por sílica de Stöber e látex de poli(S-BA-AA). Essa imagem foi montada em mosaico a partir de imagens obtidas em campos contíguos	41
Figura 16: ESI-TEM de aglomerado formado por sílica de Stöber e látex de poli(S-BA-AA). (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de EFTEM (25 eV), (c) mapa elementar de carbono e (d) mapa elementar de silício.....	43

Figura 17: Imagens obtidas por AFM de aglomerados de sílica de Stöber e partículas de látex de poli(S-BA-AA): (a) topografia, (b) contraste de fase e (c) perfil de linha realizado na imagem de topografia	44
Figura 18: (a) Imagem de campo claro obtida por TEM de amostra de nanocompósito de poli(S-BA-AA) e sílica de Stöber cortada no crio-ultramicrotômo. (b) Histograma obtido por TEM dos diâmetros das partículas de sílica de Stöber obtidos em imagens de nanocompósito cortado.....	45
Figura 19: Imagem de campo claro obtida por TEM de rede bidimensional de nanocompósito.....	46
Figura 20: ESI-TEM de aglomerado formado por partícula de borracha natural e argila. (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de EFTEM (25 eV), (c) mapa elementar de carbono e (d) mapa elementar de silício.....	47
Figura 21: Micrografias FESEM de aglomerados formados por partículas de borracha natural e argila montmorilonita- Na^+ . A imagem da esquerda foi pseudocolorida.....	49
Figura 22: ESI-TEM de aglomerado formado por montmorilonita- Ca^{2+} e látex de poli(S-BA-AA). (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de EFTEM (25 eV), (c) mapa elementar de carbono, (d) mapa elementar de silício, (e) mapa elementar de cálcio e (f) superposição dos mapas elementares codificados em cores	50
Figura 23: Desenho esquemático ilustrando a hipótese deste estudo	52
Figura 24: Esquema mostrando o desprendimento de filmes poliméricos de superfícies sólidos.....	60
Figura 25: Desenho esquemático do modelo utilizado para calcular a contribuição eletrostática na adesão de uma interface formada por duas superfícies negativas unidas por uma camada positiva. As superfícies A e C contêm cargas discretas 1^- e a superfície B contêm cargas discretas 2^+ . A distância entre as cargas adjacentes em uma superfície é a . A distância entre superfícies adjacentes é d	62
Figura 26: Energia eletrostática calculada para três superfícies, onde uma superfície com cargas 2^+ intercala duas superfícies com cargas fixas negativas 1^- (ver Figura 25). (a) Curvas para três valores de distância entre as cargas na superfície. (b) Gráfico obtido substituindo as cargas na superfície B por entidades neutras e cargas 2^- . Em (b) foi utilizado 1 nm para a distância entre as superfícies, assim como para a distância entre as cargas em um plano	65
Figura 27: Curvas de tensão-deformação do PET e de nanocompósitos preparados com diferentes surfactantes.	68
Figura 28: Ensaio de tração realizados em nanocompósitos confeccionados com látex de poli(S-BA-AA) e 10 phr de montmorilonita Li^+ , Na^+ , K^+ ou Ca^{2+}	70
Figura 29: (a) Desenho esquemático mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão por energia filtrada. (b) Espectro de perda de energia mostrando as principais regiões de um espectro convencional: região de perda zero, região de baixa perda e região de alta perda de energia.....	76

Figura 30: (a) Imagem de campo claro de aglomerado de borracha natural e argila. (b) Espectros de perda de energia de elétrons adquiridos em diferentes regiões da amostra. As regiões onde os espectros foram obtidos estão marcadas na imagem de campo claro.	79
Figura 31: Imagens de EFTEM (20-70 eV) de aglomerado formado por argila e borracha natural.	80
Figura 32: (a) Sílica de Stöber mostrada em imagem de campo claro obtida por TEM. (b) Espectros de perda de energia de elétrons adquiridos em diferentes regiões da amostra. As regiões onde os espectros foram obtidos estão marcadas na imagem de campo claro.	81
Figura 33: Imagens de EFTEM (0 a 100 eV) de sílica de Stöber de diversos tamanhos e reconstrução tridimensional da imagem de EFTEM em 80 eV (canto esquerdo inferior). Para a reconstrução tridimensional, o contraste da imagem foi invertido e o fundo da imagem foi desconsiderado.	83
Figura 34: Desenho ilustrativo do método utilizado para a preparação dos dubletos. (a) Deposição das partículas de sílica por imersão e emersão do substrato em dispersão de sílica. (b) Deposição por <i>sputtering</i> de uma camada de adesão de cromo seguida de uma camada mais espessa de platina. Nesse estudo, foram depositadas camadas de platina de diversas espessuras: 25 nm, 40 nm, 55 nm, 70 nm ou 85 nm. (c) Tratamento térmico a 900 °C durante 3 horas. (d) Redispersão dos dubletos em água por ultrassom.....	92
Figura 35: Microscopia óptica no modo de reflexão mostrando em dois aumentos as partículas de sílica depositadas sobre platina.....	95
Figura 36: FESEM de dubletos sobre substrato de silício. As amostras foram preparadas com camadas de Pt de diferentes espessuras: (A) 25 nm, (B) 40 nm, (C) 55 nm, (D) 70 nm e (E) 85 nm.....	97
Figura 37: Histogramas dos diâmetros das partículas de platina nos dubletos preparados a partir da deposição de camada de platina de diversas espessuras: (A) 25 nm, (B) 40 nm, (C) 55 nm, (D) 70 nm e (E) 85 nm.....	99
Figura 38: Imagens de FESEM. (a) Amostra A inclinada em 60° e (b) amostra C inclinada em 30°. Os substratos foram inclinados horizontalmente em relação ao plano da imagem.	100
Figura 39: Sequências de quadros mostrando o movimento de dubletos das diferentes amostras sobre a superfície de vidro. A sequência de quadros está montada da esquerda para a direita, conforme indicam as setas. O tempo entre os quadros é de 76 ms.	101
Figura 40: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As descontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel (havendo movimento da partícula de platina).....	102
Figura 41: Gráfico mostrando a velocidade dos dubletos em função do tamanho de partícula nas amostras A, B, C, D e E. As medidas foram realizadas em solução 15 % de H ₂ O ₂	103

Figura 42: Velocidade dos dubletos das amostras A e C em diversas concentrações de H_2O_2 . As medidas foram realizadas em dubletos movendo-se sobre superfície de vidro	104
Figura 43: Sequência de imagens mostrando dubletos que têm a partícula de sílica presa à superfície do vidro e a partícula de platina fazendo movimento giratório. (a) Amostra C e (b) amostra (E). As setas indicam a sequência de quadros. O intervalo de tempo entre os quadros é de 76 ms.....	105
Figura 44: Dependência da velocidade dos dubletos com a força iônica do meio. As medidas foram realizadas com a amostra A sobre superfície limpa de vidro e sobre a superfície do vidro previamente tratada com os polieletrólitos PDDA e PSS. Em $NaCl$ 10 mmol.L^{-1} os dubletos estão imobilizados sobre a superfície.....	107
Figura 45: Ilustração da superfície B com 1 % de substituição de cargas.....	120
Figura 46: Ilustração da superfície B com 25 % de substituição de cargas.....	121
Figura 47: Ilustração da superfície B com 50 % de substituição de cargas.....	123
Figura 48: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica de dubletos da amostra A. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As descontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel.	124
Figura 49: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica de dubletos da amostra B. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As descontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel.	125
Figura 50: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica de dubletos da amostra C. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As descontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel.	126
Figura 51: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica de dubletos da amostra D. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As descontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel.	127
Figura 52: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica de dubletos da amostra E. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As descontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel.	128

Índice Analítico

Capítulo 1	1
1.1 Adesão	3
1.2 Forças Intermoleculares	3
1.2.1 Forças Eletrostáticas ou Coulombianas	4
1.2.2 Forças de van der Waals.....	4
1.2.2.1 Interações Dipolo-Dipolo	4
1.2.2.1.1 Ligações de Hidrogênio	5
1.2.2.2 Interações Dipolo-Dipolo Induzido.....	6
1.2.2.3 Forças de Dispersão (ou de London)	6
1.2.3 Ligações Covalentes.....	7
1.2.4 Magnitude das Forças Atrativas Intermoleculares.....	7
1.2.5 Forças Interfaciais	8
1.3 Nanocompósitos	12
1.4 Nanomotores	15
1.4.1 Sistemas Autoimpulsionados	15
1.4.2 Nanobastões.....	17
1.4.3 Mecanismos para o Movimento dos Nanomotores.....	19
1.5 Motivações e Organização da Tese.....	22
Capítulo 2	25
2.1 Introdução.....	27
2.1.1 Látexes.....	27
2.1.1.1 Estabilidade Coloidal do Látex	28
2.1.1.2 Látex de Borracha Natural	30
2.1.2 Sílica de Stöber.....	33
2.1.3 Argila.....	34
2.2 Objetivos.....	36
2.3 Parte Experimental	36
2.3.1 Materiais	36
2.3.2 Métodos	37
2.3.2.1 Preparo das Submonocamadas.....	37
2.3.2.2 Preparo do Monolito Nanocompósito de Poli(S-BA-AA) e Sílica de Stöber.....	38
2.3.2.3 Caracterização	39
2.4 Resultados.....	39
2.5 Discussão	51
2.6 Conclusões.....	55
Capítulo 3	57
3.1 Introdução.....	59
3.1.1 Adesão Eletrostática	59
3.2 Parte Experimental	61

3.2.1 Cálculos	61
3.2.2 Materiais	63
3.2.3 Métodos	64
3.2.3.1 Nanocompósitos de PET	64
3.3 Resultados.....	65
3.3.1 Cálculos de Adesão Eletrostática	65
3.3.2 Aplicação da Adesão Eletrostática.....	67
3.4 Discussão	69
3.5 Conclusões.....	72
Capítulo 4	73
4.1 Introdução.....	75
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão por Energia Filtrada	75
4.2 Objetivo	77
4.3 Parte Experimental	78
4.3.1 Materiais e Métodos	78
4.4 Resultados.....	78
4.5 Discussão	85
4.6 Conclusões.....	86
Capítulo 5	87
5.1 Introdução.....	89
5.1.1 Dubletos.....	89
5.2 Objetivos.....	91
5.3 Parte Experimental	91
5.3.1 Materiais	91
5.3.2 Métodos	92
5.4 Resultados.....	95
5.5 Discussão	108
5.6 Conclusões.....	110
Capítulo 6	111
6.1 Conclusões Gerais	113
6.2 Sugestões Para Futuros Trabalhos.....	115
Anexo I - Cálculos.....	117
Anexo II.....	124
Referências Bibliográficas	129

Capítulo 1

Introdução Geral

1.1 Adesão

Adesão é definida como o estado no qual duas superfícies são mantidas unidas por forças interfaciais, sejam atrações entre moléculas, átomos e/ou íons nas suas superfícies.¹ Essas forças têm grande magnitude quando ligações químicas são formadas por dois átomos que compartilham elétrons, ou quando cargas elétricas se atraem, mas podem ser relativamente fracas como no caso das forças atrativas das interações de van der Waals, sempre presentes quando duas substâncias se encontram e alcançam contato íntimo.

A ciência da adesão pode ser dividida em duas categorias: uma lida com química e física de superfícies e interfaces, e outra lida com mecânica de fratura de juntas adesivas. A primeira focaliza a formação de ligações, molhabilidade, adsorção e interligação química, predizendo a magnitude das forças de adesão em uma interface. Já a segunda se concentra na análise mecânica de forças aplicadas a juntas adesivas, suas consequências físico-químicas, mecanismos de dissipação das solicitações e o desenvolvimento de testes, métodos, normas e padrões para medir essas forças.

1.2 Forças Intermoleculares²

As forças atrativas responsáveis pelo fenômeno físico-químico de adesão são as forças fundamentais da natureza que unem átomos para formarem moléculas e moléculas para formarem líquidos ou sólidos.³ Essas forças atuam entre dois substratos, permitindo a adesão de ambos.

Normalmente quando dois sólidos são colocados “em contato”, eles não aderem devido a não ocorrer o contato pleno entre eles. A razão disso está no fato de a maioria das superfícies sólidas serem rugosas na microescala, além de terem moléculas ou partículas adsorvidas. Por exemplo, irregularidades da ordem de 0,02-0,25 μm permanecem em superfícies mesmo após um polimento fino. Assim sendo, quando dois sólidos são colocados juntos, o contato ocorre apenas em uma área relativamente pequena, onde os pontos altos das superfícies se encontram.

1.2.1 Forças Eletrostáticas ou Coulombianas

A interação entre dois átomos ou moléculas carregados é a mais forte interação física a ser considerada em interfaces e sistemas coloidais.⁴ Forças atrativas eletrostáticas surgem da interação entre átomos e moléculas carregados eletricamente com sinais opostos. Trata-se de uma das maiores forças de interação (com exceção das ligações covalentes), com energia de ruptura entre 600 de 1000 kJ/mol para haletos de metais alcalinos. A energia potencial da interação resultante de forças eletrostáticas é dada por

$$E^{El} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \quad \text{Equação 1}$$

onde os q_i representam as cargas, ϵ_0 a permissividade no vácuo, ϵ a constante dielétrica do meio e r a distância que separa as cargas, admitidas como sendo pontuais.

1.2.2 Forças de van der Waals

As forças de van der Waals são classificadas em três tipos: interações dipolo-dipolo (incluindo o caso especial das ligações de hidrogênio), interações dipolo-dipolo induzido e forças de dispersão (ou de London).

1.2.2.1 Interações Dipolo-Dipolo

A eletronegatividade diferenciada dos átomos que constituem uma molécula pode fazer com que esta apresente dipolos permanentes em função da distribuição dos elétrons quando os vetores de polaridade não se anulam. A energia potencial de interação entre dois dipolos é descrita por

$$E^p = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi) \quad \text{Equação 2}$$

onde μ_i são os momentos dipolares de moléculas e θ e ϕ são os ângulos de orientação entre os dipolos, conforme mostrado na Figura 1. O momento de dipolo é definido como

$$\mu = ql \quad \text{Equação 3}$$

onde l é a distância que separa duas cargas parciais $+q$ e $-q$.

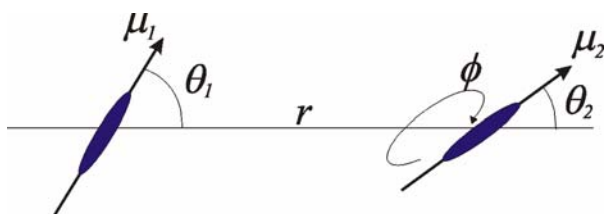


Figura 1: Desenho esquemático mostrando os ângulos de orientação entre dipolos.

1.2.2.1.1 Ligações de Hidrogênio

Um caso particular das interações dipolo-dipolo é o das interações de dipolos que contêm o hidrogênio ligado aos elementos eletronegativos F, O, N e Cl. A energia de interação destas ligações pode variar de 10 a 40 kJ/mol, um valor bem maior que as obtidas nos outros casos de interações de van der Waals (~ 1 kJ/mol). O tamanho reduzido do átomo de hidrogênio é o fator que diferencia as interações por ligações de hidrogênio. As distâncias intermoleculares em ligações de hidrogênio são de cerca de 2 a 3 Å, ao passo que nas interações dipolo-dipolo normais esta distância é de 3,5 a 4,5 Å.

1.2.2.2 Interações Dipolo-Dipolo Induzido

Moléculas com distribuição uniforme da nuvem eletrônica podem ser polarizadas por dipolos, o que define um dipolo induzido. A energia potencial das interações dipolo-dipolo induzido é dada por

$$E^i = -\frac{\mu^2 \alpha (1 + 3 \cos^2 \theta)}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad \text{Equação 4}$$

sendo α a polarizabilidade molecular.

1.2.2.3 Forças de Dispersão (ou de London)

Trata-se da força atrativa mais comum, encontrada em praticamente todos os materiais. Surge da formação de dipolos instantâneos correlacionados, provocando a formação de dipolos induzidos mútuos, quando átomos ou moléculas se aproximam. A energia potencial resultante da interação de forças de dispersão entre átomos ou moléculas similares é dada por

$$E^d = -\frac{3}{4} \left(\frac{\alpha_1^2 C_1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \right) \approx -\frac{3}{4} \left(\frac{\alpha_1^2 I_1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \right) \quad \text{Equação 5}$$

e para átomos ou moléculas não similares

$$E^d = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_{12}^6} \left(\frac{2C_1 C_2}{C_1 + C_2} \right) \approx -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_{12}^6} \left(\frac{2I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad \text{Equação 6}$$

onde C_1 e C_2 são constantes moleculares que podem ser aproximadas por I_1 e I_2 , que são os potenciais de ionização dos átomos ou moléculas.

1.2.3 Ligações Covalentes

São as ligações formadas pelo compartilhamento de elétrons das camadas externas dos átomos que constituem uma molécula. Os elementos de valência múltipla que predominantemente se associam através de ligações covalentes e que têm grande importância em materiais moles são C, N, O, Si, P, e S. A energia envolvida na formação de ligações covalentes é muito alta, variando de 150 a 450 kJ/mol para ligações simples.

1.2.4 Magnitude das Forças Atrativas Intermoleculares

A magnitude e a faixa de alcance das forças interatômicas e intermoleculares estão representadas graficamente na Figura 2. Pode-se observar que as ligações covalentes e iônicas proporcionam as maiores energias de interação intermolecular, sendo, portanto, mais difíceis de serem rompidas. Por outro lado, observa-se também que as interações proporcionadas pelas forças de van der Waals são as de maior alcance.

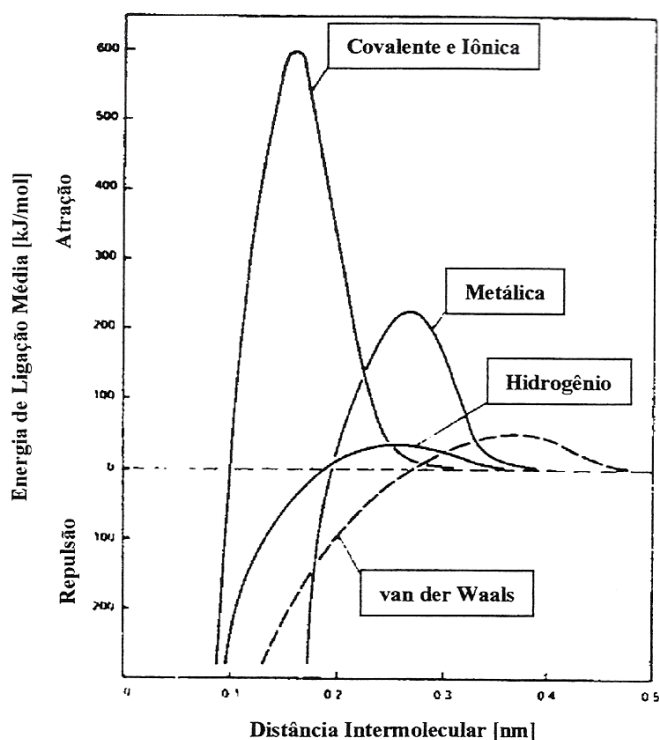


Figura 2: Amplitude e alcance das forças de interação interatômicas e intermoleculares.⁵

1.2.5 Forças Interfaciais

Enquanto as forças que atuam em interfaces são as mesmas descritas na sessão anterior, elas se manifestam de forma diferente quando aplicadas em superfícies ou partículas coloidais. Ao considerar superfícies de geometria definida, as forças entre duas superfícies podem ser obtidas integrando todas as interações entre os pares de moléculas ou íons nas superfícies.

Uma análise teórica da interação entre partículas coloidais foi desenvolvida por Derjaguin, Landau,⁶ Verwey e Overbeek⁷ na teoria DLVO.⁸ A característica fundamental da teoria DLVO é que a energia de interação total entre as partículas é determinada pela combinação da energia repulsiva eletrostática (V_R) e a energia atrativa de van der Waals (V_A).

A repulsão eletrostática tem origem no fato de a maior parte das substâncias adquirirem carga elétrica superficial, quando colocadas em contato com um meio polar (em geral, aquoso). Os possíveis mecanismos de criação dessas cargas são: ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons.

Essa carga superficial influencia a distribuição dos íons no meio polar. Os contraíons são atraídos eletrostaticamente pela superfície de carga oposta. Assim sendo, a concentração dos contraíons próximos da superfície das partículas é maior e decresce com o aumento da distância da superfície. Esses íons têm a tendência de se difundirem da superfície para o interior da solução, onde sua concentração é menor. A camada difusa não consiste apenas de um excesso de íons de sinais opostos, há também uma deficiência de cargas de mesmo sinal próximo à superfície, uma vez que os coíons são repelidos eletrostaticamente por essa superfície, conforme mostrado na Figura 3.

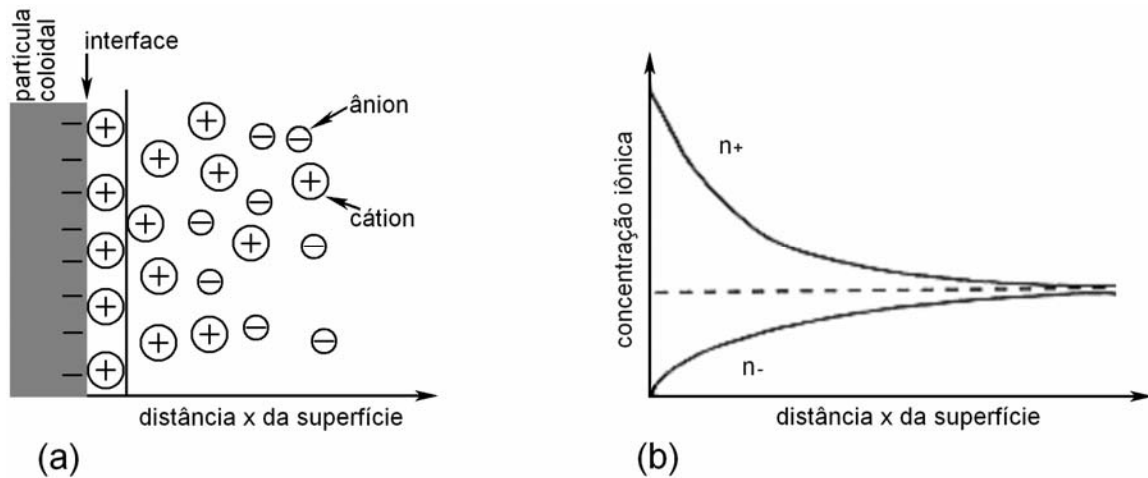


Figura 3: (a) Estrutura da dupla camada elétrica difusa na superfície de uma partícula coloidal carregada negativamente e (b) distribuição da concentração de cátions (n^+) e ânions (n^-) com a distância da superfície para um eletrólito simétrico com a concentração no interior da solução igual a n_0 . Adaptado da referência 9.

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons, e portanto, da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. O caráter difuso da distribuição dos contraíons foi reconhecido por Gouy e Chapman,⁸ que apresentaram um tratamento teórico de sua distribuição. Sua teoria prediz um decaimento aproximadamente exponencial do potencial elétrico V_R com a distância x da superfície plana. Isso é representado pela seguinte equação:

$$V_R = V_0 \exp(-\kappa x) \quad \text{Equação 7}$$

onde V_0 é o potencial na superfície e $1/\kappa$ é a extensão, ou espessura, da dupla camada. A expressão abaixo é válida para certa distância da superfície carregada onde o potencial é relativamente baixo e decresce exponencialmente.

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{F^2 \sum_{i=n} c_i z_i^2}} \quad \text{Equação 8}$$

onde: F é a constante de Faraday, c_i a concentração do eletrólito, z_i a valência do íon, ϵ a constante dielétrica do meio, R a constante dos gases (1atm.L/mol.K) e T a temperatura absoluta (K). Pode-se inferir a partir dessa equação, que a espessura da dupla camada elétrica (κ^{-1}) decresce à medida que a força iônica aumenta ou a constante dielétrica diminui.

As forças de van der Waals fazem com que moléculas ou átomos neutros sempre se atraiam e sejam atraídos por cargas elétricas, sendo as responsáveis por fenômenos fundamentais, como a condensação de vapores e cristalização de moléculas. A energia atrativa entre dois objetos sólidos ou líquidos pode ser calculada para diversas geometrias por meio da constante de Hamaker (A). A energia atrativa entre duas camadas planas semi-infinitas pode ser simplificada pela seguinte equação:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi H^2} \quad \text{Equação 9}$$

onde H é a distância entre as superfícies das placas. A constante de Hamaker depende da natureza do material que forma as partículas. No caso onde o líquido é o meio, diferente de vácuo, essa constante deve ser substituída pela constante de Hamaker efetiva, calculada pela expressão:

$$A_{12} = (\sqrt{A_2} - \sqrt{A_1})^2 \quad \text{Equação 10}$$

onde A_1 se refere ao meio de dispersão e A_2 se refere às partículas.

Desse modo, a teoria DLVO combina conceitos de dupla camada elétrica de Stern e Chapman com interações de van der Waals. De acordo com essa teoria, a energia total

de interação V_T entre duas partículas é a soma do potencial repulsivo V_R e o potencial atrativo V_A .

$$V_T = V_R + V_A \quad \text{Equação 11}$$

A representação de V_T , V_R e V_A como função da separação entre as placas para baixas concentrações de eletrólitos ($< 10^{-2}$ M) e alto potencial de superfície (> 50 mV) é mostrada na Figura 4. Observa-se a ocorrência de uma barreira de energia (V_m) a distâncias intermediárias. Se as partículas ultrapassarem essa barreira elas “caem” em um profundo mínimo primário, unindo-se. O tamanho de V_m determina a estabilidade coloidal do sistema e valores de 15-25 kT são normalmente requeridos para uma estabilidade a longo prazo. O termo ΔV_b representa a barreira para redispersão. Em grandes separações, pode haver também um mínimo secundário, quando V_R cai mais rapidamente com o aumento da distância que V_A . No mínimo secundário há uma associação reversível das partículas, que alguns autores chamam de floculação.

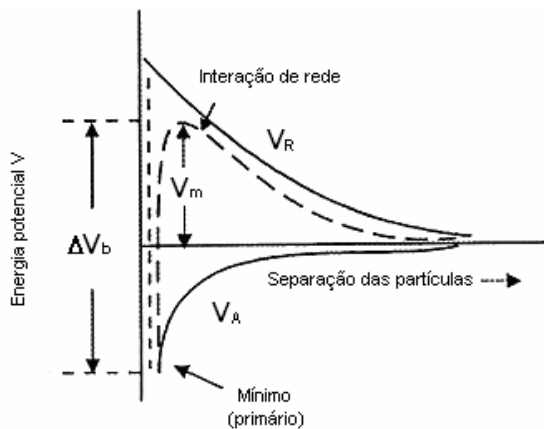


Figura 4: Energia de interação total de duas placas lisas paralelas em função da separação das partículas. Adaptado da referência 9.

1.3 Nanocompósitos

Nanocompósitos^{10,11} são materiais multifásicos nos quais uma das fases possui dimensões nanométricas em pelo menos um dos eixos geométricos das partículas. Devido à sua estrutura nanométrica, membros dessa nova classe de materiais podem apresentar propriedades únicas, diferentes dos compósitos convencionais e dos seus constituintes, gerando novas questões científicas, tecnologias e oportunidades de negócios.

Dentre os vários tipos de nanocompósitos existentes, os nanocompósitos de polímeros e silicatos lamelares se destacam por suas propriedades mecânicas,^{12,13} sua resistência ao calor¹⁴ e à oxidação, transparência ótica e biodegradabilidade. Além disso, esses materiais apresentam baixa permeabilidade a gases,¹⁵ o que gera a perspectiva de aplicação em pneus, embalagens de alimentos e de bebidas gaseificadas e outros artefatos poliméricos nos quais essa propriedade é importante.

Em geral as lâminas de silicato possuem espessura da ordem de 1 nm e uma alta razão de aspecto (10-1000) o que lhes proporciona uma enorme área de superfície. A porção da massa dos silicatos lamelares que permanece completamente dispersa na matriz polimérica cria uma área de interação na interface polímero/carga muito maior que nos compósitos convencionais. Três métodos de preparação de nanocompósitos de silicatos lamelares¹⁰ têm sido empregados de acordo com o material de partida e a técnica de processamento. A Figura 5 mostra esses métodos, que são descritos a seguir.

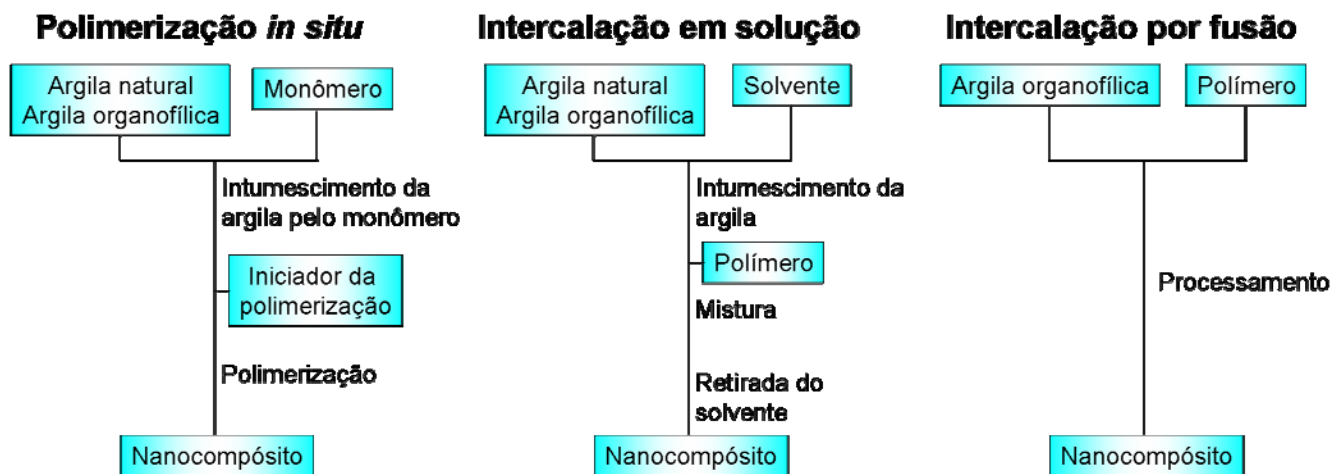


Figura 5: Fluxogramas mostrando três métodos de preparo de nanocompósitos: polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação por fusão.

Polimerização *in-situ*: o silicato lamelar é intumescido no monômero líquido ou em uma solução monomérica, permitindo que a polimerização ocorra entre as lamelas. A polimerização pode ser iniciada por calor, por radiação, por difusão do iniciador escolhido, ou por um catalizador fixado entre as lamelas por troca iônica.

Intercalação do polímero em solução: é um método baseado em um solvente no qual o polímero é solúvel ou dispersável e os silicatos lamelares são intumescidos. O silicato lamelar é primeiro intumescido com o solvente; então o polímero é misturado na dispersão de silicatos lamelares, dissolvendo-se ou dispersando-se, difundindo suas cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Quando o solvente é removido, as estruturas intercaladas são mantidas, resultando em nanocompósitos. Esse método normalmente usa solventes orgânicos e argilas organofílicas.

Intercalação por fusão: Normalmente envolve o cisalhamento de uma mistura de polímero e silicatos lamelares. A mistura de polímeros e silicatos lamelares – que normalmente são organicamente modificados – é feita em uma temperatura acima do ponto de amolecimento do polímero. Esse método foi inicialmente explorado por Giannelis *et al.*^{16,17} e oferece as seguintes vantagens: não requer o uso de solventes

orgânicos e é compatível com processos industriais, como a extrusão e a moldagem por injeção.

Os métodos de intercalação por fusão e em solução dependem da minimização da tensão interfacial entre a argila e o polímero, o que normalmente é feito empregando sais de amônio quaternário. Neste laboratório, uma nova metodologia^{18, 19} foi desenvolvida para o preparo de nanocompósitos a partir de látexes. O método consiste em dispersar argila em água, adicionar o polímero na forma de látex e deixar a mistura secar, conforme mostrado na Figura 6. O emprego desse método tem produzido materiais com propriedades mecânicas diferenciadas e resistência a solvente, tendo, portanto potencialidade de aplicação em várias situações. O processo apresenta ainda várias vantagens práticas por sua preparação fácil e sem o uso de sais de amônio, o que pode resultar em produtos com baixo custo de produção, embora dotados de propriedades únicas.

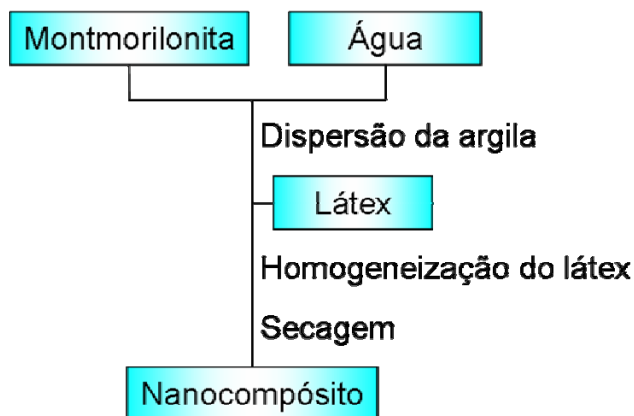


Figura 6: Fluxograma mostrando o método de preparação de nanocompósitos a partir de látexes.

Os materiais preparados dessa forma podem possuir estrutura intercalada ou esfoliada, dependendo do conteúdo de argila. As propriedades desses nanocompósitos como alto módulo de Young, resistência a tração e anisotropia de intumescimento, além de resultados de microscopia, evidenciam forte adesão entre as fases.^{19,20}

1.4 Nanomotores

Nanomotores são sistemas de dimensões nanométricas que se movimentam utilizando energia química do meio onde estão dispersos. Essas estruturas podem ser úteis individualmente ou em conjunto, auto-ordenando-se espontaneamente, direcionadas em moldes ou guiadas quimicamente para formar arquiteturas que executam funções inteligentes ou têm uso particular.

A possibilidade de criar um grande número de nanomotores que se locomovem e têm funções específicas tornou-se factível devido ao desenvolvimento da química coloidal, nanociência e nanotecnologia.²¹ De fato, a locomoção em nanoescala em meio fluido é um dos grandes desafios da nanociência, hoje.²² A cena envolve cientistas que sintetizem, estudem, conheçam e utilizem essa nova classe de motores. Essas pequenas máquinas, individualmente ou mutuamente ordenadas, poderão em um futuro próximo transportar fármacos através do corpo humano, realizar tarefas em células, transportar substâncias em sistemas microfluidos, gerenciar feixes luminosos, agitar líquidos próximo a superfícies de eletrodos ou procurar e destruir moléculas orgânicas tóxicas em águas poluídas. Contudo, o estudo dos nanomotores é bastante recente e ainda não tem aplicações em produtos, tratando-se assim de uma ciência básica.

Inúmeros exemplos de micro e nanomotores são encontrados em células e em organelas.²³ Devido à Natureza ser a incomparável maior construtora de máquinas microscópicas, vários cientistas têm estudado os nanomotores naturais para criar análogos artificiais.²⁴

1.4.1 Sistemas Autoimpulsionados

Whitesides e coautores²⁵ da Universidade de Harvard mostraram pela primeira vez o movimento autônomo e auto-ordenamento de componentes artificiais nos quais o movimento e a interação dos componentes são determinados pelo seu desenho e

construção. Esses componentes não carregam combustíveis e não requerem inserção de energia de fontes externas.

Objetos milimétricos foram construídos de acordo com o esquema mostrado na Figura 7a. Para a construção desses objetos, uma placa fina (de cerca de 2 mm de espessura e 9 mm de diâmetro) foi fabricada de polidimetilsiloxano (PDMS) na forma desejada e faces específicas foram oxidadas com plasma em ar tornando-se hidrofílicas. Um pedaço de 2 x 2 mm de vidro poroso coberto por platina em uma das faces foi montado no pedaço de PDMS utilizando um pino de aço.

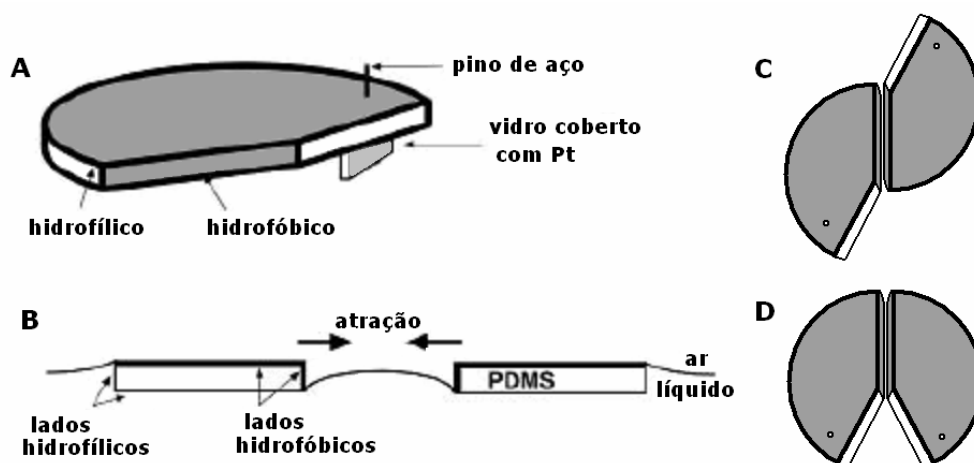
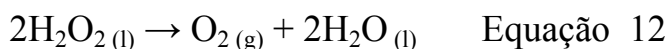


Figura 7: (a) Esquema mostrando a construção dos objetos autoimpulsionados. (b) Diagrama ilustrando o auto-ordenamento por interações capilares. (c) Ordenamento observado nas placas homoquirais. (d) Ordenamento observado nas placas heteroquirais. Esquema adaptado da referência 25.

As peças são impulsionadas quando deixadas flutuando em solução de peróxido de hidrogênio, devido à geração de bolhas de oxigênio, como consequência da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisado por platina, conforme a Equação 12.



O movimento rotacional das peças na velocidade de $1-2 \text{ cm.s}^{-1}$ é reprodutível e permanece por vários dias, quando as peças são deixadas em um béquer com grande quantidade de solução de H_2O_2 (1 L). A velocidade diminui com a redução na concentração de H_2O_2 , mas pode ser retomada ao recarregar o H_2O_2 . As faces hidrofóbicas das placas de PDMS criam um menisco negativo na interface líquido/gás. Quando dois objetos se aproximam em distâncias menores que o menisco, os objetos se atraem, conforme mostra a Figura 7b. A atração é causada pelo decréscimo da área total na interface $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ar}$ e a força atrativa é proporcional à tensão interfacial.

As peças utilizadas são quirais devido à posição de suas partes hidrofílicas e à posição onde a placa catalisadora é fixada. As várias peças, quando colocadas simultaneamente em movimento, se auto-ordenam, formando diferentes arranjos: quando placas homoquirais (Figura 7c) se unem, continuam a fazer movimentos rotatórios, enquanto as placas heteroquirais unidas (Figura 7) realizam movimentos direcionais com velocidade de 2 a 3 vezes maior que as placas separadas.

O estudo de Whitesides *et al.*, apesar das limitações da dimensão e da quantidade de objetos usados e também do movimento em apenas duas dimensões das placas, abriu uma grande área de trabalho para sistemas autoimpulsionados que podem realizar movimentos individuais ou coletivos.

1.4.2 Nanobastões

O grupo do Professor Thomas Mallouk da Universidade PennState foi o primeiro grupo de pesquisa a estudar o movimento autoimpulsionado de nanobastões formados por segmentos metálicos quando imersos em solução de H_2O_2 .

Nanobastões metálicos bissegmentados têm sido amplamente utilizados nos estudos de nanomotores. Esses bastões são impulsionados e descrevem movimento não-Browniano quando dispersos em solução de H_2O_2 , pois apenas um de seus segmentos catalisa a decomposição do H_2O_2 . A produção desses nanobastões é realizada pela

redução eletroquímica de diversos metais em moldes. A utilização desse método foi demonstrada para platina, paládio, níquel, cobalto, prata, cobre, ouro, rutênio e ródio.²⁶

Como mostrado no esquema da Figura 8, suspensões desses “bastões segmentados” são preparadas por redução de íons metálicos dentro dos poros de uma membrana seguida da liberação das partículas.²⁷ Membranas de Al_2O_3 com poros de 15 nm a 12 μm servem como moldes e são disponíveis comercialmente, podendo também ser produzidas em laboratório.

Normalmente um filme de prata é depositado por *sputtering* na parte de trás da membrana com poros de 370 nm e serve como eletrodo de trabalho para a redução de íons metálicos em solução. Um segmento de prata é depositado, seguido de outros metais. A estrutura de cada tipo de bastão é controlada por (i) o diâmetro dos poros da membrana, que determina a espessura dos cilindros; (ii) a sequência dos íons metálicos introduzidos em solução, que determina o número e padrão dos segmentos metálicos; e (iii) a corrente elétrica e tempo utilizado em cada deposição, que dita o tamanho dos segmentos. Após a etapa de eletrodeposição, o sistema é imerso em solução de HNO_3 (5 M) para a dissolução da prata, e imerso em NaOH (5 M) para a dissolução do molde de alumina. Os nanobastões são então submetidos a sucessivas centrifugações e lavagens com água.

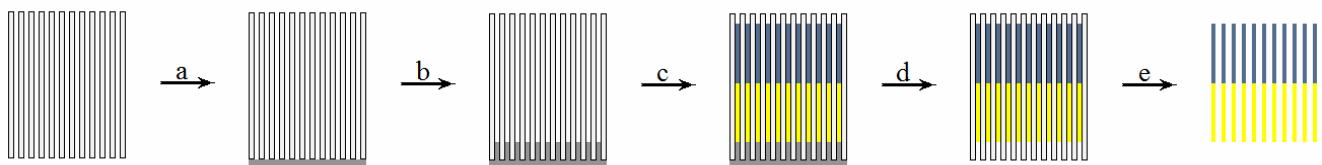


Figura 8: Esquema da síntese dos bastões metálicos submicrométricos. (a) Deposição de prata por *sputtering* na membrana de alumina. (b) Eletrodeposição dos contatos de prata no interior da membrana. (c) Eletrodeposição dos segmentos metálicos de tamanho e composição desejados. (d) Dissolução seletiva da prata. (e) Dissolução seletiva da membrana de alumina.

Ozin *et al.*²⁸ utilizaram o método descrito na Figura 8 para produzir nanomotores autoimpulsionados. Bastões submicrométricos com segmentos de ouro e níquel foram estudados, pois o segmento da barra formado por níquel catalisa a reação química descrita pela Equação 12, impulsionando os bastões. Observando o movimento desses bastões em H₂O₂ sobre substrato de silício, notou-se em algumas partículas que o segmento de ouro adere ao substrato. Dessa forma, as barras iniciaram movimentos rotacionais tanto no sentido horário quanto no anti-horário, podendo até mesmo mudar o sentido, caso, por exemplo, uma barra em movimento livre se chocasse com o rotor. Os cientistas atribuíram o fato do segmento de ouro aderir ao substrato a contaminações ou imperfeições no silício.

1.4.3 Mecanismos para o Movimento dos Nanomotores

Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar o movimento dos nanomotores. Contudo ainda não há consenso na literatura sobre o mecanismo de propulsão dos nanomotores.²⁹ Essa sessão irá descrever os principais mecanismos propostos na literatura corrente, considerando a ocasião e os experimentos realizados pelos cientistas em questão.

Conforme foi observado no trabalho pioneiro de Whitesides, a geração e expansão das bolhas na superfície da platina geram uma força que desloca o líquido vizinho à superfície da platina, originando assim o movimento da platina em sentido oposto ao local da formação das bolhas. Nesse caso, é aceito que o trabalho de expansão das bolhas movimenta os componentes.

O primeiro estudo realizado com nanobastões³⁰ em H₂O₂ mostrou que o mesmo mecanismo não se aplica na nanoescala, pois os nanobastões formados por segmentos de 1 µm de Au e Pt movem-se no sentido do segmento de Pt, que é oposto ao esperado. Mallouk *et al.* propuseram que em objetos micrométricos, as forças interfaciais seriam maiores que as forças inerciais e foi investigada a possibilidade de o movimento ser

impulsionado pelo efeito Marangoni, ou seja, por um gradiente de tensão interfacial que é criado e continuamente restabelecido pela reação catalítica à medida que o bastão se move. Sendo assim, a geração de oxigênio no segmento de Pt quebraria a rede de ligações de hidrogênio da água, diminuindo a tensão interfacial líquido-vapor. Devido ao oxigênio ser gerado em apenas um segmento de cada bastão, um gradiente de tensão interfacial é criado ao longo da extensão do bastão. À medida que o bastão se move, esse gradiente é continuamente restabelecido.

O mecanismo eletroquímico bipolar foi também proposto pelo grupo de Mallouk.^{31,32} Nele, o H_2O_2 é oxidado no ânodo (Pt) e o O_2 e/ou o H_2O_2 são reduzidos no cátodo, sendo que a redução é realizada na presença de H^+ (Figura 9). Para tanto, o H^+ deve mover-se no sentido do cátodo, carregando água consigo. O movimento da água em direção ao cátodo é equivalente ao movimento do nanobastão no sentido do ânodo.

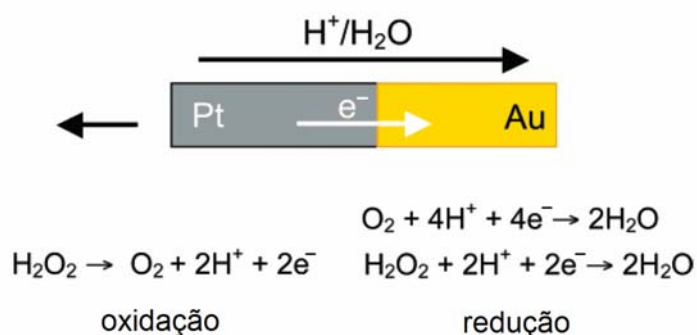


Figura 9: Decomposição eletroquímica bipolar de H_2O_2 no nanobastão de Pt-Au. Ilustração esquemática descritiva do mecanismo eletroquímico bipolar, onde o H^+ produzido no ânodo pela oxidação de H_2O_2 move-se no sentido do cátodo, resultando no movimento do nanobastão no sentido oposto. Retirado da referência 31.

Para verificar a hipótese, nanobastões metálicos bissegmentados foram sintetizados utilizando-se diversas combinações entre Pt, Pd, Ni, Ag, Au, Ru, Rh e Co, e os potenciais elétricos dos metais em H_2O_2 foram medidos. Foi observado que à medida que a diferença de potencial entre os eletrodos aumenta, os bastões formados por esses

metais tendem a se movimentar mais rápido em solução de H_2O_2 , sendo que em todos os casos estudados os bastões bissegmentados se movem no sentido do ânodo.

O mecanismo eletroquímico bipolar tem sido utilizado para explicar o comportamento de outros sistemas. Nanobastões formados por um segmento de Au e outro segmento de nanocompósito de Pt e nanotubos de carbono são os nanomotores mais rápidos observados na literatura até então³³ ($250 \mu\text{m/s}$), sendo a velocidade desses nanobastões explicada pela alta diferença de potencial entre o nanocompósito e o ouro, e também pela alta condutividade do nanocompósito.

Admite-se também a possibilidade da formação de um gradiente químico e/ou de um gradiente de temperatura gerados pela decomposição exotérmica do H_2O_2 propulsionarem os nanomotores.³⁰

Kapral *et al.* fizeram uso de simulações para estudar o movimento de nanomotores³⁴, prever o comportamento de diversas geometrias³⁵ e sondar o mecanismo de movimento dos nanomotores. O modelo utilizado baseia-se em dupletos formados por uma esfera catalítica (C) da reação $A \rightarrow B$ e outra esfera não-catalítica (N), conforme a Figura 10, sendo possível simular esferas de tamanhos diferentes.

O movimento de dupletos e das espécies A e B foram simulados por dinâmica de colisão de multipartículas, onde as espécies A e B interagem com diferentes forças com os dupletos por meio de diferentes potenciais de Lennard-Jones.

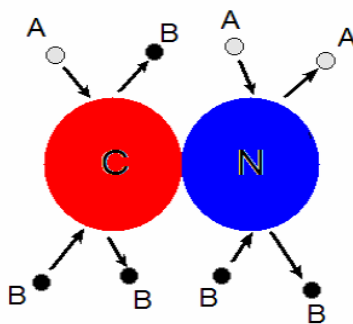


Figura 10: Dupletos formado por esfera catalítica (C) e não-catalítica (N), e os eventos que ocorrem na colisão de A e B com cada esfera. Adaptado da referência 34.

Os resultados de simulação indicam que o movimento direcional pode ocorrer se (a) houver um gradiente de concentração de B ao longo do eixo que passa através do centro das duas partículas; e se (b) forças diferentes atuarem nas esferas do dubleto. Simulando partículas formadas por monômero de diversas dimensões, foi observado que a velocidade ao longo do eixo entre as partículas (V_z) é maior quando o diâmetro do monômero C é a metade do diâmetro do monômero N.

1.5 Motivações e Organização da Tese

Essa tese está dividida em cinco capítulos que têm como ponto comum o *estudo microscópico de adesão de partículas nanométricas* e algumas de suas conseqüências.

O capítulo 1 é uma introdução geral sobre assuntos essenciais que são desenvolvidos ao longo da tese como: adesão, nanocompósitos e nanomotores. No capítulo 1 são descritos desenvolvimentos recentes deste laboratório em nanocompósitos preparados a partir de látexes. Os materiais preparados dessa forma possuem propriedades singulares que são consequência da forte adesão entre a argila e o polímero. Uma questão que teve de ser respondida é a seguinte: por que o processo funciona, sendo que a borracha é hidrofóbica e a argila é hidrofílica?! Para responder a essa questão, a seguinte hipótese foi formulada e é explorada nesta tese: fases imiscíveis, mas molháveis podem aderir desde que sejam misturadas e secas a partir de dispersões aquosas, e possuam cargas em sua superfície.

Para o estudo dessa hipótese, nanopartículas de composições distintas foram misturadas em meio aquoso e colocadas para secar, sendo posteriormente analisadas por microscopia, conforme mostra o capítulo 2. Ainda considerando essa hipótese, o capítulo 3 apresenta cálculos realizados para estimar a contribuição da energia eletrostática para a adesão em uma interface carregada. O capítulo 3 mostra também como a adesão eletrostática pode ser empregada para preparar materiais compósitos de PET e argila.

Durante o desenvolvimento desta tese, houve a necessidade de analisar por microscopia amostras heterogêneas e com domínios relativamente espessos. Com essa motivação, no capítulo 4 é demonstrado como a EFTEM na região de baixa perda de energia pode ser utilizada para analisar domínios espessos e ainda medir a espessura destes domínios.

Por fim, o capítulo 5 mostra como dubletos formados por uma partícula de platina aderida a uma esfera de sílica podem ser preparados e utilizados como nanomotores. Nestes dubletos apenas a esfera de platina catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio, o que propulsiona essas partículas. Também nesse capítulo é estudada por microscopia a interação dos dubletos com a superfície sobre a qual estes nanomotores se movem.

Cada um dos capítulos seguintes ao primeiro apresenta uma introdução específica, objetivos, parte experimental, resultados, discussão e conclusões.

Capítulo 2

Evidência microscópica de adesão de nanopartículas

2.1 Introdução

2.1.1 Látexes

Latex³⁶ é uma dispersão coloidal de polímero em meio aquoso, de aspecto leitoso. Normalmente as partículas apresentam geometria aproximadamente esférica com diâmetro de 30 a 500nm. A dispersão é concentrada, pois a fração de massa de polímero pode variar de 0,30 a 0,70. O dispersante é uma solução, quase sempre aquosa que pode conter solutos como: eletrólitos, surfactantes, polímeros hidrofílicos e resíduos de iniciadores.

Os látexes atualmente despertam grande interesse dos pesquisadores, pois são matérias-primas básicas para fabricação de uma grande variedade de produtos industriais tais como borrachas, termoplásticos, tintas, adesivos, revestimentos de papéis e tecidos, entre outros. A necessidade de redução de uso de solventes orgânicos, motivada por razões ambientais, deu aos látexes destaque devido à sua base aquosa, isenta dos efeitos prejudiciais dos solventes orgânicos utilizados em outros produtos.

Os látexes podem ser naturais, produzidos por processos metabólicos em certas espécies vegetais ou podem ser sintéticos, produzidos por polimerização em emulsão ou pela dispersão de polímeros no meio dispersante.

Uma importante característica dos látexes é o sinal da carga elétrica das partículas. Nos látexes aniônicos, as partículas têm cargas negativas; nos látexes catiônicos, as partículas são positivas e nos látexes não-iônicos as partículas não são portadoras de cargas. Látexes aniônicos e catiônicos, por sua vez, podem ser subdivididos de acordo com o modo de ligação das cargas na superfície das partículas: por adsorção ou por ligação covalente. Neste laboratório já foram realizados diversos trabalhos que permitiram determinar a distribuição de cargas e a microquímica de partículas de diversos látexes, como o de borracha natural,³⁷ poliestireno,^{38,39} poli(estireno-*co*-2-hidroxietil metacrilato),⁴⁰ poli(estireno-*co*-acrilamida),⁴¹ entre outros.

Há uma grande variedade de látexes comerciais, na maioria aniônicos. Importantes exemplos de látexes de elastômeros incluem o látex de borracha natural nas suas várias formas, látex de copolímero de estireno-butadieno, látex de copolímero de acrilonitrila e butadieno e látex de policloropropeno. Importantes látexes plásticos contêm homopolímero e copolímeros de acetato de vinila e também polímeros derivados de monômeros acrílicos e estireno.

Algumas características do estado coloidal são a fração de massa de polímero, a forma das partículas, o tamanho médio e a distribuição de tamanho. Características relacionadas aos polímeros incluem sua natureza química, seus grupos funcionais, a massa molar, distribuição de massa molar, conteúdo de gel, grau de reticulação, temperatura de transição vítrea, cristalinidade e as propriedades mecânicas, especialmente as viscoelásticas.

As características do líquido dispersante (também chamado de soro) dependem da natureza e da concentração das substâncias dissolvidas. Essas espécies podem ser iônicas ou não-iônicas, de massa molar alta ou baixa. Espécies iônicas são muito importantes em látexes aquosos, nos quais propriedades como pH e força iônica do meio dispersivo podem afetar gravemente a estabilidade coloidal do látex.

Contudo, é a região da interface⁴² entre as partículas e o soro a principal responsável pela estabilidade coloidal do látex e pela formação de filme.

2.1.1.1 Estabilidade Coloidal do Látex

Látexes são sóis liofóbicos. Os fatores que determinam a estabilidade coloidal dos látexes são os mesmos de qualquer sol liofóbico.

Uma propriedade importante dos sóis liofóbicos é a tendência de agregação das partículas. Como resultado do movimento Browniano, são frequentes os choques entre as partículas dispersas em um meio líquido; a estabilidade de uma dispersão é determinada pela interação entre as partículas durante esses choques.

As forças de atração de van der Waals que se manifestam entre as partículas são a principal causa da agregação; a estabilidade da dispersão é devida a forças que se opõem à agregação, de natureza coulombiana, e da afinidade partícula-solvente. A adsorção de materiais poliméricos sobre a superfície das partículas favorece usualmente um aumento da estabilidade da dispersão, por causa de um aumento da afinidade partícula-solvente. Contudo, a adsorção de polímeros de massa molar elevada pode induzir uma agregação de partículas, por favorecer uma interligação delas por pontes.

A maioria dos látexes possui estabilidade suficiente para persistirem estáveis durante meses, senão anos. Entretanto, muitas aplicações exigem a desestabilização controlada do látex. Essa desestabilização pode ser feita pela simples evaporação da água, quando as partículas de látex se aproximam. Nesse caso, a coalescência das partículas pode ocorrer. Em outras aplicações a desestabilização ocorre devido a mudanças químicas, como a de pH ou força iônica, o que induz à floculação ou coagulação do látex. Além da evaporação, outros agentes físicos podem ser utilizados para reduzir a estabilidade coloidal do sistema, o que também é amplamente utilizado em tecnologia de látexes.

A evaporação da água reduz o volume do látex, causando a inibição do movimento Browniano das partículas, eventualmente fazendo com que elas entrem em contato entre si. Se a coalescência das partículas ocorrer, pode ocorrer também a inversão de fase, assim o sistema coloidal muda de uma dispersão de partículas em um meio dispersivo fluido para uma dispersão de fluido em um polímero contínuo. Nesse caso, a água é completamente removida por evaporação, então é formado um filme contínuo, que pode ser poroso.

Contudo, se as partículas poliméricas são suficientemente rígidas na temperatura de evaporação para permitir a evaporação do meio dispersivo sem que haja uma interdifusão do polímero entre as partículas, o que permanece após a evaporação é um pó ou um filme descontínuo e pouco coeso, que alguns autores preferem não chamar de filme.

2.1.1.2 Látex de Borracha Natural

O látex de borracha natural é extraído da árvore *Hevea brasiliensis*, conhecida popularmente como seringueira, originária da Floresta Amazônica. No fim do século XIX várias sementes foram levadas para o sudeste da Ásia e plantadas para a produção de borracha. Atualmente plantações de seringueira são encontradas em muitos países tropicais incluindo-se Tailândia, Indonésia, Malásia, Índia, China, Vietnã e em algumas partes da África. O Brasil também tem plantações de seringueira, sendo o estado de São Paulo responsável por mais de 50 % da produção de borracha brasileira.

A composição química do látex natural fresco,³⁶ como a maioria dos produtos naturais, é bem complexa. Os principais componentes são água e hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos são aproximadamente 33 % da massa do látex, e se apresentam como *cis*-1,4-poli-isopreno (Figura 11) de massa molecular média da ordem de $5 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ com alto grau de estereoespecificidade. Esse polímero está presente na forma de partículas coloidais estáveis, aproximadamente esféricas com um diâmetro de 20 a 1300 nm. Além disso, o látex natural fresco contém pequenas quantidades de proteínas, lipídeos e fosfolipídios, carboidratos, aminoácidos, outros ácidos orgânicos e compostos inorgânicos. Contém também pequenas quantidades de outras fases particuladas de estruturas complexas. Possui pH entre 6,5 e 7,0.

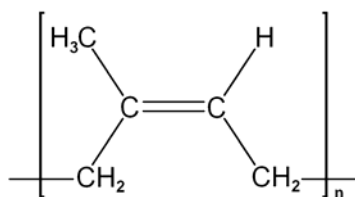


Figura 11: Fórmula estrutural de poli-isopreno.

Após a extração, o látex natural fica sujeito à contaminação e degradação por microorganismos, e dentro de poucas horas sofre coagulação. O tempo para ocorrer a

coagulação depende da temperatura ambiente e da estabilidade coloidal do látex. Em um estado avançado ocorre a putrefação das substâncias protéicas, com a liberação de mau cheiro. A prevenção desse processo é chamada de *preservação* do látex.

A preservação protege o látex por meio da supressão da atividade e crescimento de microorganismos, do aumento da estabilidade coloidal, da eliminação de traços de íons metálicos por complexação e por precipitação de sais insolúveis. A estabilidade coloidal aumenta com o aumento do pH, devido ao aumento da carga negativa das partículas.

A adição de amônia é amplamente utilizada para a preservação de látex natural. Para uma preservação a longo prazo usa-se 0,7 %. Nessa concentração de amônia, o látex possui vários critérios para uma preservação ideal. Particularmente, a capacidade de precipitar magnésio como fosfato de amônio e magnésio é muito útil, pois o ânion ortofosfato requerido é derivado dos fosfolipídios do látex (que é um nutriente dos micro-organismos) pela hidrólise alcalina. Contudo, o manuseio da amônia apresenta vários inconvenientes, como por exemplo, o seu odor irritante.

Em razão de o conteúdo de borracha no látex natural fresco ser de aproximadamente 33 %, o transporte desse produto a longas distâncias encarece o produto. Além disso, muitas indústrias de processamento requerem o látex com um alto teor de sólidos, tornando necessário concentrar o látex cru a um teor de borracha de 60% ou mais. O produto concentrado possui melhor uniformidade porque uma parte dos constituintes não-poliméricos é removida.

No processo de evaporação, apenas a água é removida, resultando em um látex com um total de teor de sólidos de 72 a 75 %. Esse é preservado e estabilizado pela adição de pequenas quantidades de hidróxido de potássio. O látex concentrado por evaporação e preservado com amônia tem um teor de 62 % de sólidos.

O látex pode ser concentrado por *flotação*, que ocorre devido à densidade das partículas de borracha natural ser menor que a da fase aquosa na qual essas estão dispersas. As partículas de borracha tendem a migrar para a parte superior do látex em

repouso assim, a concentração da parte superior do látex tende a aumentar, enquanto a parte inferior tende a diminuir. Hidrocolóides solúveis, chamados agentes floculantes, como o alginato de amônia, são adicionados para acelerar o processo. A função dos agentes floculantes é fazer com que as partículas de borracha se aglomerem reversivelmente.

A centrifugação é o método mais utilizado para concentrar o látex. Nele ocorre a flotação das partículas de borracha, aceleradas pela ação de um campo centrífugo.

Eletrodecantação também é utilizada industrialmente. Nesse processo, as partículas de borracha se acumulam em uma membrana semipermeável formando uma coluna de baixa densidade que se move para a parte superior do líquido, por convecção. As partículas se movem para a superfície da membrana devido à ação de um campo elétrico ao qual o látex é submetido.

A composição do látex concentrado de alto teor de amônia difere da do látex natural fresco em vários aspectos, em consequência do pH elevado ($\cong 10$), e do processo de concentração. Algumas proteínas são hidrolisadas a peptídeos e aminoácidos, e os fosfolipídios são hidrolisados a ácidos graxos, glicerol, ortofosfato e aminas. Fases particuladas menores são destruídas e o conteúdo de água é reduzido. Com exceção do látex concentrado por evaporação, uma porção dos constituintes solúveis em água é removida, bem como as menores partículas de borracha e outras substâncias adsorvidas na sua superfície.

No látex de borracha natural fresco, a sua estabilidade coloidal resulta principalmente da presença de proteínas adsorvidas na superfície das partículas. No látex de borracha natural concentrado com alto teor de amônia, a estabilização é atribuída aos ânions graxos e aos resíduos de proteínas adsorvidos na sua superfície.

2.1.2 Sílica de Stöber

O método de preparação de nanopartículas de esféricas de sílica foi desenvolvido por Stöber *et al.*⁴³ Em seu estudo pioneiro, a “sílica de Stöber” foi preparada utilizando-se uma mistura de água, álcoois e amônia, sendo posteriormente adicionado alcoóxidos de silício. Foi verificado que o tamanho de partícula é influenciado pela concentração de água, amônia, temperatura e tipo de alcoóxido utilizado.

De uma forma prática, a sílica de Stöber é normalmente obtida pela hidrólise do ortosilicato de tetraetila (TEOS) ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) em meio alcoólico, catalisada por amônia. Esse método é muito versátil, pois permite a síntese de esferas de sílica de dimensões pauci-dispersas. Tamanhos de partículas entre 15 nm a 2 μm podem ser obtidos utilizando diferentes quantidades de amônia. A técnica de semeadura^{44,45} também pode ser empregada para obterem-se partículas de tamanho monodisperso, para tanto se utilizam sementes de sílica previamente preparadas que são crescidas com a adição controlada de TEOS.

As reações químicas que ocorrem na formação da sílica de Stöber são as mesmas que ocorrem em outras reações sol-gel, ou seja, hidrólise do alcoóxido seguido da condensação dos grupos silanóis.⁴⁶ Na reação de hidrólise os grupos alcoóxidos (OR) são substituídos por grupos hidroxilas (OH). As reações de condensação dos grupos silanóis produzem siloxanos (Si-O-Si), subprodutos alcoólicos (ROH) e água. As reações de condensação têm início antes de toda a hidrólise estar completa (em equilíbrio), ou seja, hidrólise e condensação são consecutivas. Essas reações químicas^{47,48} são mostradas a seguir:



As partículas de sílica de Stöber têm papel chave na síntese coloidal de diversas estruturas como: dubletos, partículas caroço-casca,^{49,50} partículas caroço-casca invertida, partículas ocas,⁵¹ partículas “tipo framboesa”, nanocompósitos,⁵² macrocristais,^{53,54} cristais coloidais, opalas invertidas⁵⁵ etc., tendo possibilitado avanços em diversas áreas tecnológicas como, reologia, fotônica, catálise, sensores, farmacotécnica, entre outras.

2.1.3 Argila

Argila^{56,57,58} é um material natural, terroso, de granulação fina, formado essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. A argila é formada por íons oxigênio e hidroxila, coordenados tetraedricamente ao Si^{4+} e ao Al^{3+} (nos chamados grupos tetraédricos) e coordenados octaedricamente ao Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} (nos grupos octaédricos).

Os grupos tetraédricos são ligados entre si formando folhas contínuas chamadas folhas tetraédricas, assim como os grupos octaédricos também estão ligados entre si, nas folhas octaédricas.

Os arranjos dos átomos nas folhas tetraédricas e octaédricas são tais que se ajustam e encaixam entre si formando camadas (ou lamelas) de espessura nanométrica. Essas camadas são compostas de duas ou mais folhas arranjadas de vários modos, os quais dão origem à maioria das estruturas fundamentais das argilas conhecidas.

A análise química⁵⁹ é um passo essencial para o estabelecimento da natureza dos argilominerais, mas a composição química dos filossilicatos é tão complexa que uma classificação satisfatória só pode ser formulada pelo arranjo espacial dos átomos, que é revelado por estudos de difração de raios X.⁶⁰ A aplicação da difração de raios X leva a um conhecimento detalhado da natureza dos argilominerais, ajudando a entender quanto é importante sua composição química e a determinar sua estrutura e algumas de suas propriedades.

Os argilominerais são formados principalmente por aluminossilicatos hidratados, nos quais o magnésio, o ferro e outros íons metálicos podem substituir o alumínio em várias proporções. Essas substituições resultam em uma grande diversidade de composições químicas gerando várias classes de filossilicatos ou silicatos laminados. Metais alcalinos e alcalinos terrosos também estão presentes como constituintes essenciais. O hidrogênio está normalmente presente nos grupos hidroxila e na água, ambos como parte da estrutura ou adsorvidos.

Os filossilicatos são subdivididos, em convenções internacionais, em vários grupos e subgrupos de acordo com sua estrutura e constituição química.

Dentre os vários tipos de argilas existentes, o grupo das montmorilonitas sódicas é importante por suas propriedades. As montmorilonitas sódicas são argilas do tipo 2:1 (duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica) de fórmula ideal $(Al_{3,15}Mg_{0,85})(Si_{8,00})O_{20}(OH)_4Na_{0,85}nH_2O$, sua estrutura está esquematizada na Figura 12.

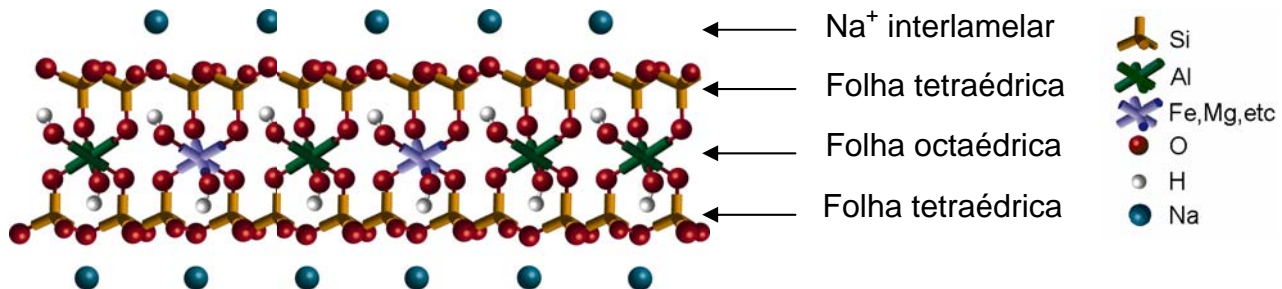


Figura 12: Ilustração esquemática da estrutura da argila montmorilonita.

É de especial interesse no presente estudo a propriedade que as montmorilonitas sódicas apresentam de intumescerem em água e em alguns outros solventes polares. Essa propriedade macroscópica de a argila inchar em água é resultado da inserção de moléculas de água entre as camadas de argila. Assim, os íons sódio são solvatados enquanto há uma hidratação das lamelas de argilas promovendo a separação lamelar.

Geralmente é aceito que o intumescimento é controlado pelo balanço das forças atrativas e repulsivas entre as lamelas 2:1 adjacentes.

As principais forças atrativas são eletrostáticas, entre as lamelas carregadas negativamente e os cátions interlamelares. A intensidade das forças depende da densidade de carga das lamelas e da separação entre as cargas positivas e negativas.

As principais forças repulsivas vêm da hidratação dos cátions interlamelares, complementada pelas interações do solvente com a superfície dos oxigênios das camadas 2:1. Além disso, há forças repulsivas entre o hidrogênio dos grupos hidroxilas e os cátions interlamelares. A intensidade dessa repulsão depende da proximidade entre o hidrogênio e esses cátions.

Algumas argilas são materiais de baixo custo. Argilas podem ser encontradas em quase toda a extensão da crosta terrestre em quantidades elevadas.

2.2 Objetivos

Verificar a adesão entre diferentes fases nanométricas utilizando técnicas microscópicas, avaliar a compatibilidade das fases e identificar fatores dessa compatibilidade.

2.3 Parte Experimental

2.3.1 Materiais

A sílica de Stöber⁴³ foi preparada utilizando 2,00 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), 25,00 mL de etanol e 2,00 mL de hidróxido de amônia saturado. A mistura foi colocada em frasco vedado e submetida a banho de ultrassom (25 kHz-200 W) por 2 horas na temperatura de 36 °C.

O látex de poli(estireno-co-acrilato de butila-co-ácido acrílico) (S-BA-AA) foi sintetizado a partir de estireno, ácido acrílico e acrilato de butila, usando como iniciador

o persulfato de sódio e empregando como dispersante uma mistura equimolar de tensoativos formada por nonilfenóis com 4 e 100 unidades de óxido de etileno.

O látex de borracha natural concentrado de alto teor de amônia foi fornecido pela Riobor. A amostra pertence ao lote 226, que é uma mistura extraída de clones de seringueira RRIM 600, PB 235, GT-I, IAN 873 e PR 255, possui $\text{pH} = 12$ e teor de sólidos igual a $61,7 \pm 0,1 \%$.

A argila montmorilonita- Na^+ foi fornecida pela Southern Clay e é conhecida comercialmente como Cloisite- Na^+ . Utilizou-se o lote 20000331XA-001 que possui capacidade de troca iônica de 92,6 meq/100g.

A argila montmorilonita- Ca^{2+} foi produzida a partir de reação de troca iônica da montmorilonita- Na^+ . Nesta reação, 200 g de montmorilonita- Na^+ foram dispersas em 7 litros de água deionizada e em seguida foram adicionados 180 g de CaCl_2 . Essa dispersão foi submetida a diálises consecutivas com água deionizada durante um período de 20 dias.

Foi utilizada água deionizada Milli-Q de condutividade 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ nas preparações de amostra para microscopia.

2.3.2 Métodos

2.3.2.1 Preparo das Submonocamadas

A sílica de Stöber e o látex de poli(S-BA-AA) foram analisados de forma isolada. Prepararam-se também misturas de proporção 1:1 em peso de sólidos dos seguintes materiais: sílica de Stöber e látex de poli(S-BA-AA), montmorilonita- Na^+ e látex de borracha natural, montmorilonita- Ca^{2+} e látex de poli(S-BA-AA). Uma gota de cada uma dessas amostras foi diluída em 2,5 mL de água deionizada. Subseqüentes diluições foram realizadas até a mistura atingir uma concentração adequada para formação de submonocamada após a secagem da gota, o que acontece quando as dispersões

apresentam baixa turbidez, tornando-se quase transparentes. As dispersões foram submetidas a ultrassom por 5 minutos e deixadas sedimentar por mais 5 minutos, em seguida foi retirada uma alíquota da qual foi depositada uma gota sobre o porta-amostra de microscopia. Os seguintes porta-amostras foram utilizados: tela de microscopia previamente coberta com um filme fino de parafina e carbono amorfo para a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), mica previamente clivada para a microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) e substrato de silício para a microscopia de força atômica (AFM).

2.3.2.2 Preparo do Monolito Nanocompósito de Poli(S-BA-AA) e Sílica de Stöber

A sílica de Stöber em meio alcoólico foi dialisada contra água durante 20 dias, para trocar o álcool pela água e para remover os reagentes em excesso. O látex de poli(S-BA-AA) foi então misturado à sílica aquosa mediante agitação magnética por 10 minutos e finalmente a mistura foi seca em estufa a 60 °C para obter o nanocompósito com 4,7 % de sílica. Essa porcentagem de sílica equivale a 5 phr (*per hundred rubber*).

Cortes ultrafinos (*ca.* 50 nm) para TEM foram realizados no monolito desse nanocompósito com uma faca de diamante usando o ultramicrotomo Leica EM FC6 resfriado a -130 °C com N₂ líquido. Uma gota de solução supersaturada de sacarose foi utilizada para coletar os cortes do interior do ultramicrotomo resfriado e transferi-los para as telas de microscopia. Para lavar a sacarose, as telas foram deixadas flutuando em água destilada durante aproximadamente 10 minutos, quando foram retiradas e deixadas secar em temperatura ambiente.

2.3.2.3 Caracterização

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizada em um microscópio Carl Zeiss modelo CEM 902 em 80 kV. Esse microscópio é equipado com um espectrômetro tipo Castaing-Henry-Ottensmeyer, que foi utilizado para adquirir as imagens de energia filtrada (EFTEM) e mapeamentos elementares (ESI-TEM). Para os mapeamentos elementares foi utilizado o método das três janelas para carbono (303 eV) e silício (132 eV) com uma fenda de energia de 20 eV e o método de duas janelas para o cálcio (348 eV) com fenda de 15 eV.

As análises de microscopia força atômica (AFM) foram feitas no instrumento Discoverer TMX 2010 (TopoMetrix) no modo de contato intermitente para obter imagens de topografia e de contraste de fase.

O equipamento JEOL modelo JSM-6340 F foi utilizado para realizar as análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM).

2.4 Resultados

A Figura 13 mostra imagens de TEM de submonocamadas formadas por partículas de sílica de Stöber (Figura 13a) e partículas de látex de poli(S-BA-AA) (Figura 13b). As partículas de sílica de Stöber apresentam formato esférico e diâmetro médio de 143 nm com desvio padrão de 14 nm e as partículas de látex possuem tamanho médio de 55 nm com desvio padrão de 8 nm, conforme estão apresentados nos histogramas da Figura 14. As partículas de látex por sua vez, não devem manter-se esféricas sobre o filme de carbono, devido ao fato de elas escoarem e se espalharem sobre o substrato na etapa final da secagem. Além disso, observa-se à direita da Figura 13b uma pronunciada tendência dessas partículas à coalescência. Isso ocorre devido a esse polímero ter baixa temperatura de transição vítrea. As partículas desse látex fornecem baixo contraste na imagem, devido a serem finas e também devido a serem formadas por elementos leves que espalham pouco o feixe eletrônico.

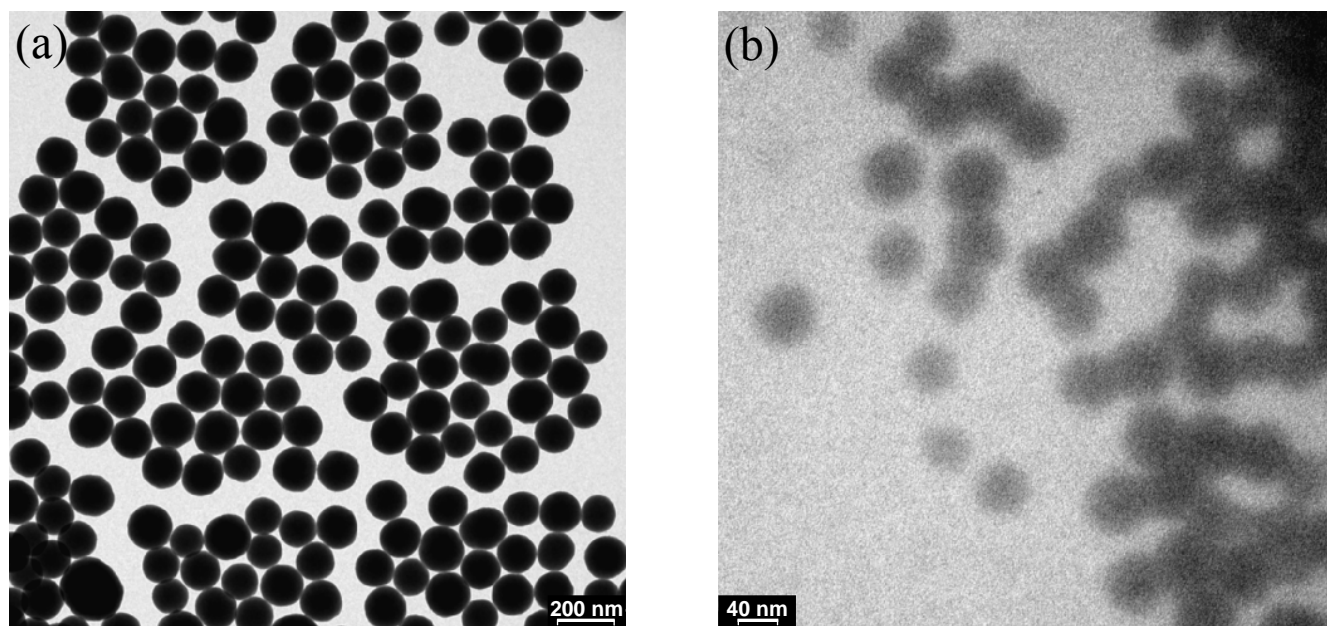


Figura 13: Imagens de campo claro obtidas por TEM de (a) partículas de sílica de Stöber e (b) partículas de látex de poli(S-BA-AA).

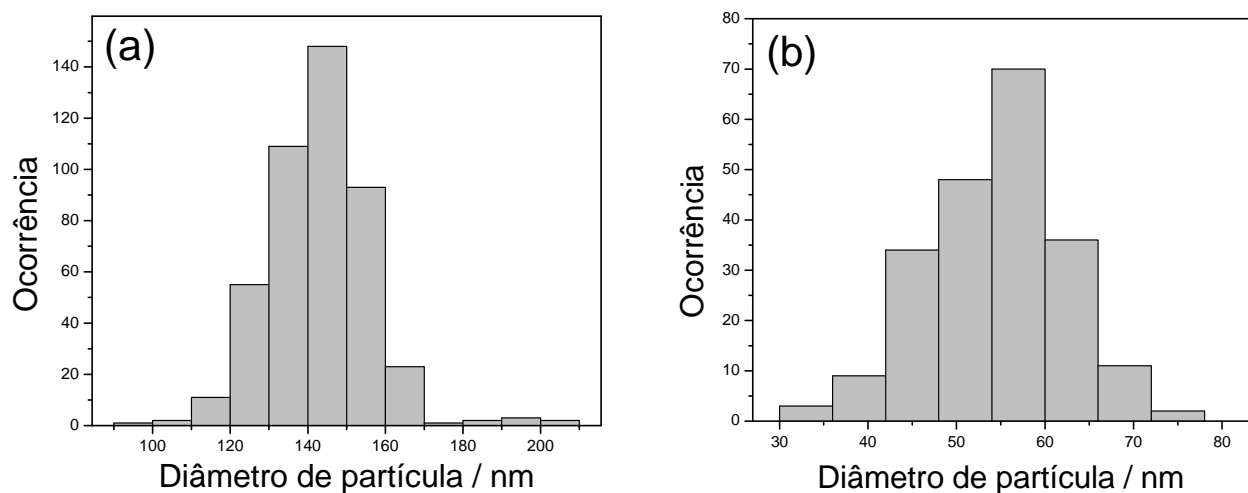


Figura 14: Histograma de diâmetros das partículas de (a) sílica de Stöber e (b) partículas de látex de poli(S-BA-AA).

Preparou-se uma mistura de sílica de Stöber e látex de poli(S-BA-AA), colocando-se a dispersão aquosa diluída para secar sobre filme de carbono. O padrão de secagem está mostrado na Figura 15 e alguns detalhes podem ser vistos na Figura 16. As

40

imagens de campo claro mostram, em dois diferentes aumentos, as partículas de sílica em preto e as partículas coalescidas de látex em tons de cinza claro.

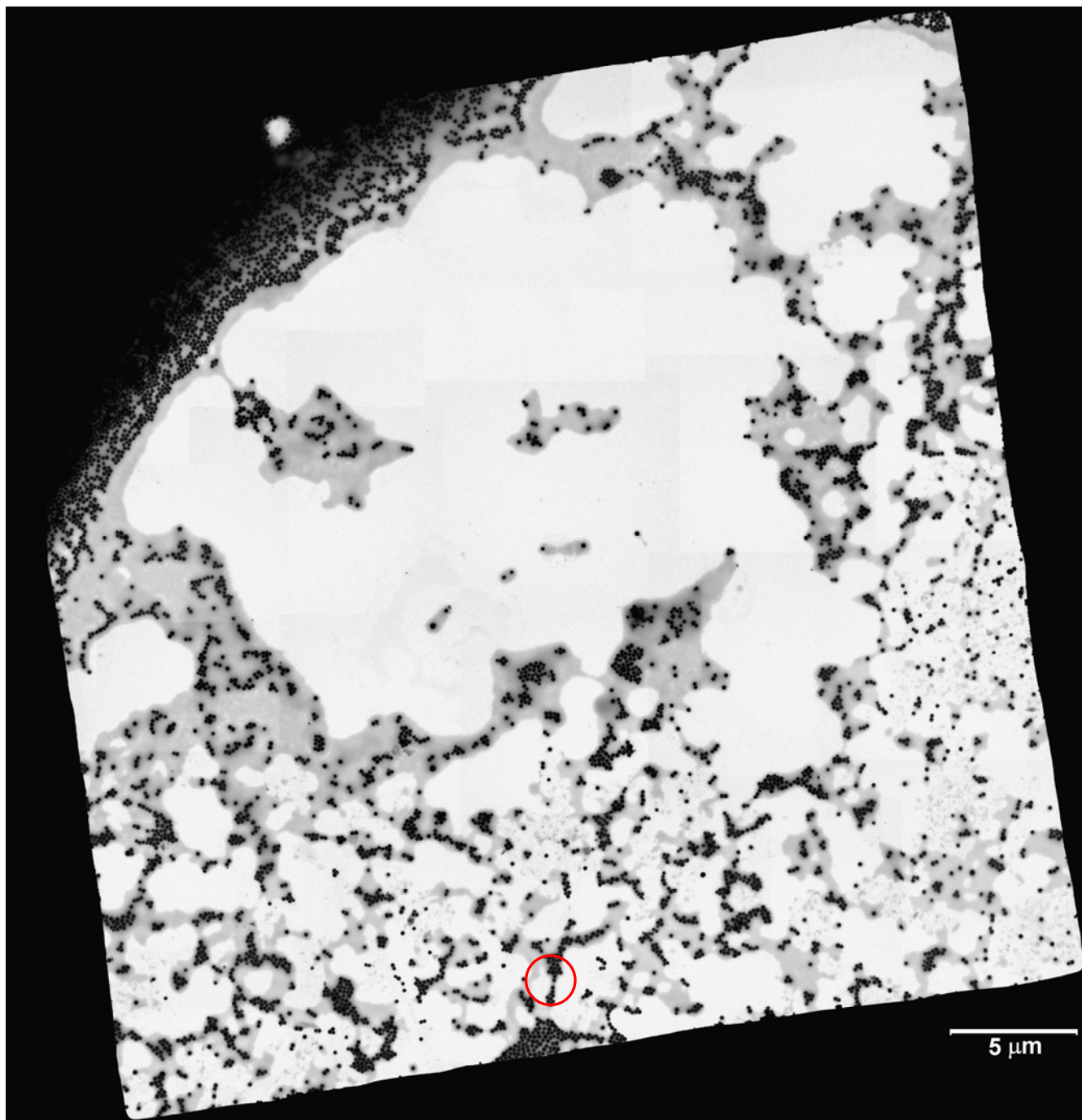


Figura 15: Imagem de campo claro obtida por TEM de aglomerados formados por sílica de Stöber e látex de poli(S-BA-AA). Essa imagem foi montada em mosaico a partir de imagens obtidas em campos contíguos. A região destacada em vermelho está mostrada em detalhes na Figura 16.

A Figura 15 mostra uma área de um *mesh* da tela ($1 \text{ mesh} \approx 1500 \mu\text{m}^2$) na qual o polímero se encontra quase sempre associado às partículas de sílica. Pelo mapa elementar de carbono, Figura 16c, é possível identificar o polímero que envolve as partículas, pois observa-se que a região próxima às partículas apresenta um brilho mais intenso. Contudo, nessa imagem não é possível dizer se há polímero também por cima das partículas de sílica. Na Figura 16c, o fundo apresenta uma tonalidade levemente esbranquiçada pelo fato de o filme de suporte ser formado por parlóidio (um polímero orgânico) e carbono amorfo. O mapa de silício, Figura 16d, indica que a maior parte desse elemento é encontrada nas partículas de sílica e que estas não são uniformes, portanto devem ser porosas.

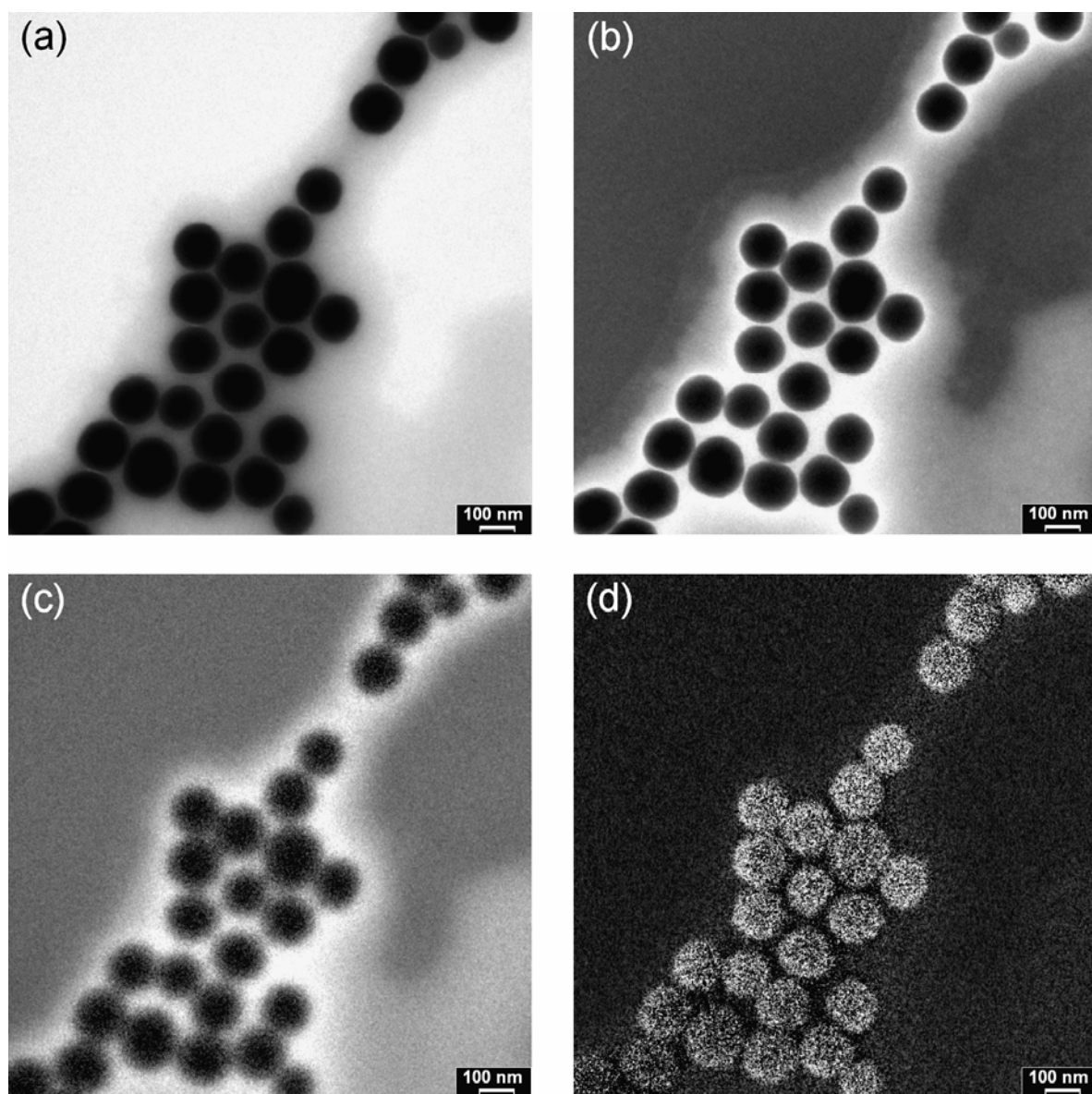


Figura 16: ESI-TEM de aglomerado formado por sílica de Stöber e látex de poli(S-BA-AA). (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de EFTEM (25 eV), (c) mapa elementar de carbono e (d) mapa elementar de silício.

A Figura 17 mostra por AFM o padrão resultante da secagem de uma mistura de sílica de Stöber e látex de poli(S-BA-AA) sobre substrato de silício. A imagem de topografia (Figura 17a) mostra com clareza as partículas de sílica: elas têm diâmetro de cerca de 200 nm e são esféricas pois têm a altura equivalente ao diâmetro, conforme é constatado no perfil de linha (Figura 17c). O tamanho de partícula observado em AFM é

maior que em TEM. Isso se deve ao fato de as partículas encolherem-se quando colocadas em ultra-altovácuo para as análises em TEM, conforme foi demonstrado em trabalhos anteriores deste laboratório.^{61,62,63}

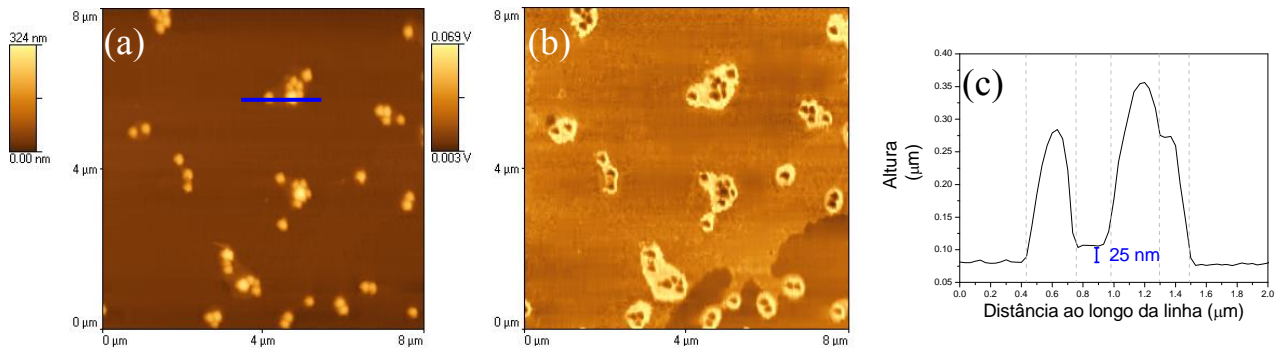


Figura 17: Imagens obtidas por AFM de aglomerados de sílica de Stöber e partículas de látex de poli(S-BA-AA): (a) topografia, (b) contraste de fase e (c) perfil de linha realizado na imagem de topografia. A região onde o perfil de linha foi adquirido está marcada na imagem de topografia em azul.

No perfil de linha mostrado na Figura 17c pode-se observar uma fina camada de polímero (de aproximadamente 25 nm de espessura), que está depositada entre as partículas de sílica. O polímero pode ser detectado com maior facilidade na imagem de contraste de fase (Figura 17b) devido à grande diferença de propriedades viscoelásticas em relação à sílica. O polímero, por ser mais adesivo e macio que a sílica, ocasiona um maior atraso na fase da oscilação da sonda de AFM. Graças a isso, a imagem de contraste de fase mostra que o polímero se encontra sempre em volta das partículas, confirmando as observações feitas por TEM. Em contraste de fase observa-se também a presença de região mais clara sobre o substrato de silício, o que pode ser interpretado como sendo resultado da deposição de polímero, seja por difusão a partir da camada que envolve as partículas, seja de material solúvel.

As evidências de adesão obtidas pelo uso de microscopia realizada em submonocamadas servem como um método para prever se é possível a formação de monolitos de nanocompósito, secando grande quantidade de mistura de partículas.

Seguindo o proposto, sintetizou-se um monolito nanocompósito com 5 phr de sílica a partir da secagem de uma dispersão aquosa das fases. A Figura 18 mostra uma imagem dos cortes obtidos desse material.

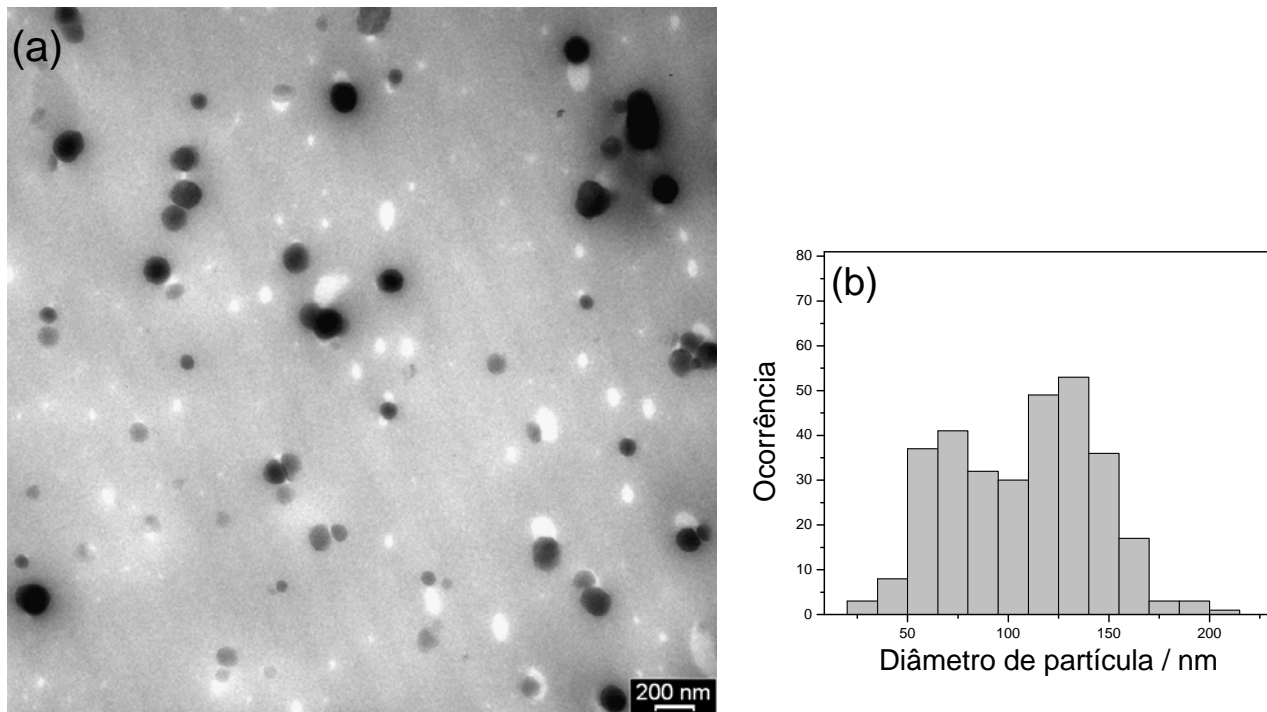


Figura 18: (a) Imagem de campo claro obtida por TEM de amostra de nanocompósito de poli(S-BA-AA) e sílica de Stöber cortada no crio-ultramicrotômo. (b) Histograma obtido por TEM dos diâmetros das partículas de sílica de Stöber obtidos em imagens de nanocompósito cortado (comparar com a Figura 14a).

Na Figura 18 é possível identificar a sílica por sua morfologia circular em tons mais escuros que o polímero. Não se observa a formação de vazios na interface sílica-polímero e as partículas de sílica raramente aparecem agregadas. É possível notar pelo histograma (Figura 18b) que os cortes do nanocompósito apresentam uma população de partículas de sílica menores que na sílica pura, como é possível verificar na Figura 14a. Isso é explicado considerando que uma fração da sílica foi cortada em calotas. O fato de algumas partículas terem sido cortadas, e não arrancadas, revela forte adesão entre a sílica e o polímero.

Observam-se algumas depressões no filme polimérico, em tons claros. Essas depressões têm possível origem em uma fração das partículas de sílica que foram arrancadas pela faca de diamante.

Alguns cortes finos de nanocompósitos apresentaram um comportamento incomum, sendo que uma nova morfologia foi criada, conforme mostrado na Figura 19. A formação dessa morfologia se dá possivelmente durante o processo de coleta dos cortes ultrafinos com a solução de sacarose saturada, transferência para a telinha do microscópio, lavagem e secagem da amostra para a análise, quando o material é submetido a uma alta variação de temperatura e às forças capilares.

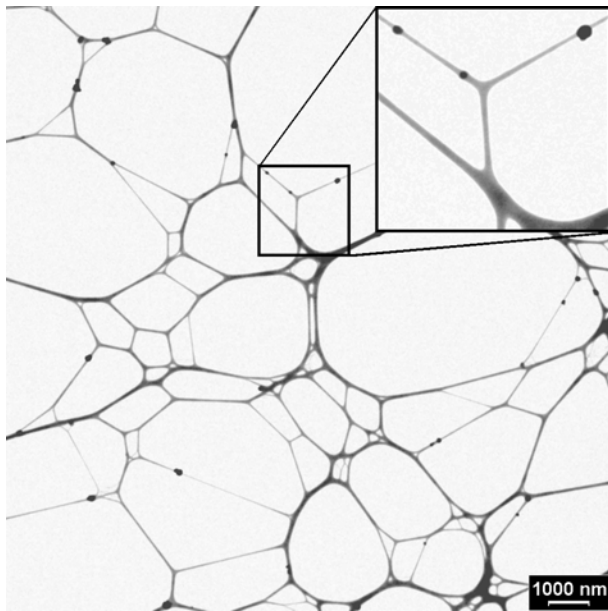


Figura 19: Imagem de campo claro obtida por TEM de rede bidimensional de nanocompósito.

A Figura 19 mostra fios poliméricos tensionados formando uma rede bidimensional irregular. Interessantemente, as partículas de sílica fazem parte da rede. Em alguns casos, as partículas de sílica estão localizadas ao longo dos fios, em outros casos, elas são encontradas nos nós, onde os fios se encontram. A formação dessa rede bidimensional não é completamente entendida nesse momento. Contudo, essa é uma evidência adicional e inesperada para a forte adesão entre o polímero e a sílica.

A Figura 20 foi obtida por ESI-TEM após a secagem de uma dispersão diluída de montmorilonita- Na^+ e látex de borracha natural, e as quatro imagens são do mesmo campo. As imagens de campo claro e de EFTEM em 25 eV permitem uma observação detalhada da morfologia. Os mapas de carbono e silício permitem identificar e localizar a borracha e a argila, respectivamente. A área no centro do aglomerado se apresenta escura em todas as imagens, isso ocorre devido a esse domínio ser muito espesso, bloqueando o feixe eletrônico.

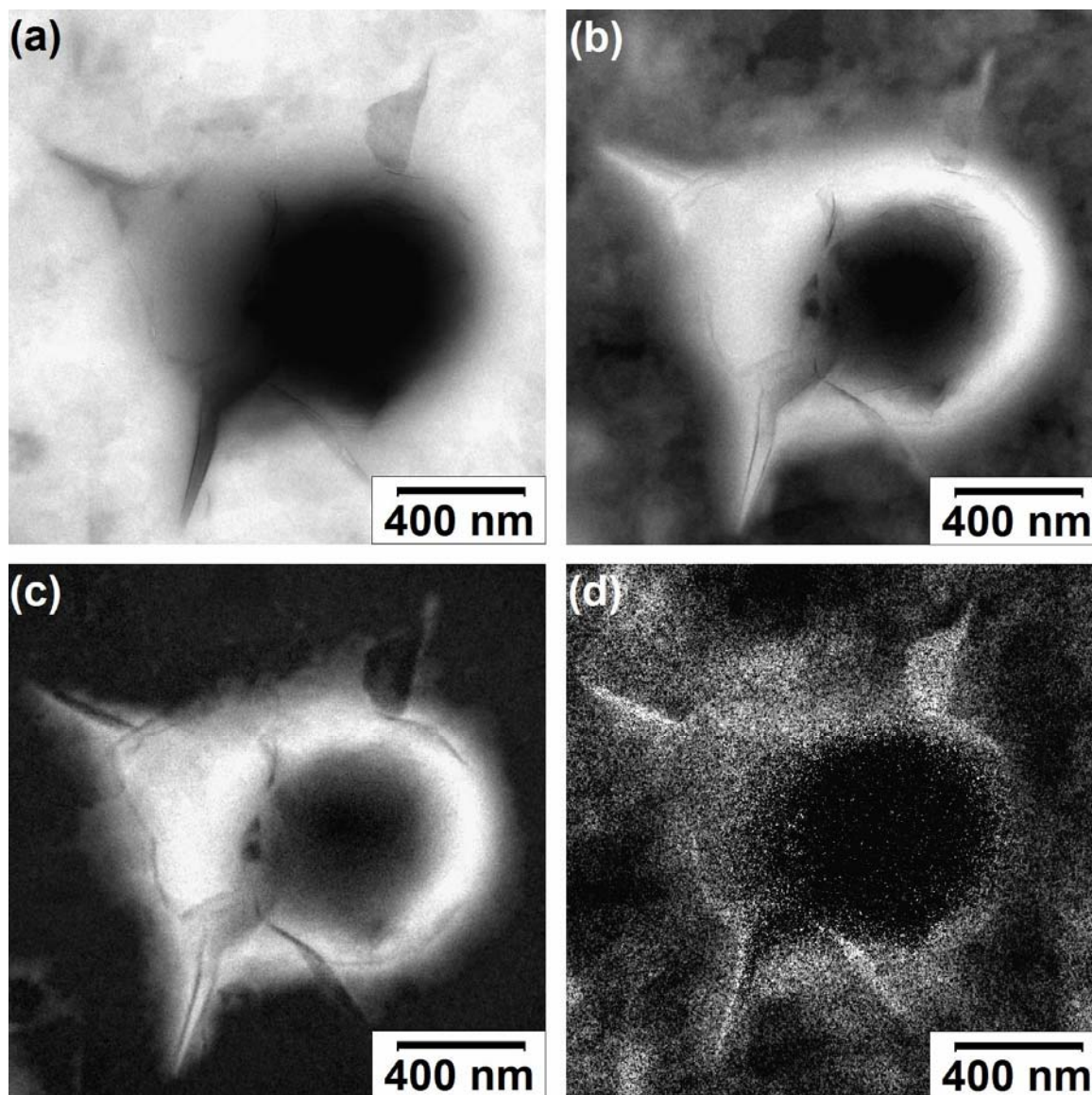


Figura 20: ESI-TEM de aglomerado formado por partícula de borracha natural e argila. (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de EFTEM (25 eV), (c) mapa elementar de carbono e (d) mapa elementar de silício.

No centro das imagens há uma partícula de borracha natural, aproximadamente esférica. Algumas partículas de argila que não estão em contato com a partícula de borracha natural aparecem deitadas no plano da imagem, produzindo baixo contraste na imagem de campo claro, devido a serem muito finas. Várias outras lâminas de argila estão em contato com a borracha orientando-se perpendicularmente ao plano da imagem. Essas lâminas produzem alto contraste nas imagens de campo claro e de EFTEM porque estão alinhadas com o feixe eletrônico. Pode-se observar que a partícula de borracha está deformada nas regiões onde a argila aparece perpendicular ao plano da imagem.

A superposição dos domínios de argila e borracha e a deformação dessas partículas são fortes evidências da compatibilidade entre essas fases nos agregados. Esse resultado é surpreendente, porque a incompatibilidade entre argilas e borracha natural é bem conhecida.

A Figura 21 mostra imagens obtidas por FESEM, onde se observa aglomerados formados por argila e borracha natural. Nessas imagens há partículas de látex de borracha natural circundadas por partículas de argila. As folhas de argila se orientam perpendicularmente ao plano da imagem durante a secagem, formando assim estruturas geométricas. Essa imagem é esclarecedora por mostrar a morfologia dos agregados em perspectiva, facilitando assim a interpretação das imagens de ESI-TEM.

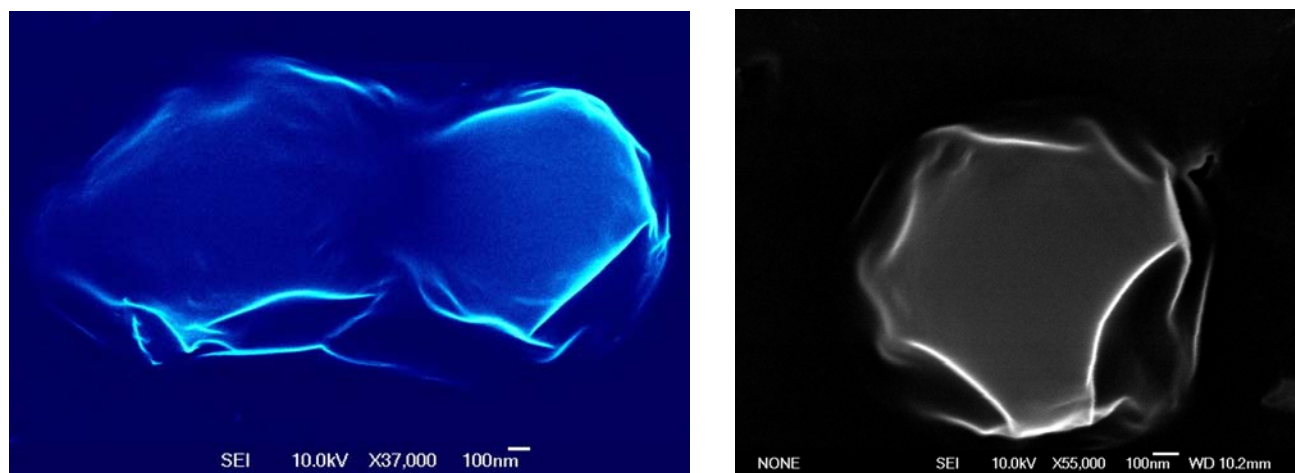


Figura 21: Micrografias FESEM de aglomerados formados por partículas de borracha natural e argila montmorilonita- Na^+ . A imagem da esquerda foi pseudocolorida.

Secando-se mistura diluída de látex de poli(S-BA-AA) e montmorilonita- Ca^{2+} sobre tela de carbono, observa-se a formação de agregados como o que está na Figura 22. As imagens de campo claro e EFTEM (Figura 22a e Figura 22b) mostram ao centro uma estrutura aglomerada formada por polímero e argila, com algumas esferas de látex em volta do aglomerado. Pode-se dizer que o aglomerado é formado por mais de uma partícula de látex uma vez que é muito maior que uma partícula. Para confirmar a presença da argila e do polímero no aglomerado foram adquiridos mapas elementares de silício e carbono. Esses mapas mostram que as camadas de argila e as partículas de látex estão superpostas, formando uma estrutura única. Nesta estrutura, as camadas de argila estão orientadas preferencialmente no plano da imagem. Além disso, o mapa de cálcio mostra que esses cátions estão acumulados nas regiões em que coexistem carbono e silício no agregado, portanto nas regiões em que o polímero e a argila estão intimamente reunidos.

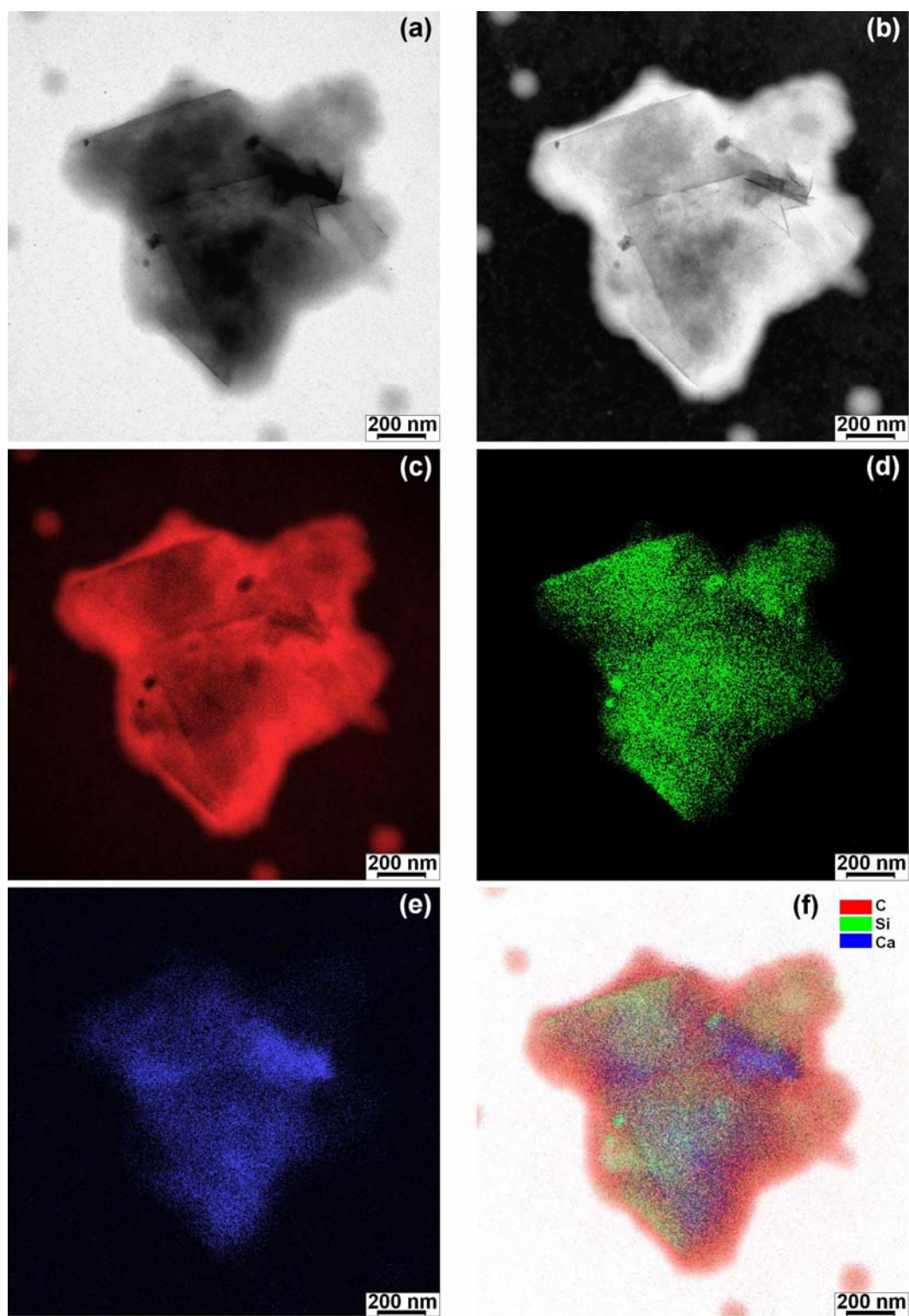


Figura 22: ESI-TEM de aglomerado formado por montmorilonita- Ca^{2+} e látex de poli(S-BA-AA). (a) Imagem de campo claro, (b) imagem de EFTEM (25 eV), (c) mapa elementar de carbono, (d) mapa elementar de silício, (e) mapa elementar de cálcio e (f) superposição dos mapas elementares codificados em cores.

2.5 Discussão

A hipótese explorada nesse estudo é:⁶⁴ partículas de fases imiscíveis, mas molháveis, podem aderir desde que sejam misturadas e secas a partir de dispersões aquosas e possuam cargas em sua superfície. A hipótese é entendida e sustentada levando em consideração uma sequência de fatos: primeiro, durante o processo de secagem as partículas são atraídas e colocadas em contato por forças de capilaridade. Em segundo lugar, o fato de as partículas possuírem cargas de mesmo sinal em dispersão aquosa, contrabalanceadas por cargas do soro, faz com que o padrão de cargas se mantenha no sólido onde as contracargas do soro atuam formando pontes iônicas entre as superfícies carregadas, originando a adesão eletrostática. Nessa hipótese, a água tem importância fundamental, devido a duas propriedades excepcionais dessa substância: alta tensão superficial e alta constante dielétrica. Essas propriedades da água são maiores do que na maior parte dos líquidos moleculares. A tensão superficial contribui para a adesão capilar de acordo com a equação de Young-Laplace enquanto a constante dielétrica contribui para a dissolução iônica e para formação da dupla camada elétrica em dispersão,⁶⁵ possibilitando assim a formação de interfaces carregadas.

A sequência de eventos envolvidos nessa hipótese está ilustrada na Figura 23 para o exemplo das partículas de látex e sílica.

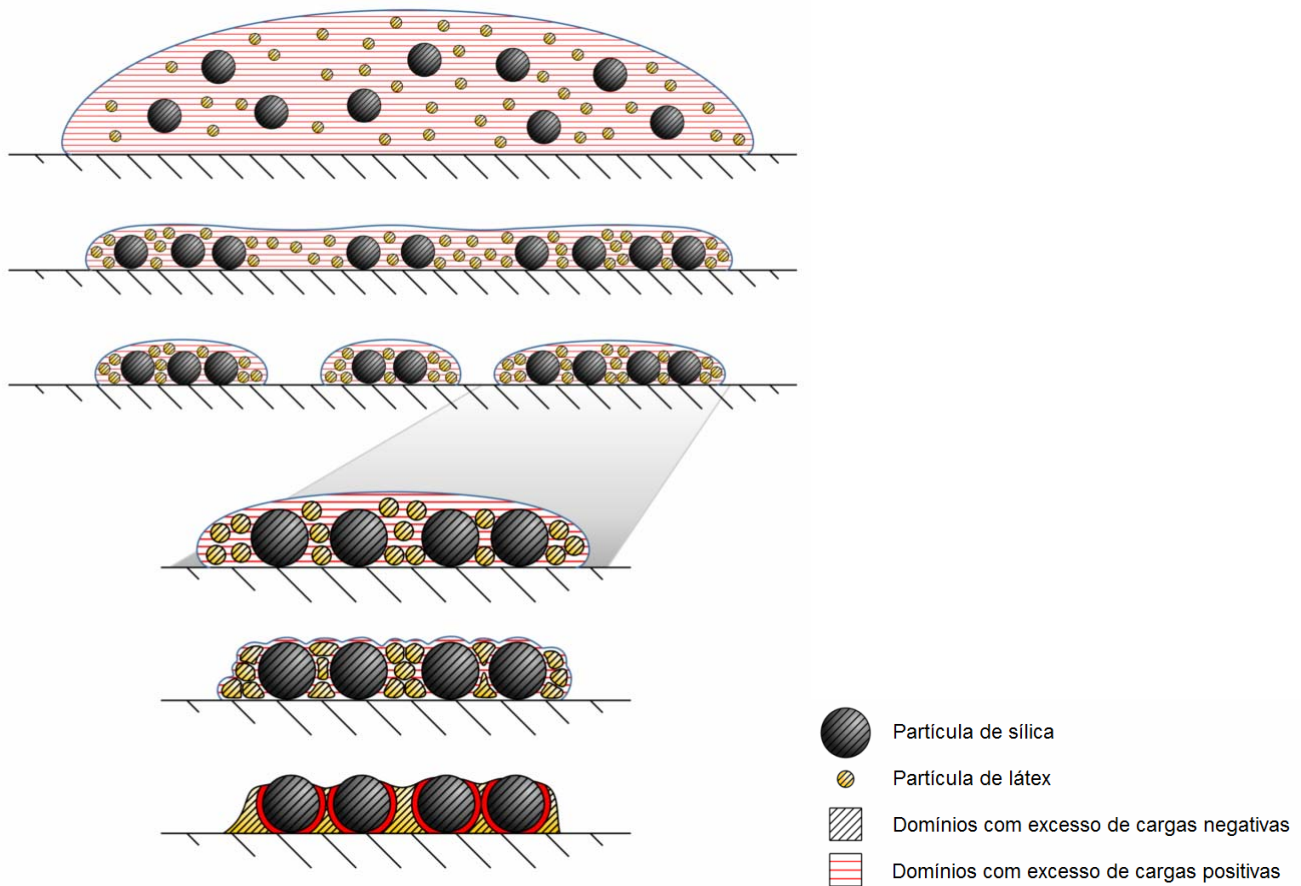


Figura 23: Desenho esquemático ilustrando a hipótese deste estudo.

A Figura 23 mostra que no estágio inicial a sílica e o látex estão dispersos em água e são coloidalmente estáveis devido a possuírem cargas negativas. À medida que ocorre a secagem, o volume de líquido se reduz e as partículas se aproximam. Em uma etapa avançada de secagem é formado um menisco entre as partículas, que tem um pequeno raio de curvatura. Dessa forma, forças de capilaridade surgem e estas são elevadas, devido à elevada tensão superficial do dispersante aquoso. A força atuante na área de um líquido de tensão superficial, γ é descrita em termos de pressão em uma superfície curva pela equação de Young-Laplace. Para uma superfície com raios de curvatura principais r_1 e r_2 , a diferença de pressão Δp é dada por:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Equação 16}$$

ou simplificando para superfícies esféricas:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Equação 17}$$

Soma-se o fato de ocorrer rápida evaporação de água no menisco entre as partículas, criando assim um fluxo de líquido que por sua vez causa a aproximação de partículas molháveis. As forças capilares são também responsáveis por fenômenos macroscópicos como: agregação de pós,^{66,67} formação de filmes de látexes,⁶⁸ formação de compósitos, entre outros.

Contudo, após a secagem, as forças capilares param de atuar. Sendo assim, outras forças devem atuar para que o sistema se mantenha coeso.

Resultados desse laboratório^{19,20} mostraram a formação de monolitos de nanocompósitos de polímero e argila, sendo verificada forte adesão entre as fases, quando o material é preparado a partir de uma mistura de látex e argila em fase aquosa. Sabe-se que partículas de borracha natural presentes no látex não são compostas apenas pelo poli-isopreno hidrofóbico e que uma camada de surfactantes formada por fosfolipídios e proteínas é responsável por sua estabilidade coloidal em água.³⁷ Foi observado também³⁷ que após a secagem de submonocamada de partículas de látex de borracha natural, ocorre acúmulo de cátions nos interstícios entre as partículas. As imagens da Figura 20 e da Figura 21 são particularmente esclarecedoras para a formação desses materiais: observa-se claramente o contato íntimo da argila na superfície da borracha e também que ambos os tipos de partículas se deformam nos sítios onde ocorre a adesão. Portanto, (1) as camadas negativas de argila^{56,57} são estabilizadas eletrostaticamente por cátions quando secam, (2) cátions se acumulam nos interstícios entre as partículas de borracha natural e (3) lâminas nanométricas de argila entram em

contato com a superfície das partículas de látex ao secarem conjuntamente. Sendo assim, pode-se propor que os cátions interlamelares, assim como os presentes no soro do látex, se alocam entre as partículas de borracha e as camadas de argila, fazendo uma contribuição eletrostática para a coesão do sistema.

Para verificar esta hipótese, foi proposto o ensaio com látex de poli(S-BA-AA) e montmorilonita-Ca²⁺. Sendo bem conhecidos os elementos formadores do látex, foi realizada a reação de troca iônica na argila, a fim de mapear e investigar onde os cátions interlamelares se alocam após a secagem. A Figura 22 mostra que o cálcio está alocado junto ao carbono e o silício no agregado, confirmando a hipótese de que o cálcio interage fortemente na interface entre o polímero e a argila por intermédio da formação de pontes iônicas entre as fases, justificando sua forte adesão e a rigidez.

A hipótese tem sido verificada a partir de experimentos utilizando argilas com diferentes cátions interlamelares para a obtenção de nanocompósitos.⁶⁹ Partindo do mesmo polímero e da mesma argila, os nanocompósitos possuem propriedades mecânicas que dependem do cátion interlamelar utilizado (consequentemente da adesão eletrostática) e da morfologia dos materiais. Soma-se o fato de os materiais secos extensivamente aumentarem o módulo de Young e a tensão na força máxima, mostrando que o grau de hidratação e consequentemente a distância da ligação iônica influenciam em propriedades macroscópicas.

Outra constatação que suporta a hipótese é o fato de a adesão eletrostática formar interface em nanocompósitos de alto desempenho mecânico, como no caso pioneiro⁷⁰ dos nanocompósitos preparados pelos pesquisadores da Toyota no Japão^{71,72,73}. O procedimento adotado por esses cientistas consiste em expandir a argila MMT-Na⁺ com ω -aminoácidos por meio de reações de troca iônica, seguindo da dispersão da argila organofílica em ϵ -caprolactama. Mediante aquecimento, o próprio grupo ácido da organo-MMT reage com a ϵ -caprolactama iniciando a polimerização do Nylon-6. Os nanocompósitos obtidos dessa forma possuem alto módulo de Young e tensão de ruptura, mesmo com pouca carga de argila, sendo que nesse caso, a tensão aplicada ao

material é transferida para a argila por intermédio das ligações covalentes e interações eletrostáticas do grupo amina (positivamente carregado) com a superfície da argila (negativamente carregada).

2.6 Conclusões

Nanopartículas de diferentes composições se agregam durante a secagem de dispersão aquosa, mostrando que a ação de forças capilares é eficaz para uni-las.

Evidências de adesão eletrostática foram obtidas utilizando técnicas microscópicas, sendo verificado que íons Ca^{2+} se aloca em domínios onde a argila e o polímero se superpõem, evidenciando a formação de pontes iônicas entre as fases.

Capítulo 3

Um modelo de adesão eletrostática

3.1 Introdução

3.1.1 Adesão Eletrostática

A adesão eletrostática de sólidos foi um tema explorado pelo cientista russo Boris Vladimirovich Derjaguin.

Derjaguin e coautores⁷⁴ propuseram que uma dupla camada elétrica tem importância fundamental no fenômeno de adesão. Tal proposta surgiu do fato de não ser possível explicar fenômenos observados no despelamento de filmes poliméricos, assumindo que a adesão é causada apenas pelas forças de van der Waals ou por ligações químicas. Alguns desses fenômenos são colocados a seguir.

Em alguns casos, o trabalho de despelamento é duas ou três ordens de magnitude maior que a energia de ligações químicas, portanto, muito superior às forças de van der Waals, sendo que, no caso geral, os altos valores de trabalho não podem ser atribuídos à deformação dos filmes poliméricos despelados.

Intensa emissão de elétrons é observada no despelamento, com elétrons de energia de dezenas, ou mesmo centenas de kilovolts. A emissão de elétrons rápidos é entendida com base em fenômenos triboelétricos,⁷⁵ seguindo uma sequência de eventos: à medida que o filme polimérico é despelado, superfícies carregadas são criadas, sendo que o campo elétrico é alto suficiente para gerar descargas elétricas. Essas descargas são acompanhadas da emissão de raios X, quando os elétrons atingem a matéria.⁷⁶

O trabalho de despelamento é substancialmente alterado pela pressão e natureza do gás do ambiente, pois esses gases influenciam nas descargas elétricas e conseqüentemente a neutralização dessas cargas.

Esses fatos podem ser explicados considerando que o despelamento envolve a separação de uma dupla camada elétrica, conforme mostrado na Figura 24, e que o trabalho de despelamento é o trabalho necessário para separar as placas de um microcapacitor formado por dois corpos sólidos em contato.

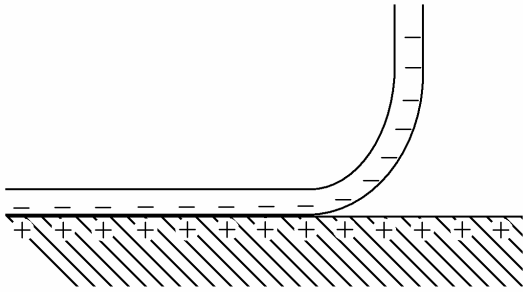


Figura 24: Esquema mostrando o desprendimento de filmes poliméricos de superfícies sólidas. Retirado da referência 77.

Dessa forma, os fenômenos observados são bem explicados considerando a teoria da adesão eletrostática entre sólidos. Contudo, não foi possível explicar a formação e a natureza dessa dupla camada, assim como não foi estimado teoricamente a densidade de carga na interface entre dois sólidos.

Ainda hoje, forças eletrostáticas entre espécies isolantes carregadas, apesar de gerarem fenômenos conhecidos, é a área menos conhecida da física do estado sólido.⁷⁸ O problema surge da dificuldade de identificar e quantificar cargas na superfície e no interior de isolantes.

O modelo estudado neste capítulo difere do proposto por Derjaguin. O modelo colocado aqui estuda as condições em que pode haver atração entre duas superfícies uniformes, planares, similarmente carregadas e preenchidas com contracargas pontuais estáticas, simulando as interfaces carregadas do polímero e o silicato lamelar em nanocompósitos sólidos.

É conhecido que superfícies planares igualmente carregadas se atraem eletrostaticamente na presença de contraíons, fato que explica a restrição do intumescimento de argilas⁷⁹ que possuem cálcio entre as lamelas, sendo a atração eletrostática também experimentalmente verificada em medidas realizadas na balança de Israelachvili.^{80,81} Dessa forma, a teoria DLVO, que descreve apenas repulsão

eletrostática entre superfícies que possuem cargas de mesmo sinal, mostra-se qualitativamente incorreta quando as interações eletrostáticas são fortes. Além disso, a teoria DLVO não trata de efeitos específicos das forças de hidratação oriundas na própria estrutura da água⁸² e da natureza discreta das cargas na superfície.^{83,84}

3.2 Parte Experimental

3.2.1 Cálculos

A energia eletrostática na interface entre partículas foi calculada utilizando o seguinte modelo: duas superfícies (denominadas A e C) contendo cargas negativas fixas (como no exemplo das superfícies da argila e do látex) são unidas por uma camada (denominada B) de cargas positivas (*e.g.* Ca^{2+} íons, representando o nanocompósito de látex e montmorilonita cálcica). Íons negativos (com cargas iguais a $-1,603 \times 10^{-19}$ C) estão uniformemente distribuídos nas superfícies A e C formando uma rede quadrada com 10.000 (100×100) cargas discretas em cada superfície. A superfície B está entre as superfícies A e C. A distância entre as cargas em B é também a mesma que nas outras placas, contudo cada carga individual é igual a $+3,206 \times 10^{-19}$ C, para simular os íons Ca^{2+} . Assim sendo, o sistema é eletroneutro. A distância entre as cargas individuais ao longo de uma superfície é representada por a e a distância entre as superfícies adjacentes é d . Ambos, a e d são variáveis nesse modelo. A Figura 25 mostra um desenho esquemático do modelo utilizado.

Cálculos foram também realizados para sistemas não eletroneutros, substituindo uma fração das cargas na superfície B ou por cargas 1+ ($1,603 \times 10^{-19}$ C), ou por entidades neutras (cargas igual a 0), ou por cargas 2- ($-3,206 \times 10^{-19}$ C).

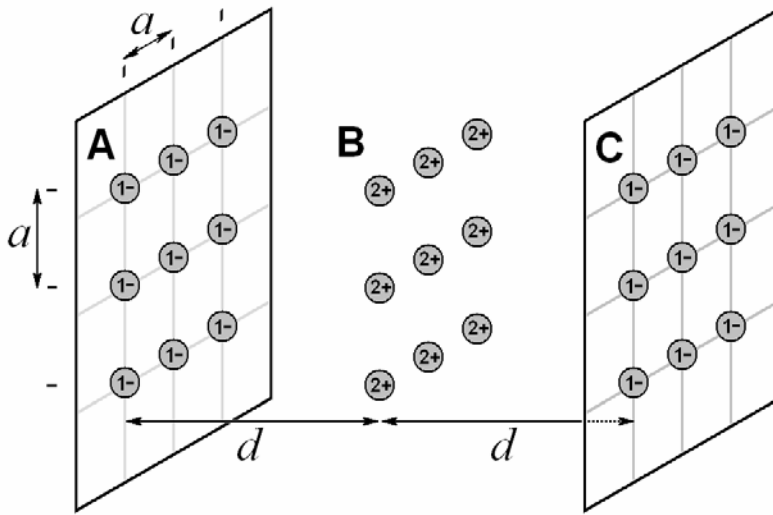


Figura 25: Desenho esquemático do modelo utilizado para calcular a contribuição eletrostática na adesão de uma interface formada por duas superfícies negativas unidas por uma camada positiva. As superfícies A e C contêm cargas discretas 1- e a superfície B contém cargas discretas 2+. A distância entre as cargas adjacentes em uma superfície é a . A distância entre superfícies adjacentes é d .

O software Matlab 6.5 foi utilizado para calcular a contribuição eletrostática na adesão interfacial, somando as interações de cada carga no modelo com todas as outras cargas, de acordo com o princípio da superposição, como descrito na Equação 18. As interações das cargas da superfície A ou C com as outras cargas da mesma superfície foram desconsideradas devido ao fato de essas cargas estarem previamente fixas nas partículas.

$$E_T = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\sum_{i,j,k,l=1}^n \frac{q_{(A,(i,j))}q_{(B,(k,l))}}{r_{(A,B,(i,j),(k,l))}} + \sum_{i,j,k,l=1}^n \frac{q_{(B,(i,j))}q_{(C,(k,l))}}{r_{(B,C,(i,j),(k,l))}} + \sum_{i,j,k,l=1}^n \frac{q_{(A,(i,j))}q_{(C,(k,l))}}{r_{(A,C,(i,j),(k,l))}} + \sum_{\substack{i,j,k,l=1 \\ (i,j) \neq (k,l)}}^n \frac{q_{(B,(i,j))}q_{(B,(k,l))}}{r_{(B,B,(i,j),(k,l))}} \right) \text{Equação 18}$$

onde ϵ é a permissividade relativa (nesse caso $\epsilon = 5$, um valor típico para a montmorilonita seca ou o polímero),⁸⁵ ϵ_0 é a permissividade do vácuo, n é a ordem da

matriz (nesse caso $n = 100$) e r é a distância entre duas cargas quaisquer, dada pelas seguintes equações:

$$r(A, B, (i, j), (k, l)) = r(B, C, (i, j), (k, l)) = \sqrt{((i - k)a)^2 + ((j - l)a)^2 + d^2} \quad \text{Equação 19}$$

$$r(A, C, (i, j), (k, l)) = \sqrt{((i - k)a)^2 + ((j - l)a)^2 + (2d)^2} \quad \text{Equação 20}$$

$$r(B, B, (i, j), (k, l)) = \sqrt{((i - k)a)^2 + ((j - l)a)^2} \quad \text{Equação 21}$$

$(i, j) \neq (k, l)$

A energia eletrostática por mol de íons na superfície A foi também calculada, de acordo com a equação 22:

$$\bar{E} = \frac{6,02 \times 10^{23} E_T}{n^2} \quad \text{Equação 22}$$

Os algoritmos utilizados nesses cálculos são mostrados no Anexo I.

3.2.2 Materiais

O poli(tereftalato de etileno) (PET) micronizado foi fornecido pela Plastécnica tratando-se de uma amostra de PET reutilizado.

Os seguintes surfactantes foram fornecidos pela Cognis: dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBSS), lauril sulfato de sódio (LSS), lauril sulfato de amônio (LSA). O nonilfenol etoxilado com 100 unidades de óxido de etileno (Renex 1000) foi fornecido pela Oxiteno.

A argila montmorilonita- Na^+ foi adquirida da Southern Clay.

3.2.3 Métodos

3.2.3.1 Nanocompósitos de PET

Cada amostra de nanocompósito de PET foi preparada, dissolvendo 2 g do surfactante desejado em 500 mL de água destilada e acrescentado 250 g de PET micronizado. A mistura foi submetida a agitação mecânica por 30 minutos e deixada em repouso por mais 24 horas, tempo após o qual adicionou-se 125 g de dispersão de argila montmorilonita sódica 1 %, submetendo a mistura a mais 30 minutos de agitação. A mistura foi transferida para uma forma de alumínio e colocada em estufa na temperatura de 90 a 100 °C por cerca de 4 horas, com a finalidade de evaporar maior parte da água. Então a mistura pastosa resultante foi homogeneizada e colocada em uma estufa a 60-70 °C, onde foi deixada até a completa secagem do material. Após 24 horas de secagem, obtém-se um monolito que foi desagregado em almofariz e deixado na estufa a 60-70 °C, por pelo menos três dias, para a remoção da umidade residual. Os materiais foram deixados em dessecador até o momento da injeção.

Os corpos de prova para os ensaios de tração foram moldados por injeção segundo as especificações da norma ASTM D638 utilizando a injetora Arburg modelo Allrounder 221 K.

Os ensaios de tração foram conduzidos na máquina universal de ensaios EMIC DL2000 utilizando uma velocidade de estiramento de 5 mm/min. Todos os corpos de prova foram mantidos a 23 °C em umidade relativa de 50 %, por pelo menos 48 horas antes dos ensaios mecânicos.

3.3 Resultados

3.3.1 Cálculos de Adesão Eletrostática

Os resultados dos cálculos da contribuição eletrostática para a adesão interfacial de cátions situados entre duas superfícies negativamente carregadas estão apresentados na Figura 26.

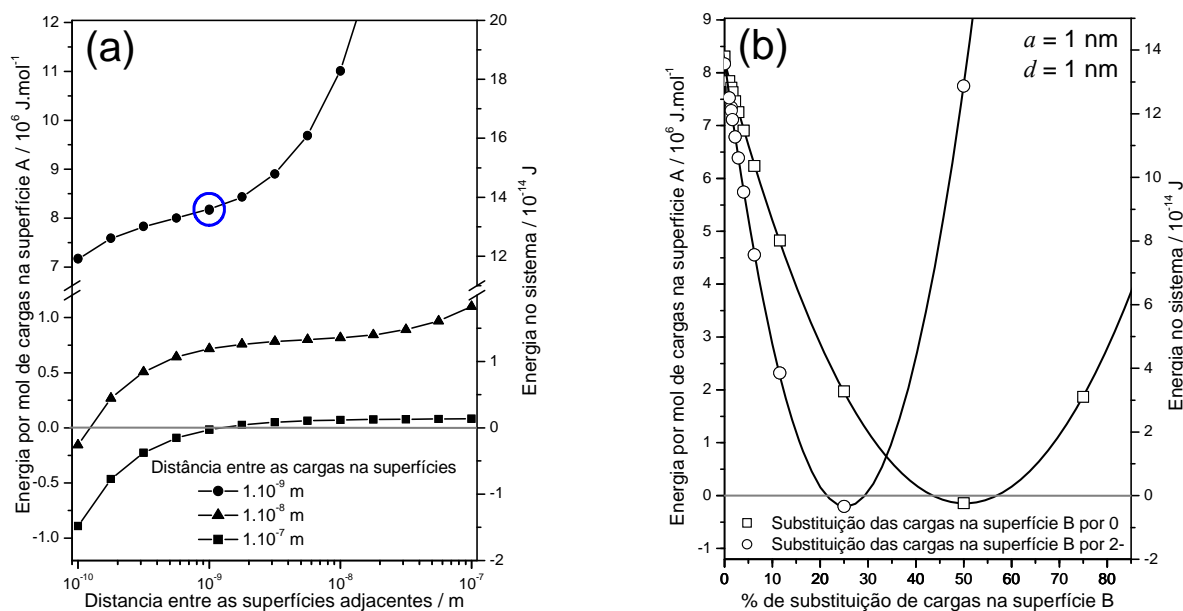


Figura 26: Energia eletrostática calculada para três superfícies, onde uma superfície com cargas $2+$ intercala duas superfícies com cargas fixas negativas $1-$ (ver Figura 25). (a) Curvas para três valores de distância entre as cargas na superfície. (b) Gráfico obtido substituindo as cargas na superfície B por entidades neutras e cargas $2-$. Em (b) foi utilizado 1 nm para a distância entre as superfícies, assim como para a distância entre as cargas em um plano. O eixo das ordenadas à esquerda dos gráficos mostra valores de energia por mol de cargas negativas na superfície A, enquanto o eixo da direita mostra a energia eletrostática total em um conjunto de duas superfícies com 100×100 cargas negativas e cargas positivas entre elas.

As curvas da Figura 26a mostram que, devido à atração entre as placas de cargas opostas, a energia nas interfaces carregadas tende a valores negativos quando as placas estão próximas. A energia também tende a valores negativos quando a distância entre as cargas na placa é grande e a repulsão entre os cátions não é intensa. Ao alterar a distância entre as cargas em uma superfície, altera-se o tamanho das superfícies e consequentemente a densidade de pontes iônicas por unidade de área. Dessa forma, para $a = 10^{-9}$, 10^{-8} e 10^{-7} m têm-se, respectivamente, superfícies de tamanho igual a 10^{-7} , 10^{-6} e 10^{-5} m, e 10^6 , 10^4 e 10^2 pontes iônicas/ μm^2 .

A distância entre as cargas na montmorilonita- Ca^{2+} é de cerca de 1 nm (calculado pela capacidade de troca iônica ou densidade de carga)⁸⁵ e a distância entre superfícies também é da ordem de 1 nm. Usando esses valores, a energia por mol de íons \bar{E} aumenta com o tamanho da superfície ($n \times a$), seguindo a equação abaixo com menos de 1 % de erro para $n > 10$:

$$\bar{E} = -9,72 \times 10^5 + 8,26 \times 10^5 n \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \text{Equação 23}$$

Valores significativos de energia eletrostática negativa podem ser obtidos substituindo carga 2+ na superfície B por 0, ou mesmo por 2-, o que equivale a substituir os íons Ca^{2+} por moléculas neutras ou ânions bivalentes. Utilizando distância entre os íons igual a 1 nm, mantendo as superfícies a uma distância de 1 nm e substituindo as cargas positivas por entidades neutras, pode-se encontrar energia eletrostática negativa em entre 43,0 e 57,6 % de substituição, como mostrado na Figura 26b. Valores negativos para energia eletrostática também são encontrados entre 21,3 e 29,4 % de substituição de cargas 2+ por cargas 2-. As seguintes equações descrevem a energia eletrostática por mol de cargas na placa A em função da porcentagem x de substituição na superfície B por 0 (Equação 24) ou por 2- (Equação 25):

$$\bar{E} = 8,20 \times 10^6 - 3,33 \times 10^5 x + 3,31 \times 10^3 x^2 \quad (\text{substituição por 0}) \quad \text{Equação 24}$$

$$\bar{E} = 8,20 \times 10^6 - 6,64 \times 10^5 x + 1,31 \times 10^4 x^2 \quad (\text{substituição por -2}) \quad \text{Equação 25}$$

3.3.2 Aplicação da Adesão Eletrostática

O modelo de adesão eletrostática mostra que forte adesão pode ser obtida entre fases que possuem cargas em sua superfície. Para aplicar a adesão eletrostática no preparo de materiais nanocompósitos de polímeros termoplásticos, como o PET, torna-se necessário ancorar cargas elétricas em sua superfície inicialmente. Isso pode ser feito pela adsorção de surfactante em meio aquoso, fazendo uso da água para o preparo dos nanocompósitos, de modo análogo à preparação por látexes.

Dessa forma, monolitos nanocompósitos de PET e montmorilonita- Na^+ foram preparados adsorvendo previamente diversos surfactantes no PET micronizado, adicionando-se dispersão aquosa de argila e deixando-se a mistura secar.⁸⁶ Corpos de prova de polímero ou de nanocompósitos foram moldados por injeção e submetidos a ensaios de tração. A Figura 27 apresenta as curvas de tensão *vs.* deformação desses materiais, onde a curva com valor de tensão na ruptura mais próximo do valor médio foi selecionada para representar o comportamento de cada material no ensaio de tração.

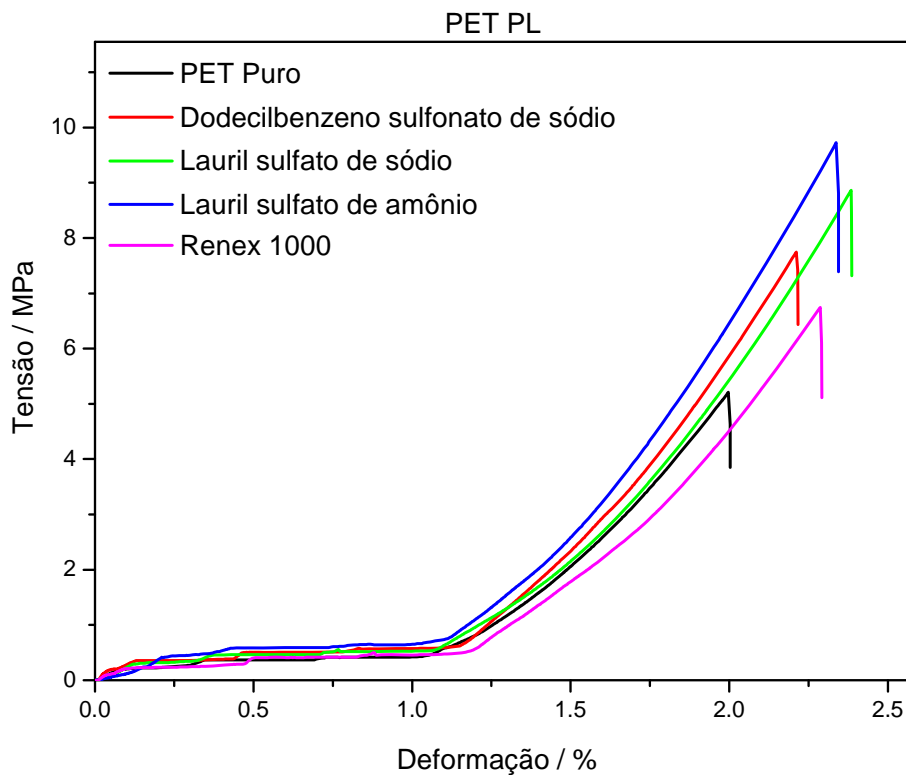


Figura 27: Curvas de tensão-deformação do PET e de nanocompósitos preparados com diferentes surfactantes.

As curvas obtidas nos ensaios de tração são características de materiais rígidos e quebradiços, com valores elevados de módulo de Young e baixos valores de alongamento.

Observa-se nas curvas de tração que a tensão nos materiais aumenta lentamente até a deformação de 0,4 %, quando a tensão permanece em valores próximos a 0,5 MPa até se deformar 1,1 %. Acima desse valor, a tensão aumenta até a ruptura do material.

Os valores do módulo de Young, alongamento máximo e tensão na ruptura dos corpos de prova injetados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de tensão na ruptura, alongamento máximo e módulo de Young obtidos nos ensaios de tração de PET e de nanocompósitos preparados a partir de PET micronizado, argila e diversos surfactantes.

	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento máximo (%)	Módulo de Young (MPa)
PET puro	5,4±0,8	2,0±0,3	524±12
DBSS	7,8±2,0	2,2±0,3	533±41
LSS	8,7±2,0	2,4±0,2	516±17
LSA	9,6±1,8	2,4±0,2	546±32
Renex 1000	6,7±1,4	2,3±0,2	439±38

O polímero puro e os nanocompósitos possuem valores semelhantes de módulo de Young, contudo os nanocompósitos são mais tenazes e possuem maior tensão na ruptura que o polímero. Destaca-se o nanocompósito preparado com lauril sulfato de amônio que possui tensão na força máxima 78 % maior que o PET puro.

3.4 Discussão

Os cálculos presentes na Figura 26 mostraram que em condições análogas ao nanocompósito de polímero e MMT-Ca²⁺ a contribuição eletrostática na interface para a energia livre do sistema alcança valores de -200 kJ.mol⁻¹, sendo esses valores comparáveis aos de ligações covalentes simples, que normalmente variam entre -150 e -450 kJ/mol. Por outro lado, restrições no movimento dos cátions ocasionam um decréscimo de entropia, reduzindo a energia de Gibbs do sistema. Contudo, os valores de entropia devem ser muito inferiores quando comparado à energia eletrostática. Por exemplo, a entropia de dissolução do cloreto de sódio em condições padrões é de $\Delta_m S = 43,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e conseqüentemente $T.\Delta_m S = 12,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

A Figura 26b mostra também que é termodinamicamente favorável que apenas uma fração dos íons forme pontes iônicas na interface polímero/argila devido à repulsão eletrostática entre os cátions. Assim sendo, essas interfaces não devem ser eletroneutras, possuindo excesso de cargas negativas. A Figura 26b mostra ainda que a substituição de cátions por entidades negativas também é favorável, indicando que é possível a presença de ânions na interface.

Os cálculos de adesão eletrostática foram verificados com resultados experimentais obtidos em medidas de força (Figura 28) realizadas em corpos de prova de nanocompósitos. Essas medidas fazem parte da tese de Fábio do Carmo Bragança⁸⁷ e estão sendo citadas aqui para comparação com os cálculos. No estudo de Bragança, materiais nanocompósitos foram preparados a partir de um mesmo látex utilizando argilas montmorilonitas com diversos cátions interlamelares, sendo analisada a morfologia e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos.

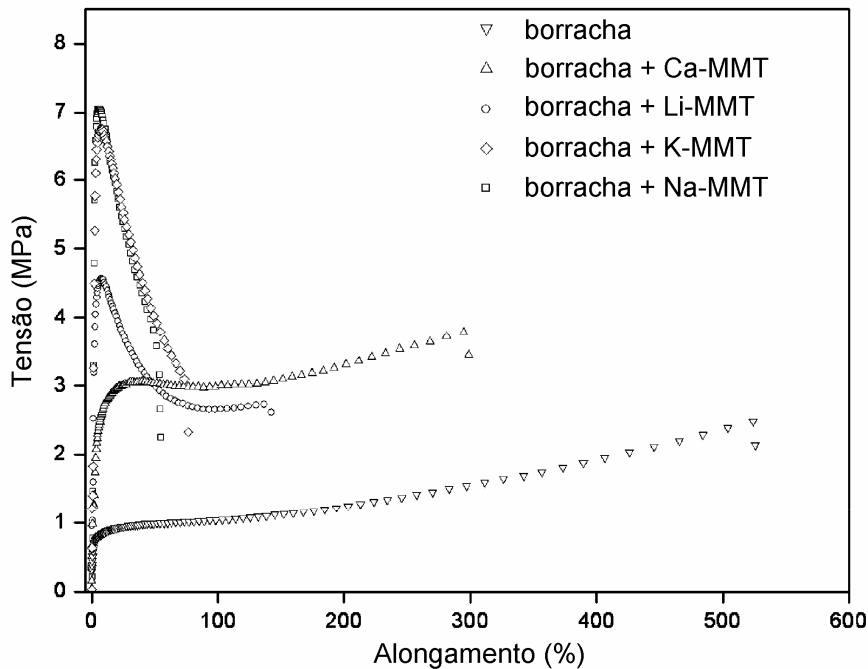


Figura 28: Ensaio de tração realizados em nanocompósitos confeccionados com látex de poli(S-BA-AA) e 10 phr de montmorilonita Li^+ , Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} . Retirado da referência 69 com autorização do autor.

A Figura 28 mostra que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos variam em função do cátion presente no sistema. A partir das curvas de força vs. distância, foi calculado o trabalho necessário para deformar 1 % da borracha pura e dos nanocompósitos de poli(S-BA-AA) e montmorilonita Li⁺, Na⁺ ou K⁺, como mostrado na Tabela 2. Subtraindo o trabalho para deformar a borracha pura e sabendo a quantidade de íons na parte útil do corpo de prova, calculou-se a energia elástica por mol de íons para de deformar 1 % dos nanocompósitos no regime elástico, que é de 74 J.mol⁻¹, 94 J.mol⁻¹ e 144 J.mol⁻¹ para Li, Na e K, respectivamente.

Tabela 2: Trabalho de deformação elástica de borracha e nanocompósitos, obtidos a partir de resultados experimentais na referência 69.

Material	Trabalho para deformar 1 % (J)	Diferença entre o nanocompósito e a borracha (J)	Mols de íons na parte útil do corpo de prova (mol)	Energia elástica por mol de íons (J/mol)
Borracha	$0,39 \times 10^{-3}$	-	-	-
Borracha / Li ⁺ -MMT	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,43 \times 10^{-5}$	74
Borracha / Na ⁺ -MMT	$5,0 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3}$	$4,91 \times 10^{-5}$	94
Borracha / K ⁺ -MMT	$4,7 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$2,99 \times 10^{-5}$	144

A diferença de energia calculada teoricamente para o aumento de 1 % na distância entre as placas é de 151 J.mol⁻¹ para cátions monovalentes e 50,5 % de substituição de cargas positivas por vazios. O valor do cálculo é muito próximo ao obtido experimentalmente, sendo uma excelente concordância entre a teoria e os experimentos.

Tendo em vista os conceitos aqui propostos, realizou-se a preparação de nanocompósitos de PET primeiro ancorando cargas na superfície do polímero, por meio de adsorção de surfactantes na superfície do plástico micronizado, seguido da adição de argila esfoliada e secagem do material. Utilizando esse método, foi possível obter materiais que apresentam tensão na ruptura mais elevada que o polímero puro, conforme foi mostrado na Tabela 1. O aumento é significativo, contudo a mudança não tão elevada

pode ser explicada pelo fato do surfactante interagir com o polímero mediante interações de van der Waals, que são menos energéticas que ligações covalentes e iônicas.

3.5 Conclusões

A energia de adesão eletrostática pode atingir valores da ordem de -200 kJ.mol^{-1} .

Os valores de energia de adesão eletrostática concordam com valores experimentais.

A adesão eletrostática foi utilizada para preparar nanocompósitos de PET obtendo-se materiais com tensão na ruptura significativamente superior à do PET original.

Capítulo 4

Microscopia eletrônica de transmissão por energia
filtrada de amostras espessas

4.1 Introdução

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão por Energia Filtrada

Na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) convencional, um feixe de elétrons rápidos percorre uma coluna passando através da amostra e incidindo em uma câmera ou tela fluorescente, onde é formada a micrografia.

A formação de imagem em TEM é uma consequência das interações que ocorrem quando o feixe eletrônico atravessa a amostra e é parcialmente espalhado. As interações elétron/amostra podem ser classificadas em duas formas principais: espalhamento elástico ou espalhamento inelástico.

O espalhamento elástico ocorre sem perda de energia dos elétrons primários. Esse tipo de espalhamento é resultado da interação dos elétrons do feixe com os núcleos dos átomos presentes na amostra e ocorre em alto ângulo. Na imagem de campo claro, a fração do feixe não espalhada é utilizada para formar a imagem, assim sendo, regiões sem a amostra ou onde a amostra é muito fina irão aparecer em tonalidades claras na imagem, enquanto domínios espessos, cristalinos e/ou formados por elementos pesados irão aparecer escuros, pois nesses domínios o feixe é intensamente espalhado. Quando a amostra é cristalina, a interação dos elétrons do feixe com os núcleos ordenados ocasiona o espalhamento coerente, resultando na difração de elétrons. Pode-se utilizar apenas o feixe difratado para a construção de micrografias, nas chamadas imagens de campo escuro. Nesse caso, o fundo das imagens irá aparecer escuro e apenas os domínios cristalinos, onde o feixe é difratado, irão aparecer claros. Os diagramas de difração de elétrons de áreas selecionadas também podem ser registrados utilizando o microscópio eletrônico de transmissão.

O espalhamento inelástico ocorre com perda de energia, devido a interações do feixe eletrônico inicialmente monocromático (E_0) com elétrons da amostra, sendo que a perda de energia (ΔE) depende do tipo de interação. Esse tipo de espalhamento ocorre em baixo ângulo.

O espectrômetro de elétrons (Figura 29a) pode ser utilizado para separar os elétrons de acordo com sua energia cinética, produzindo um espectro de perda de energia, que mostra a intensidade espalhada como função do decréscimo de energia cinética. Um espectro de perda de energia característico está sendo mostrado na Figura 29b, onde se observam três regiões principais: a região de perda zero, a região de baixa perda e a região de alta perda de energia.

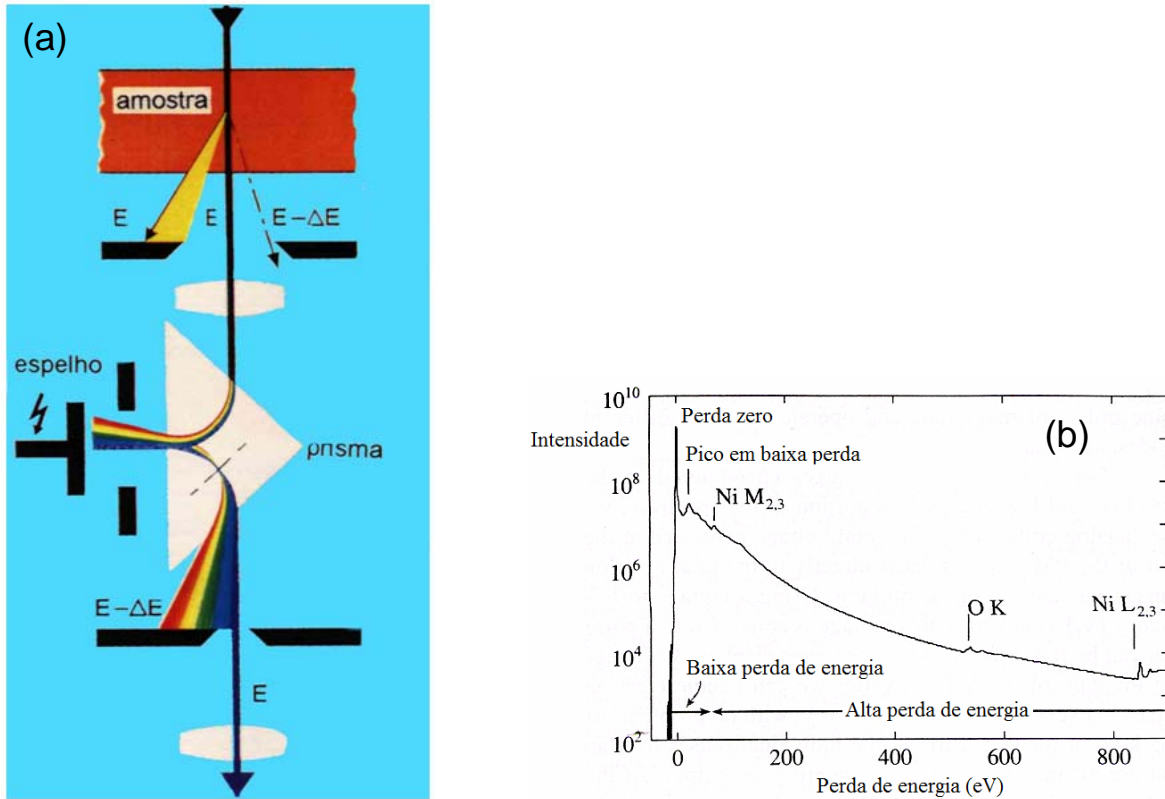


Figura 29: (a) Desenho esquemático mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão por energia filtrada. (b) Espectro de perda de energia mostrando as principais regiões de um espectro convencional: região de perda zero, região de baixa perda e região de alta perda de energia. O espectro foi retirado da referência 88.

A região de perda zero é formada por elétrons elásticos que atravessaram a amostra sem sofrer perda de energia ou sofrendo perdas muito baixas, como por exemplo, referentes a transições vibracionais (~ 20 meV). A região de baixa perda de

energia vai até cerca de 50 eV e essa região apresenta um pico intenso. A ocorrência desse pico é bem caracterizada em materiais condutores e semicondutores, onde a perda de energia é referente a excitação de plasmon ou transição de bandas. Contudo, materiais isolantes também apresentam picos nessa região, por razões que não são bem entendidas.⁸⁸ Na região de alta perda de energia, a energia transferida para a amostra se refere a ionização das camadas internas dos elementos, que se manifestam como um pico seguido da mudança na linha base do espectro, nas chamadas bordas de absorção.

A espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) permite identificar os elementos da amostra, além de fornecer informações sobre o estado eletrônico e das ligações químicas. O espectrômetro de elétrons é também utilizado para produzir imagens de energia filtrada (EFTEM). Essas imagens são formadas por elétrons inelásticos e podem ser obtidas em valor de perda de energia desejado. Normalmente, o mapeamento elementar é baseado na aquisição de imagens utilizando elétrons inelásticamente espalhados em perdas de energia acima e abaixo da borda de absorção de um elemento selecionado, seguido de operações algébricas nas imagens para a subtração de fundo.

Normalmente, a análise de amostras espessas (>50 nm) por TEM é tida como um problema.⁸⁸ Contudo, durante o desenvolvimento dessa tese, houve a necessidade de analisar amostras heterogêneas e com domínios relativamente espessos como, por exemplo, o centro da partícula de borracha natural mostrado na Figura 20. Com essa motivação, foi demonstrado de modo inédito⁸⁹ como a EFTEM na região de baixa perda de energia pode ser utilizada para analisar domínios espessos.

4.2 Objetivo

Desenvolver e aplicar a técnica de microscopia eletrônica de transmissão por energia filtrada (EFTEM) para a observação de domínios espessos e compostos por mais de uma fase.

4.3 Parte Experimental

4.3.1 Materiais e Métodos

Aglomerados de borracha natural e montmorilonita- Na^+ foram preparados pela secagem de mistura de látex de borracha natural e dispersão aquosa montmorilonita- Na^+ sobre porta-amostra de microscopia, conforme descrito previamente na sessão 2.3.2.1.

A sílica de Stöber foi preparada utilizando 2,00 mL de TEOS, 25,00 mL de etanol e 4,25 mL de hidróxido de amônia saturado. A mistura foi colocada em frasco vedado e submetida a banho de ultrassom (25 kHz-200 W) por 2 horas na temperatura de 36 °C. Essa amostra foi utilizada por sua geometria esférica, por possuir tamanho de partícula “grande” ($\sim 0,5 \mu\text{m}$) e que pode ser variado mediante pequenas mudanças no processo de síntese.

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada conforme descrito na sessão 2.3.2.3. O programa Image Pro-Plus versão 4.0 foi utilizado no tratamento de imagem.

4.4 Resultados

A Figura 30a apresenta uma imagem de campo claro de um aglomerado complexo de borracha e argila com diversas regiões espessas, que aparecem escuras nessa imagem. Espectros de perda de energia de elétrons foram adquiridos em três regiões da amostra e estão mostrados da Figura 30b. Uma série de imagens do mesmo campo foi adquirida em diferentes valores de perda de energia. As imagens estão mostradas na Figura 31. Essas imagens de EFTEM foram montadas em uma sequência, formando um vídeo que pode ser visualizado no Material Suplementar 1.

Todos os espectros apresentam um pico intenso na região de baixa perda de energia (20-30 eV). Os espectros apresentam algumas diferenças: a intensidade do

espectro obtido no domínio polimérico (região 1) decresce após o pico em baixa perda. Contudo, o decréscimo de intensidade é maior nos espectros obtidos em domínios mais finos da amostra (regiões 2 e 3), sendo que as curvas se cruzam em cerca de 35 eV. Isso é atribuído ao fato de os elétrons que atravessam as regiões mais espessas sofrerem colisões inelásticas consecutivas. É possível até mesmo observar um pequeno pico em 55 eV referente ao espalhamento duplo dos elétrons que atravessam a região espessa da partícula de borracha natural (região 1).

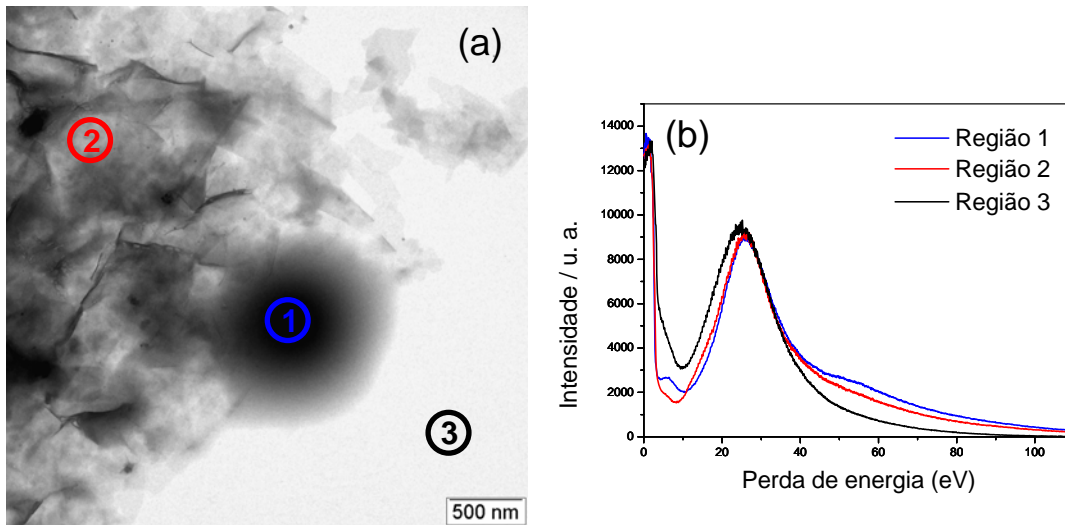


Figura 30: (a) Imagem de campo claro de aglomerado de borracha natural e argila. (b) Espectros de perda de energia de elétrons adquiridos em diferentes regiões da amostra. As regiões onde os espectros foram obtidos estão marcadas na imagem de campo claro.

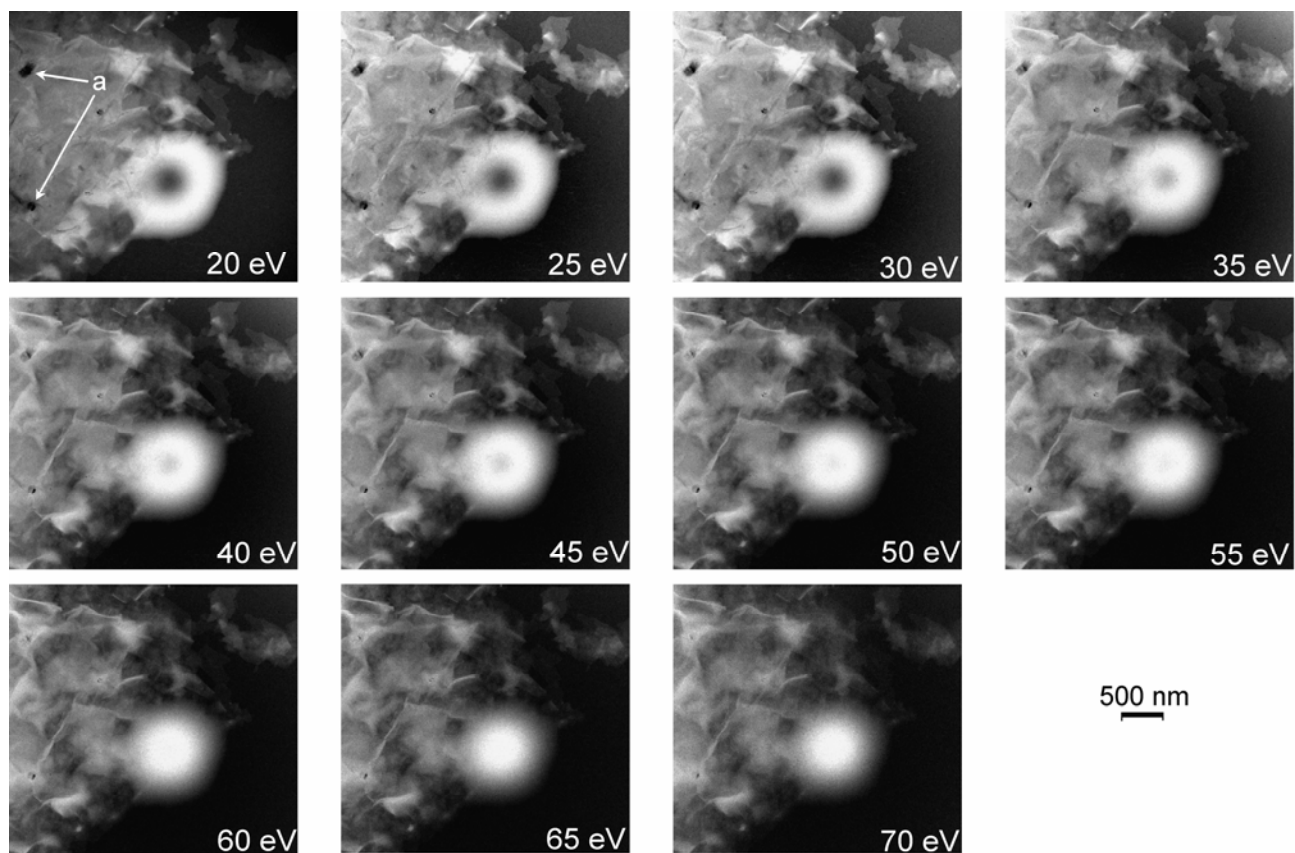


Figura 31: Imagens de EFTEM (20-70 eV) de aglomerado formado por argila e borracha natural.

As imagens de EFTEM são condizentes com os espectros. Dessa forma, observa-se que as partes finas dos agregados se tornam escuras à medida que a perda de energia aumenta, permitindo a visualização de domínios espessos. Por exemplo, dois domínios escuros indicados como “a” pelas setas (Figura 31), que não podem ser visualizados nas imagens de campo claro, mas podem ser observados nas imagens de perda de energia de 60 a 70 eV.

Outras imagens de agregados que demonstram a potencialidade da EFTEM para a análise de agregados com domínios espessos podem ser observadas na referência 89.

O estudo de EFTEM de domínios espessos gerou também a possibilidade de realizar medidas de espessura^{90,91} nas amostras espessas e até mesmo fazer a construção de imagens tridimensionais.

A espessura da amostra pode ser calculada a partir do espectro de perda de energia utilizando a seguinte equação:⁹²

$$Espessura = \lambda \ln \left(\frac{I_{total}}{I_{perda-zero}} \right) \quad \text{Equação 26}$$

sendo λ o caminho livre médio do elétron entre dois espalhamentos, I_{total} a área abaixo do espectro de perda de energia e $I_{perda\ zero}$ a área do pico de perda zero. Dessa forma, espectros de perda de energia foram adquiridos em diversas regiões de uma amostra que possui domínios espessos. Utilizaram-se amostras de sílica de Stöber como um sistema padrão por seu formato esférico.

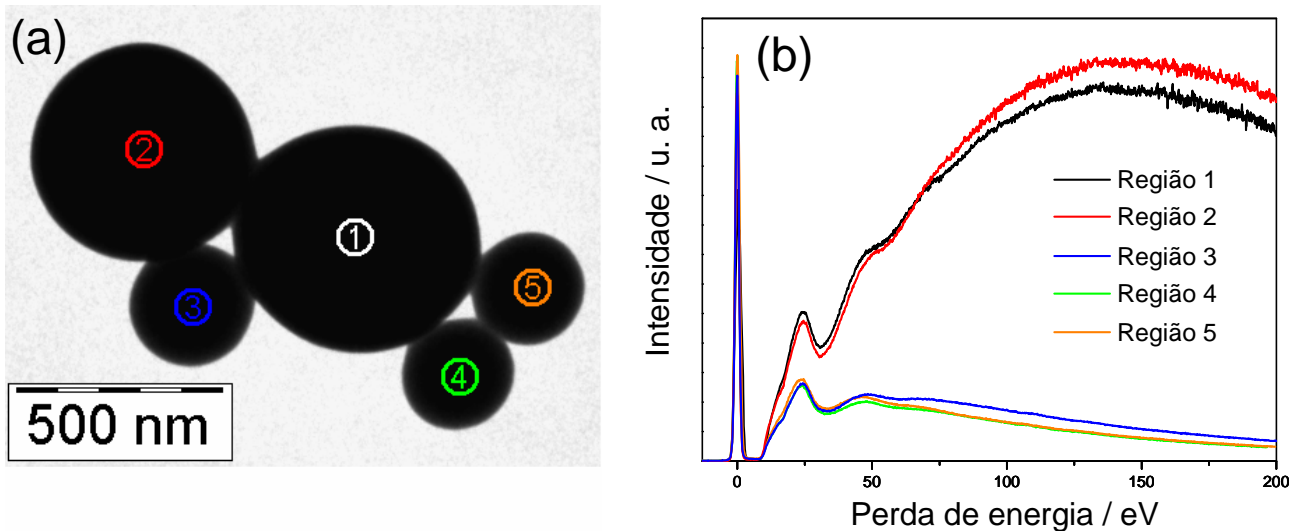


Figura 32: (a) Sílica de Stöber mostrada em imagem de campo claro obtida por TEM. (b) Espectros de perda de energia de elétrons adquiridos em diferentes regiões da amostra. As regiões onde os espectros foram obtidos estão marcadas na imagem de campo claro.

Os espectros de perda de energia mostram que elétrons atravessam o centro das esferas de sílica que possuem diâmetro superior a 0,5 μm , indicando que é possível obter

informação dos elétrons que passam através desses domínios. Os espectros obtidos em domínios espessos apresentam intensidade em alta perda de energia equivalente à de perda zero, devido aos espalhamentos inelásticos múltiplos, e devido ao feixe direto (E_0) ser bloqueado nesses domínios.

Considerando que as partículas de sílica de Stöber são rígidas e esféricas, o caminho percorrido pelos elétrons através do centro da partícula é igual ao diâmetro desta partícula. Utilizando a equação 26, é possível calcular o caminho livre médio do elétron no interior dessas partículas, que é 125 nm, sendo que o termo $\ln(I_{tot}/I_{zero})$ é obtido a partir dos espectros. O valor de caminho livre médio do elétron no interior do dióxido de silício é de 77 nm, calculado de acordo com Egerton.⁹³ A diferença de valores é entendida pelo fato das partículas de sílica de Stöber serem porosas, e dos poros não espalharem os elétrons.

Os cálculos de espessura foram realizados a partir dos espectros utilizando $\lambda = 125$ nm, como mostrado na Tabela 3. Dessa forma, obtêm-se valores de espessura que concordam com o diâmetro da partícula, com erro menor que 7 %.

Tabela 3: Medidas de espessura realizadas a partir dos espectros mostrados na Figura 32.

Região da amostra	Diâmetro da partícula / nm	$\ln(I_{tot}/I_{zero})$	Espessura ($\lambda = 125$ nm) / nm
1	590	4,396	550
2	546	4,474	559
3	307	2,576	322
4	282	2,293	287
5	280	2,248	281

A Figura 33 mostra uma sequência de imagens de EFTEM em diversos valores de perda de energia. O Material Suplementar 2 mostra o vídeo montado com a sequência dessas imagens.

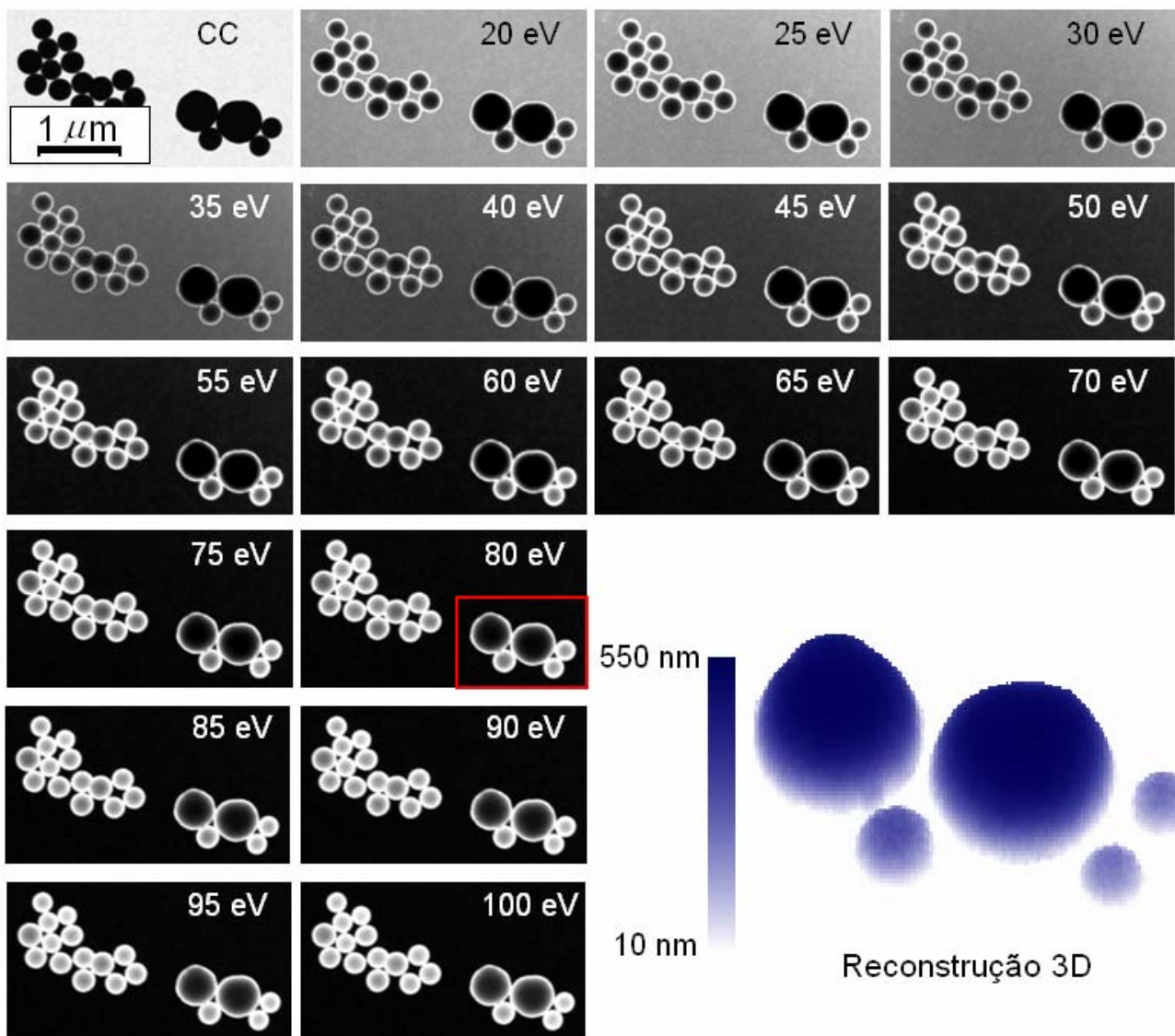


Figura 33: Imagens de EFTEM (0 a 100 eV) de sílica de Stöber de diversos tamanhos e reconstrução tridimensional da imagem de EFTEM em 80 eV (canto esquerdo inferior). Para a reconstrução tridimensional, o contraste da imagem foi invertido e o fundo da imagem foi desconsiderado.

A imagem de campo claro (no canto esquerdo superior da Figura 33), a mais comum nesse tipo de microscopia, revela poucos detalhes dessa amostra por ser relativamente espessa: com um forte contraste “preto no branco” não se pode observar o interior das partículas. Contudo, nas imagens de EFTEM, acima de 20 eV já é possível

detectar elétrons que passam através das partículas menores (de diâmetros de cerca de 300 nm) e, acima de 80 eV, das partículas maiores (com diâmetro de 590 nm e 546 nm).

Analisando-se as imagens, observa-se que as tonalidades de cinza t (utilizando-se imagens de 8 bits: 256 tonalidades) sobre a sílica é proporcional ao caminho percorrido pelo elétron através da amostra $s_{(amostra)}$. Na imagem de EFTEM em 80 eV, que possui um bom contraste para essa amostra, por exemplo, a espessura da amostra pode ser estimada utilizando a seguinte equação:

$$s_{(amostra)} = 550 - 2,11t \quad \text{Equação 27}$$

Portanto, utilizando-se imagens de EFTEM pode-se calcular, mediante calibração, a espessura em qualquer ponto da amostra, construir uma escala linear de tons de cinza relativos à espessura ou mesmo realizar reconstruções tridimensionais, conforme mostrado no canto esquerdo inferior da Figura 33, onde a escala de tonalidades representa a espessura do domínio atravessado pelo feixe eletrônico. A reconstrução é realizada por um programa de computador que projeta a tonalidade de cinza na terceira dimensão e coloca a imagem em perspectiva. A EFTEM pode ser utilizada desse modo se: (1) a amostra tiver composição homogênea, (2) a amostra não possuir domínios cristalinos, (3) o microscópio estiver corretamente alinhado, (4) considerar que domínios muito espessos, em uma dada energia, aparecerão escuros pelo fato de que os elétrons não são transmitidos nessas regiões, não sendo possível medir a espessura nesses domínios (a não ser, talvez, em uma energia mais alta) e (5) desconsiderar o fundo da imagem (*background*), pois esse aparecerá sempre escuro por não espalhar inelasticamente os elétrons.

4.5 Discussão

A espectroscopia de perda de energia associada à microscopia eletrônica de transmissão (ESI-TEM) é uma poderosa ferramenta para a elucidação de morfologia e microquímica de partículas coloidais e agregados. Contudo, normalmente esse tipo de análise requer amostras muito finas, de espessura menor que 50 nm, para evitar espalhamentos múltiplos.⁹³ Entretanto, resultados obtidos durante o desenvolvimento desta tese⁸⁹ têm mostrado que em materiais leves pode-se tirar proveito dos espalhamentos inelásticos múltiplos e obter informações do interior de domínios espessos utilizando-se EFTEM.

O contraste das imagens de EFTEM pode também ser útil para identificar domínios de composições distintas, uma vez que domínios cristalinos ou formados por elementos mais pesados irão aparecer escuros nas imagens por espalharem elasticamente o feixe eletrônico de forma intensa.

O método normalmente utilizado para análise da microquímica de amostras espessas no TEM consiste no embutimento da amostra em resina, seguido de ultramicrotomia e análise dos cortes por ESI-TEM. Essas técnicas são bem estabelecidas e podem ser utilizadas com sucesso. Contudo, o uso da EFTEM em partículas não cortadas possui algumas vantagens: (i) a microtomia é uma técnica laboriosa e que requer tempo, enquanto uma sequência de imagens de partículas em uma série de valores de perda de energia pode ser feita de forma prática e rápida; (ii) na EFTEM não é necessário o uso de resina orgânica de embutimento, permitindo assim a observação sem interferentes de domínios ricos em carbono, como por exemplo em materiais híbridos; (iii) as partículas não são deformadas pelo embutimento e/ou microtomia; (iv) os mapas elementares possuem alto ruído devido aos cálculos realizados nas imagens, enquanto as imagens de EFTEM possuem baixo ruído, excelente contraste e resolução próxima às imagens de campo claro.

Essas razões sugerem que a EFTEM seja usada de forma a complementar as informações produzidas pelas outras técnicas de TEM, contribuindo com suas características únicas. Diversas imagens de EFTEM em baixa perda de energia (25 eV) foram apresentadas ao longo desse estudo, devido a essas imagens possuírem fino contraste, permitirem identificar os domínios poliméricos e poderem ser adquiridas com feixe de baixa intensidade.

A observação da mudança de contraste nas micrografias de EFTEM com o aumento da espessura da amostra abre também a possibilidade de reconstruções tridimensionais de partículas e agregados.

4.6 Conclusões

Amostras espessas foram analisadas por EFTEM.

EFTEM mede a espessura de amostras gerando mapas de espessura e imagens tridimensionais.

Séries de imagens EFTEM possuem alto contraste que complementam os mapeamentos elementares.

Capítulo 5

Nanomotores: dobletes químicamente impulsados

5.1 Introdução

5.1.1 Dubletos

A produção de dubletos formados por duas partículas coloidais unidas é alvo de pesquisas científicas atuais devido ao interesse que essas partículas têm no estudo de nanomotores, auto-ordenamento, óptica etc. A seguir são descritos alguns métodos de preparação desses dubletos.

A produção de heterodubletos formados por uma partícula de sílica e outra partícula de ouro foi realizada utilizando a deposição de uma fina camada da liga Ti/W seguida da deposição de Au metálico por *sputtering* sobre submonocamadas de sílica de Stöber, conforme descrito por Xia, Whitesides e coautores.⁹⁴ Após a deposição, o material é submetido a um tratamento térmico, quando os átomos de ouro ganham mobilidade e, devido a sua alta tensão interfacial com o óxido, forma-se uma partícula quase-esférica de ouro aderida à partícula de sílica. O método demonstrou-se eficiente para partículas de sílica de dimensões entre 200 nm e 2 μ m. As partículas menores que 200 nm se deformam durante o tratamento térmico e nas partículas maiores que 2 μ m é observada a formação de “ilhas” de ouro na superfície da sílica. Segundo os autores, o método pode ser estendido para outros metais e óxidos, além de ouro e sílica.

Dubletos também têm sido preparados por processos que envolvem química coloidal. A síntese de dubletos formados por duas partículas de sílica de Stöber foi demonstrada por Xia *et al.*⁹⁵ com rendimento após a síntese de 50 %, e 80 % quando purificados utilizando centrifugação em gradiente de densidade. A síntese dos dubletos é realizada introduzindo o TEOS às partículas pré-formadas de sílica de Stöber em condições específicas de concentração de partículas, força iônica e constante dielétrica do meio, em que as partículas podem entrar em contato e crescer na forma de dubletos, possibilitando que as esferas fiquem permanentemente presas umas às outras após a colisão.

Nesse caso, a teoria DLVO explica a formação dos agregados.⁹⁵ Utilizando concentrações de reagentes específicas, a repulsão entre as duplas camadas elétricas das partículas não é tão intensa, possibilitando a formação dos dubletos, sem que, no entanto, sejam formados aglomerados maiores. Desse modo, a força iônica do meio, a constante dielétrica e o tamanho das partículas influenciam no rendimento da formação dos dubletos, como se segue: com o aumento da força iônica do meio, pela adição de amônia, observou-se um aumento no número de dubletos formados, assim como um maior número de agregados. Com a diminuição da constante dielétrica do meio, pela variação da concentração de água e etanol, observou-se também um aumento no rendimento da reação até a concentração mínima de H₂O de 10 mol.L⁻¹, abaixo desse valor o aumento de dubletos não é observado, sendo esse comportamento explicado pelo fato de, nessas condições, a hidrólise do TEOS ocorrer de forma muito lenta. Foi também observado que quanto menores as sementes de sílica utilizadas, maior é o grau de dimerização.

A literatura traz outras rotas para síntese de dubletos: homo e heterodubletos foram produzidos utilizando partículas de látex de poliestireno e sílica.⁹⁶ O método também é explicado pela teoria DLVO, onde as partículas de látex são adicionadas a um meio de alta força iônica, controlada pela concentração de KCl quando a agregação das partículas é iniciada na forma de dubletos. Pouco tempo depois (1 minuto), a dispersão é diluída com água deionizada, com a finalidade de diminuir a força iônica do meio e evitar a continuação do processo de agregação. Os dubletos formados nessa etapa são acoplados de forma definitiva, aquecendo a dispersão além da temperatura de transição vítrea do polímero sem que haja, no entanto, ebulição (para tanto podem ser utilizadas autoclaves). Quando não é utilizado aquecimento, as partículas que formam os dubletos podem ser separadas utilizando *e.g.* ultrassom. Contudo, o aquecimento promove a coalescência entre as partículas, de forma que estas ficam presas permanentemente. Usando esse método, os autores conseguiram obter dubletos com rendimentos maiores

que 15 %, utilizando partículas entre 800 nm e 5 µm, sendo que o método pode ser aplicado para partículas menores.

5.2 Objetivos

Sintetizar dubletos formados por partículas de diferentes composições, sendo que uma delas contém platina em sua superfície.

Observar o movimento autoimpulsionado dos dubletos, quando imersos em solução de peróxido de hidrogênio.

Analisar as interações entre os dubletos e a superfície sobre a qual o movimento é observado.

5.3 Parte Experimental

5.3.1 Materiais

O peróxido de hidrogênio 30 % foi fornecido pela Caledon.

O polieletrólito catiônico poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA) (20 % em água) foi fornecido pela Sigma Aldrich. O PDDA possui massa molecular média entre 400.000 e 500.000 g/mol.

O polieletrólito aniônico poli(4-estireno sulfonato de sódio) (PSS) foi fornecido pela Sigma Aldrich. O PSS possui massa molecular média de 70.000 g/mol.

O cloreto de sódio foi fornecido pela ACP Chemicals.

O octadeciltriclorosilano (OTS) foi fornecido pela Gelest.

As sementes de sílica foram sintetizadas pelo método de Stöber,⁴³ utilizando-se a adaptação de Giesche⁴⁵ para fazer crescer as sementes e obter-se partículas de sílica de tamanho homogêneo. Nesse estudo, utilizaram-se partículas de sílica de 960 nm de diâmetro.

5.3.2 Métodos

Os dubletos foram preparados utilizando o método descrito por Xia, Whitesides e coautores,⁹⁴ no qual uma camada de metal depositada sobre partículas de sílica forma partículas metálicas, quando o sistema é submetido a recozimento. A preparação dos dubletos é descrita na Figura 34.

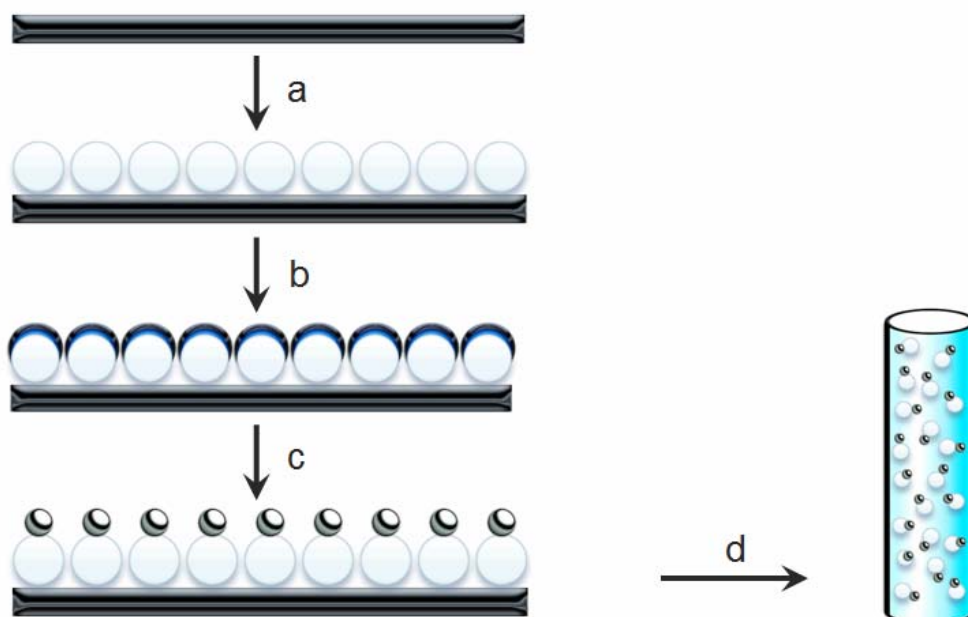


Figura 34: Desenho ilustrativo do método utilizado para a preparação dos dubletos. (a) Deposição das partículas de sílica por imersão e emersão do substrato em dispersão de sílica. (b) Deposição por *sputtering* de uma camada de adesão de cromo seguida de uma camada mais espessa de platina. Nesse estudo, foram depositadas camadas de platina de diversas espessuras: 25 nm, 40 nm, 55 nm, 70 nm ou 85 nm. (c) Tratamento térmico a 900 °C durante 3 horas. (d) Redispersão dos dubletos em água por ultrassom.

Neste estudo foram utilizados dois tipos de substratos: o substrato de silício e o substrato de silício coberto com platina (chamado substrato de Pt). Em ambos os casos, o substrato de silício foi previamente limpo com solução “piranha” ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ na proporção 3:1 (v/v)) e lavado várias vezes com água e com etanol, deixando-o secar ao ar.

Para a preparação do substrato de Pt, foram depositados 5 nm de crômio e 200 nm de platina sobre o substrato de silício. As amostras preparadas sobre silício foram observadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM), enquanto as amostras preparadas sobre platina foram utilizadas para serem redispersas devido à facilidade de redispersar esses dubletos em água, quando comparados com aqueles preparados sobre silício.

Esferas de sílica em dispersão alcoólica 0,05 (v/v) foram depositadas sobre os substratos. O instrumento KVS *Dip Coater* foi utilizado para imergir e emergir os substratos na velocidade controlada de 100 mm/min. A deposição por imersão e emersão cobre de partículas as duas faces do substrato. A face rugosa do substrato foi limpa com um lenço de papel umedecido com água, pois as partículas presentes nessa face não irão gerar dubletos.

O equipamento de *sputtering* Perkin Elmer 2400 foi utilizado para depositar sobre as partículas de sílica uma camada de 5 nm de crômio seguida de uma camada de platina em uma das seguintes espessuras médias: 25, 40, 55, 70 ou 85 nm. Os dubletos obtidos com essas amostras foram denominados A, B, C, D e E, respectivamente. O sistema foi submetido a tratamento térmico a 900 °C, durante 3 horas, mediante rampa de aquecimento de 10 °C/ minuto utilizando forno tubular.

O microscópio óptico Olympus BX41 foi utilizado no modo de reflexão para observar os resultado da deposição por *dip coating*.

Os dubletos formados sobre o substrato de Si foram observados no microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo Hitachi S-5200 em 30 kV. Para medir o diâmetro, as partículas foram inscritas em um retângulo, sendo, a partir desse, obtidas a espessura e a largura das partículas. O diâmetro de partícula de Pt apresentado refere-se à menor dimensão medida (espessura).

As amostras preparadas sobre substrato de Pt foram submersas em água e sonicadas por 10 segundos. Foram utilizados 2,3 mL de água para dispersar cada centímetro quadrado de substrato coberto com dubletos. A dispersão obtida foi diluída

10 vezes. A concentração da ordem de 10^8 partículas/L é adequada para a observação do movimento das partículas em solução de H_2O_2 , pois nessa concentração é possível observar dubletos com boa frequência, sem que o choque entre as partículas seja frequente e sem que haja a formação de bolhas macroscópicas.

Para a observação do movimento impulsionado, as dispersões dos dubletos foram previamente misturadas com uma solução de H_2O_2 . Normalmente, misturas em igual volume foram realizadas, resultando em concentrações diluídas por um fator de 2. O microscópio invertido Zeiss Axiovert 200M equipado com a câmera CCD CoolSNAP HQ foi utilizado no modo de transmissão para observar e gravar o movimento dos dubletos. Cem quadros foram gravados em 7,6 segundos para cada medida (76 ms/quadro). Os dubletos são observados no plano focal próximo à superfície do vidro. O porta-amostra para microscópio invertido da marca Nunc foi previamente sonicado em água deionizada e em etanol para limpar a superfície do vidro.

O estudo das interações entre os dubletos e a superfície sobre a qual os dubletos se movimentam foi realizado adsorvendo polieletrólitos no vidro com a finalidade de alterar a carga nessa superfície.^{97,98} Para tanto, preparou-se uma solução 10 mM (baseado na massa molecular do monômero) do polieletrólito catiônico PDDA em NaCl 0,5 M. A solução do polieletrólito aniônico PSS foi preparada nas mesmas concentrações. Para a adsorção dos polieletrólitos na superfície do vidro, a solução de PDDA foi colocada em contato com o vidro durante 30 minutos, depois dos quais a superfície foi enxaguada e colocada em contato com solução de PSS por mais 30 minutos tempo após o qual o porta-amostra é novamente enxaguado e seco. Soluções de H_2O_2 contendo diversas concentrações de NaCl foram utilizadas para observar o efeito da força iônica na adesão dos dubletos sobre a superfície. A superfície hidrofóbica também foi utilizada, para tanto, uma solução de OTS 5 mM em hexano foi colocada em contato com o vidro por 10 segundos e foi posteriormente lavada com etanol e seca.

O software Image Pro Plus 6.2 foi utilizado para editar as micrografias, rastrear o movimento dos dubletos sobre o vidro e efetuar medidas nas imagens. A posição nos

quadros da partícula de sílica, da partícula de platina e o tempo entre os quadros são as principais informações extraídas da sequência de imagens. A partir dessas informações, pode-se calcular a velocidade e outras grandezas referentes ao movimento dos dubletos. As medidas de velocidade foram realizadas em dez diferentes dubletos, sendo o valor médio e o desvio padrão apresentados. Os valores de velocidade mostrados se referem ao deslocamento bidimensional de partículas de sílica entre dois quadros dividido pelo tempo entre esses quadros. Alguns dubletos ficam imobilizados na superfície do vidro, sendo esses desconsiderados nessas medidas.

5.4 Resultados

O resultado da deposição de sílica sobre platina pode ser observado por microscopia óptica, conforme mostrado na Figura 35.

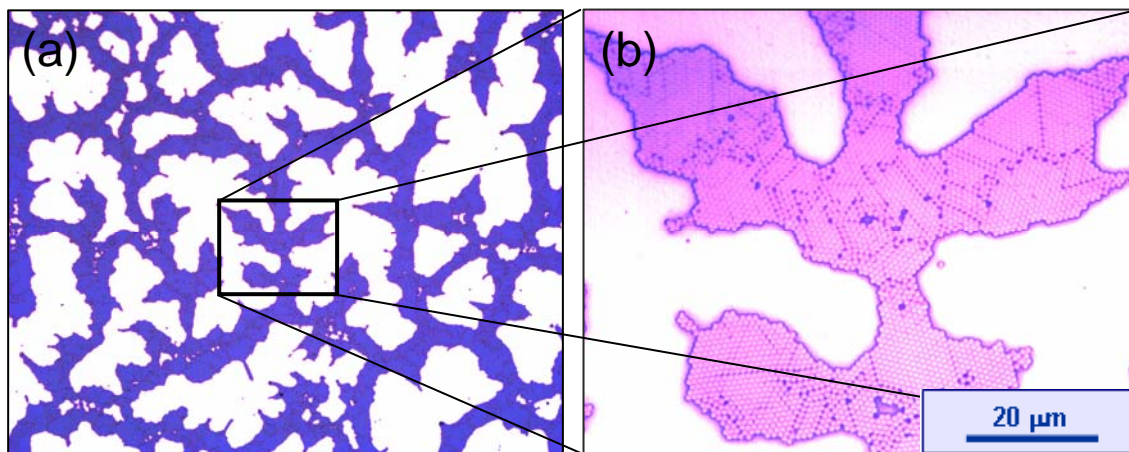


Figura 35: Microscopia óptica no modo de reflexão mostrando em dois aumentos as partículas de sílica depositadas sobre platina.

A Figura 35a mostra que uma submonocamada de partículas de sílica foi formada sobre a superfície de platina, sendo que as áreas em azul se referem a áreas cobertas com as partículas de sílica. Cerca de 44 % da área do substrato está preenchida com partículas de sílica, conforme medido em cinco campos distintos dessa mesma amostra. Um detalhe da Figura 35a está sendo mostrado na Figura 35b, onde é possível identificar

as partículas individuais de sílica. Nessas condições de deposição não são formadas multicamadas de partículas de sílica. Contando-se as partículas, observa-se cerca de uma partícula por micrômetro quadrado nas áreas preenchidas, pois, apesar de haver um maior número de partículas nas regiões de empacotamento hexagonal, há áreas com defeitos e vazios. Essas informações são úteis para estimar o número de dubletos na dispersão que será obtida posteriormente.

Sobre as partículas de sílica foram depositadas: uma camada de adesão de 5 nm de Cr, seguida de uma camada de platina em uma das seguintes espessuras: 25 nm, 40 nm, 55 nm, 70 nm ou 85 nm. Essas amostras foram denominadas A, B, C, D ou E, respectivamente. Após a deposição metálica, aproximadamente metade da superfície das partículas de sílica fica coberta com metal. Essas amostras foram submetidas a tratamento térmico a 900 °C durante 3 horas, quando os átomos na superfície do metal ganham mobilidade e, devido à alta tensão superficial da platina e alta tensão interfacial entre a platina e a sílica, a casca metálica se transforma em partículas sobre a superfície da sílica, conforme é mostrado na Figura 36.

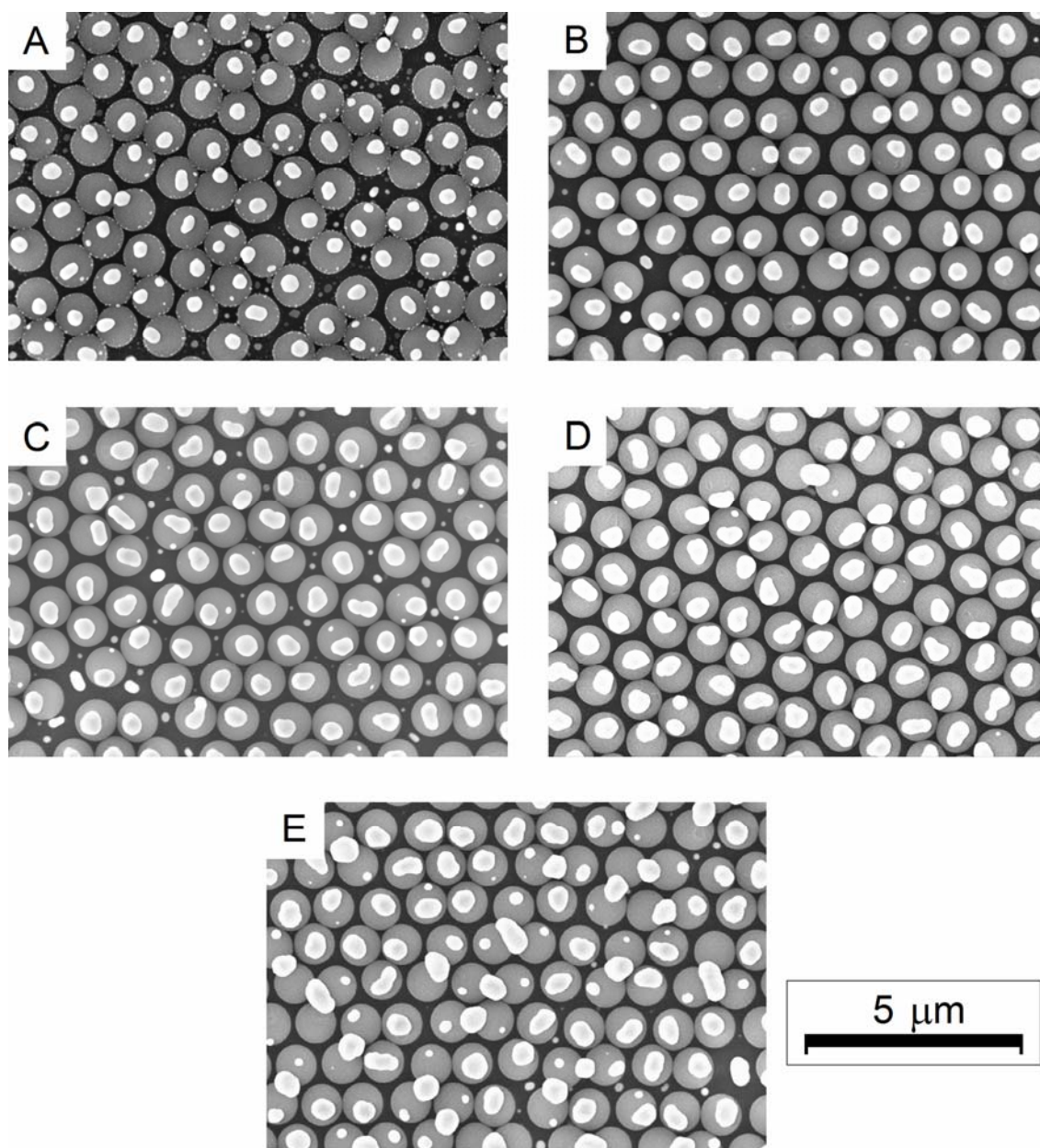


Figura 36: FESEM de dubletos sobre substrato de silício. As amostras foram preparadas com camadas de Pt de diferentes espessuras: (A) 25 nm, (B) 40 nm, (C) 55 nm, (D) 70 nm e (E) 85 nm.

Na Figura 36 observam-se partículas esféricas de sílica sobre o substrato e partículas de platina sobre a sílica. Nessas imagens o substrato está paralelo ao plano da imagem, sendo que as esferas de sílica aparecem como círculos em cinza e as partículas de platina aparecem em branco. Em alguns casos é possível observar duas partículas de platina sobre a mesma partícula de sílica, ou mesmo uma partícula de platina que foi

formada entre duas esferas de sílica. Realizou-se uma caracterização morfológica em pelo menos 350 partículas de platina em cada amostra. Os diâmetros dessas partículas também foram medidos, sendo os resultados mostrados na Tabela 4 e na Figura 37. A Figura 37 mostra os histogramas dos diâmetros das partículas de platina.

Tabela 4: Dados de caracterização morfológica das partículas de Pt sobre esferas de sílica.

Amostra	Espessura da camada de Pt / nm	Diâmetro das partículas de Pt / nm	Dubletos na amostra / %	Duas partículas de Pt sobre a mesma esfera / %	Partículas de Pt entre duas esferas ^(a) / %	Partículas alongadas ^(b) / %
A	25	325±30	75,1	22,6	0,0	2,3
B	40	368±30	85,3	6,9	0,2	7,6
C	55	417±35	71,2	18,9	0,7	9,2
D	70	448±41	80,9	9,6	1,9	7,6
E	85	489±50	42,2	6,7	48,0	3,1

(a): O caso de duas partículas de sílica que possuem partículas de Pt formadas entre suas superfícies e possuem outras partículas menores sobre a mesma sílica é considerado como uma “partícula de Pt entre esferas”.

(b): Partículas que possuem razão de aspecto ≥ 2 .

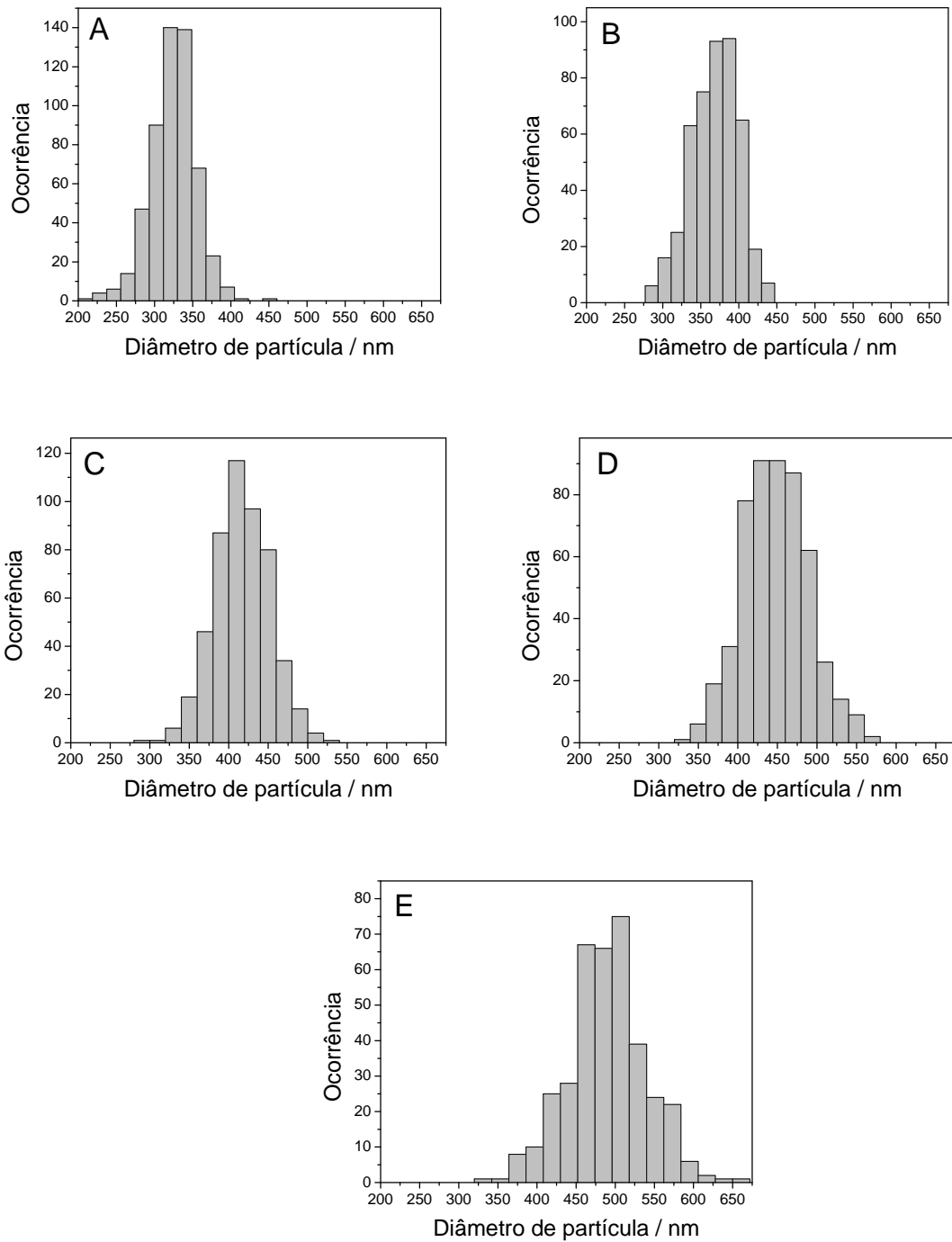


Figura 37: Histogramas dos diâmetros das partículas de platina nos dubletos preparados a partir da deposição de camada de platina de diversas espessuras: (A) 25 nm, (B) 40 nm, (C) 55 nm, (D) 70 nm e (E) 85 nm.

Como mostrado nos histogramas da Figura 37, as partículas de Pt não possuem tamanho homogêneo. Ainda assim, o diâmetro das partículas de platina tem uma dependência com a espessura da camada de platina utilizada: quanto maior a espessura da camada de Pt, maior o tamanho de suas partículas. O diâmetro de partícula de platina foi medido desconsiderando as partículas menores, no caso de partículas de sílica que possuem mais de uma partícula de platina sobre a mesma esfera de sílica. A Figura 38 mostra as amostras A e C inclinadas.

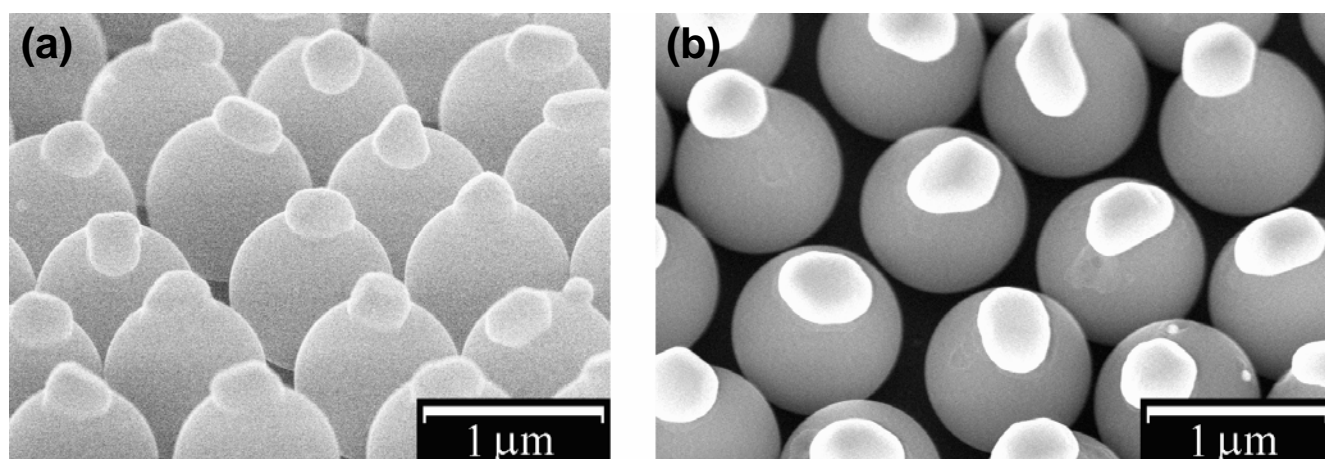


Figura 38: Imagens de FESEM. (a) Amostra A inclinada em 60° e (b) amostra C inclinada em 30° . Os substratos foram inclinados horizontalmente em relação ao plano da imagem.

Na Figura 38 é possível ter uma perspectiva sobre a terceira dimensão dessas partículas. Por essas imagens, observa-se que as partículas de sílica se mantêm perfeitamente esféricas e que a partícula de platina tem morfologia que se aproxima da esfera. Contudo, algumas partículas possuem faces definidas.

Os dubletos de cada amostra foram redispersos imergindo seus substratos em água e submetendo o sistema a ultrassom por 10 segundos. Cada dispersão de dímeros foi misturada à solução de peróxido de hidrogênio com a finalidade de obter uma dispersão de dubletos com concentração de H_2O_2 definida. A mistura foi transferida para o porta-amostra para microscópio invertido e analisada no modo de luz transmitida. O

movimento de alguns dubletos pode ser examinado na Figura 39 e nos Materiais Suplementares de 3 a 7.

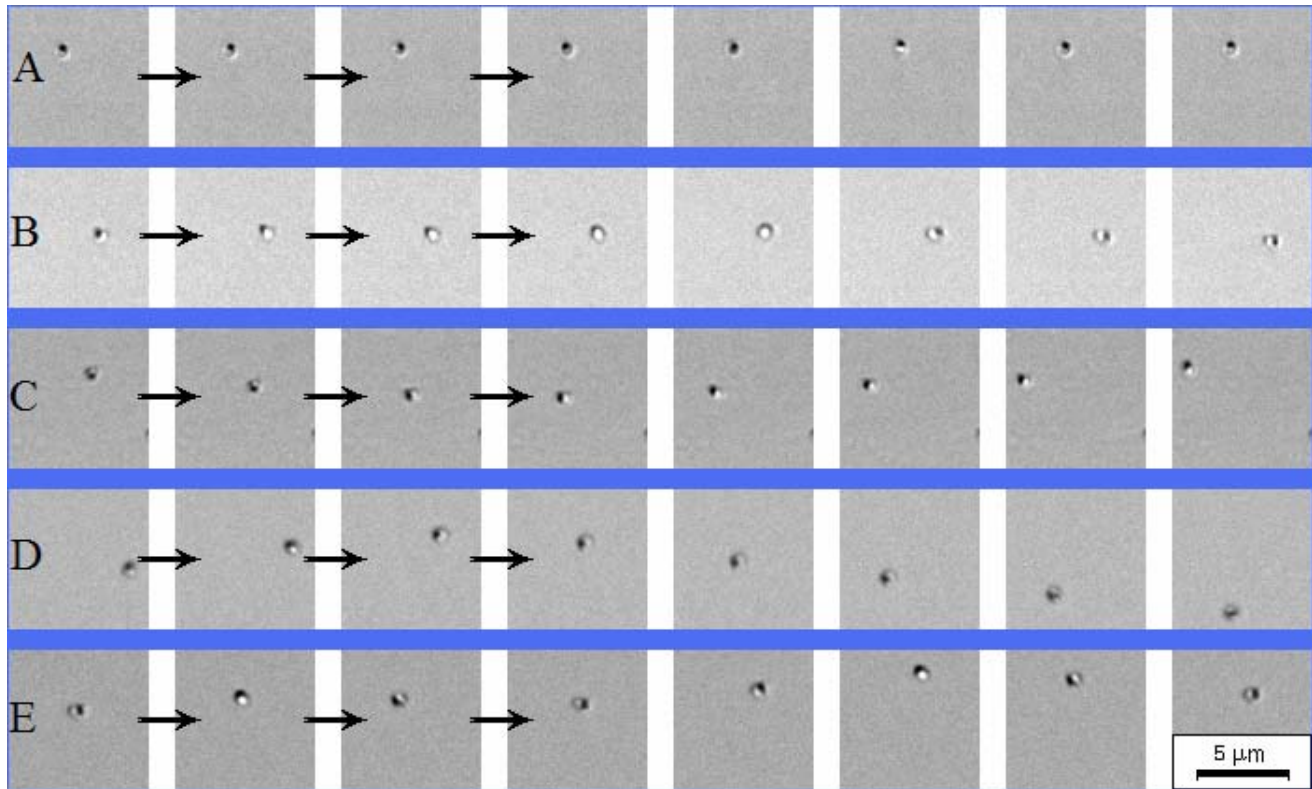


Figura 39: Sequências de quadros mostrando o movimento de dubletos das diferentes amostras sobre a superfície de vidro. A sequência de quadros está montada da esquerda para a direita, conforme indicam as setas. O tempo entre os quadros é de 76 ms.

Na Figura 39, é possível notar que nas amostras A e B os dubletos movem-se lentamente não havendo grandes mudanças em suas posições na sequência de quadros. No caso da amostra A, há rotação do dubleto entre o terceiro e o sexto quadro, sendo que a partícula de sílica não muda sua posição e a partícula de platina continua em movimento. O dubleto mostrado na amostra C move-se preferencialmente no sentido da partícula de platina. No caso da amostra D, o dubleto descreve movimentos circulares, no sentido da partícula de platina. Já a amostra E move-se circularmente muito rápido, preferencialmente em direção perpendicular ao eixo que liga o centro dessas partículas.

A Figura 40 mostra esse comportamento em todos os quadros, por meio da variação do ângulo no percurso da partícula de sílica.

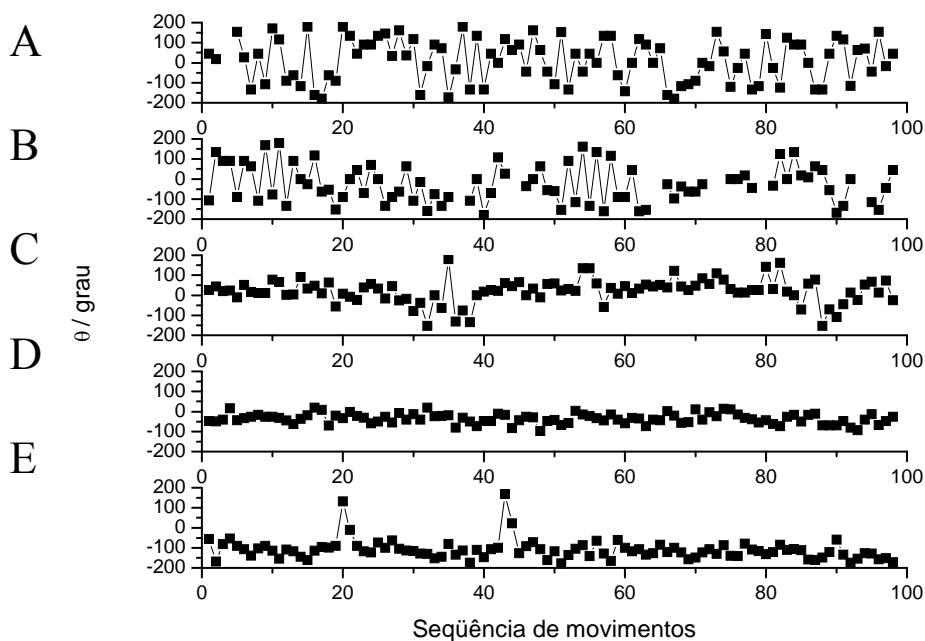


Figura 40: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As discontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel (havendo movimento da partícula de platina). Os seis primeiros pontos em cada gráfico se referem aos quadros apresentados na Figura 39.

A Figura 40 mostra alguns exemplos da mudança de trajetória da partícula de sílica. Para tanto, o ângulo da direção do movimento da partícula de sílica com a direção do movimento seguinte foi colocado em função da sequência de movimentos realizados. Essa análise foi realizada para dez dupletos de cada amostra, conforme apresentado no Anexo II. Os Materiais Suplementares de 3 a 7 mostram os respectivos vídeos desses dupletos se movimentando sobre a superfície do vidro. Como pode ser observado na Figura 40, as amostras A e B mudam de ângulo aleatoriamente, conforme os dupletos se

movem. Um dupletto da amostra C mostrado na Figura 39, por sua vez, tende a não mudar o seu percurso em sentido à partícula de Pt, portanto os ângulos que descrevem o seu trajeto têm baixo valor, levando a entender que o movimento impulsionado se sobrepõe ao movimento Browniano. As amostras D e E percorrem trajetórias circulares. Assim sendo, as partículas mudam o sentido do seu movimento de forma repetida, em valores de $\sim 50^\circ$ e $\sim 100^\circ$, respectivamente.

As velocidades das diferentes amostras de dupletos em solução de H_2O_2 15 % foram medidas. Os Materiais Suplementares de 3 a 7 mostram vídeos dessas amostras em tempo real, a partir dos quais foram realizadas essas medidas de velocidade. A velocidade dos dupletos está sendo mostrada na Figura 41 em função do diâmetro médio das partículas de platina nessas amostras.

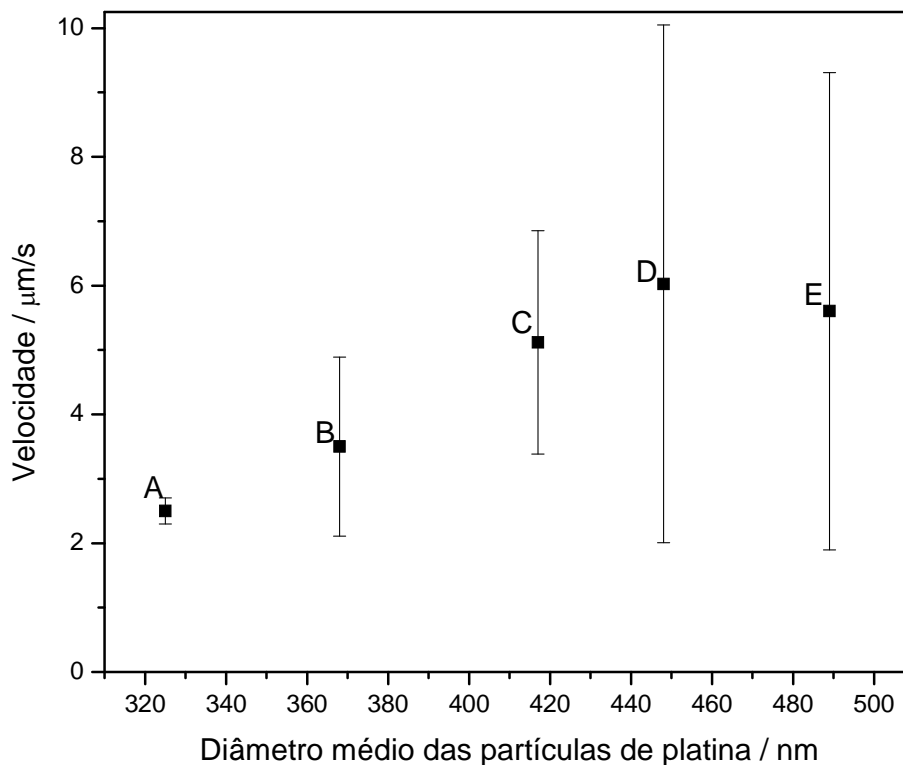


Figura 41: Gráfico mostrando a velocidade dos dupletos em função do tamanho de partícula nas amostras A, B, C, D e E. As medidas foram realizadas em solução 15 % de H_2O_2 .

Os vídeos do Material Suplementar 3 mostram que os dubletos da amostra A se movimentam de forma aleatória, sendo que nessa amostra o movimento impulsionado não é pronunciado. Entretanto, nas outras amostras Materiais Suplementares de 4 a 7, observa-se alguns dímeros que são impulsionados, descrevendo movimento não-Browniano. O movimento impulsionado se manifesta na Figura 41 por meio do aumento da velocidade média das partículas. Cada amostra analisada apresenta dímeros que se movem com velocidades distintas, resultando em alto desvio padrão em suas velocidades.

As amostras A e C foram misturadas com soluções de H_2O_2 em diversas concentrações. Medidas de velocidade foram realizadas nessas amostras e estão sendo apresentadas em função da concentração de H_2O_2 na Figura 42.

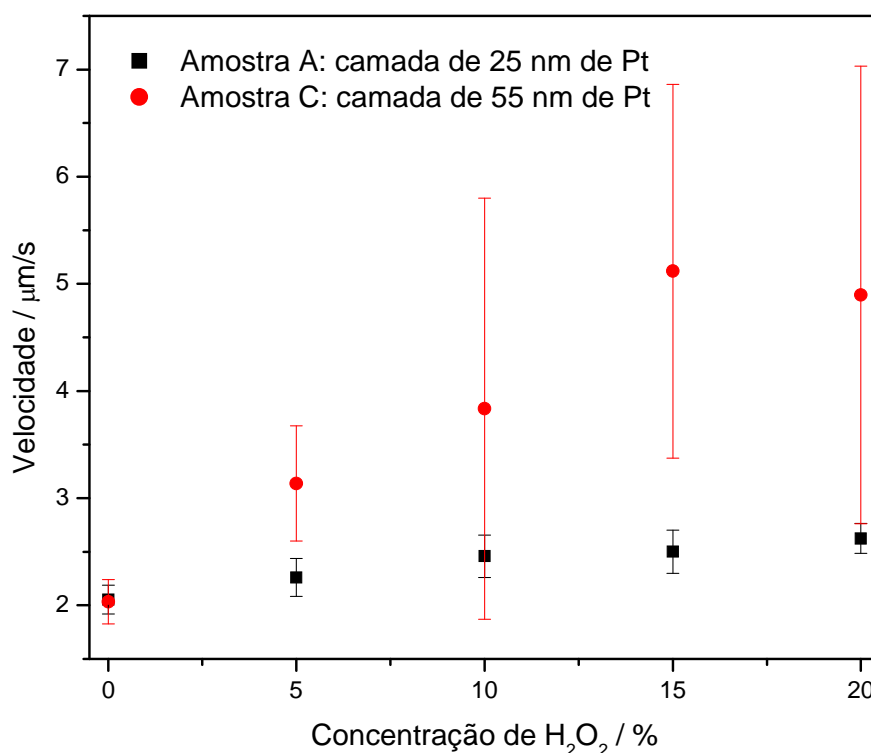


Figura 42: Velocidade dos dubletos das amostras A e C em diversas concentrações de H_2O_2 . As medidas foram realizadas em dubletos movendo-se sobre superfície de vidro.

Na ausência de H_2O_2 (0 %) tem-se o movimento Browniano dos dubletos, a velocidade dessas partículas é de cerca de $2 \mu\text{m/s}$, medida a partir dos deslocamentos das partículas de sílica a cada 76 ms. A velocidade média dos dubletos tende a aumentar com a concentração de H_2O_2 , conforme mostra a Figura 42. A velocidade da amostra C em altas concentrações de H_2O_2 apresenta alto desvio padrão, pois os diferentes dubletos dessa amostra movem-se com velocidades muito distintas (ver Material Suplementar 5). Observa-se também que a amostra C possui velocidade média superior à amostra A quando em H_2O_2 . Esse comportamento pode ser entendido considerando que as partículas de platina na amostra C possuem maior área de superfície para catalisar a decomposição de H_2O_2 .

Alguns dubletos, quando observados sobre a superfície de vidro, se prendem a essa superfície pela partícula de sílica, contudo a partícula de platina continua fazendo movimentos rotatórios em volta da partícula de sílica. A Figura 43 apresenta sequências de imagens que exemplificam o comportamento desses rotores. O Material Suplementar 8 mostra o movimento de rotores em tempo real.

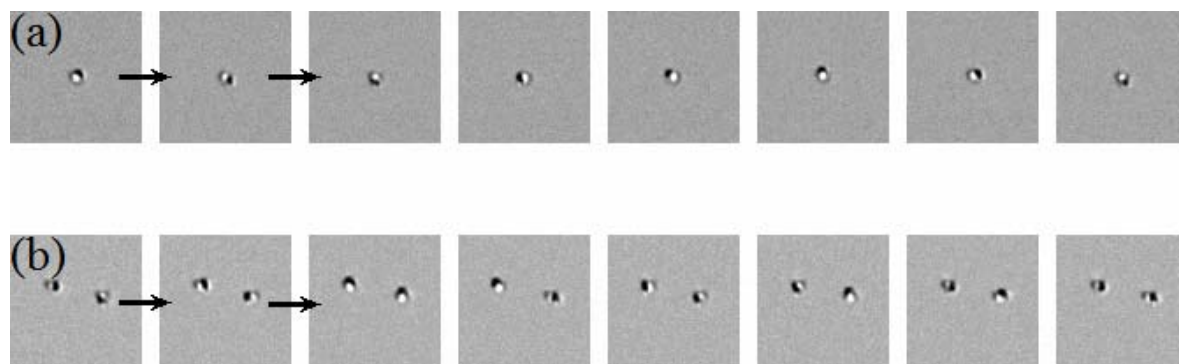


Figura 43: Sequência de imagens mostrando dubletos que têm a partícula de sílica presa à superfície do vidro e a partícula de platina fazendo movimento giratório. (a) Amostra C e (b) amostra (E). As setas indicam a sequência de quadros. O intervalo de tempo entre os quadros é de 76 ms.

A Figura 43 mostra rotores sobre a superfície de vidro. Os dubletos que apresentam movimentos rotatórios giram na frequência de 0,8 a 2,0 Hz, sendo que em um mesmo dubleto essa frequência permanece constante por vários minutos. Os rotores movem-se em ambos os sentidos: horário e anti-horário, como mostrado no exemplo da Figura 43b.

Esses rotores podem ser observados em todas as amostras de dubletos utilizadas nesse estudo, quando dispersas em alta concentração de H_2O_2 . A formação dos rotores é reprodutível sobre superfície de vidro previamente limpa, contudo os rotores não foram observados em superfícies de vidro tratadas com polieletrólitos (PDDA e PSS), nem em superfície hidrofóbica (vidro tratado com OTS).

Visto que os dubletos interagem com a superfície sobre a qual eles são observados, tendo como evidências os valores de desvio padrão, a presença de rotores sobre a superfície e mesmo de dubletos imóveis, realizou-se modificações na superfície do vidro por adsorção de polieletrólitos, com a finalidade de aumentar a carga negativa nessa superfície. Para tanto, procedeu-se com a adsorção de PDDA, seguida da adsorção de PSS. Realizaram-se medidas de velocidade da amostra A em solução de H_2O_2 15 % sobre essas superfícies, controlando a força iônica do meio com NaCl. Os resultados estão dispostos na Figura 44.

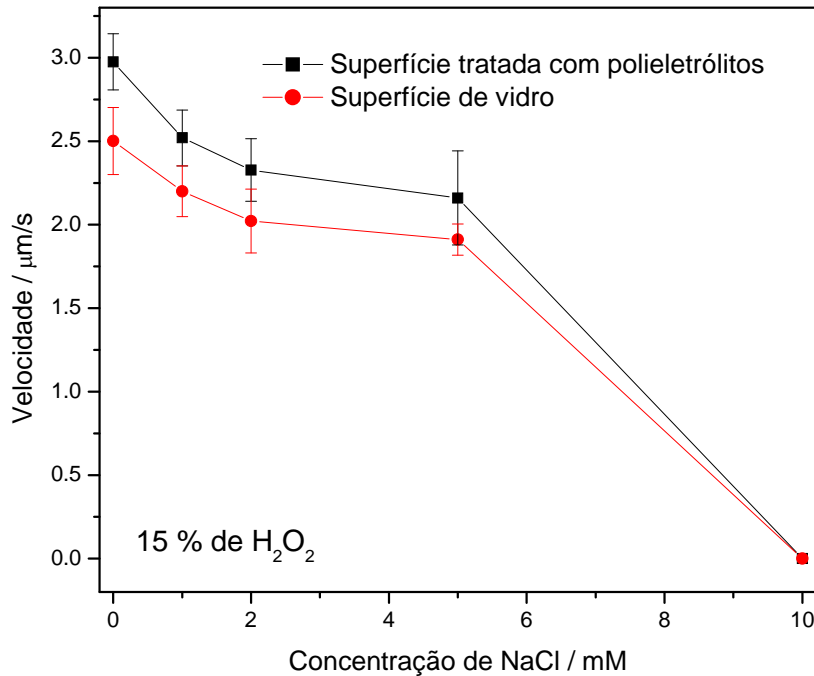


Figura 44: Dependência da velocidade dos dubletos com a força iônica do meio. As medidas foram realizadas com a amostra A sobre superfície limpa de vidro e sobre a superfície do vidro previamente tratada com os polieletrólitos PDDA e PSS. Em NaCl 10 mmol.L⁻¹ os dubletos estão imobilizados sobre a superfície.

Como mostrado na Figura 44, a velocidade média dos dubletos é maior sobre a superfície de vidro tratada com polieletrólitos. A força iônica do meio onde as partículas estão dispersas altera a velocidade dos dubletos, de modo que as partículas movem-se mais lentamente ao se aumentar a força iônica do meio e ficam completamente imóveis sobre a superfície em NaCl 10 mM. Nessa concentração de NaCl é observado apenas o movimento das partículas sedimentando, sendo completamente imobilizadas ao tocarem a superfície do vidro.

5.5 Discussão

A utilização de *dip coating* para a deposição de partículas de sílica sobre os substratos mostrou-se útil para a preparação de submonocamadas. Empregando esse método, não foram observadas regiões onde são formadas camadas superpostas (bicamadas, tricamadas etc.), o que teria influência na preparação dos dubletos, uma vez que a metalização atinge principalmente a camada superior. As condições de deposição foram otimizadas obtendo-se cerca de 44 % de recobrimento da superfície. As condições de deposição devem ser novamente otimizadas ao se mudar qualquer parâmetro como: composição do substrato, tamanho de partícula, concentração de partículas ou solvente utilizado. Outros métodos podem ser utilizados para a formação de monocamada ou submonocamada de partículas. Para tanto, pode-se utilizar *spin coating* ou imersão do substrato em dispersão de sílica seguido de evaporação forçada do solvente em alta temperatura ou pressão reduzida.⁹⁹

O método proposto por Whitesides *et al.*⁹⁴ para a preparação dos dubletos mostrou-se adequado para esse estudo, sendo que a 900 °C as cascas de platina formam partículas sobre a sílica. As partículas de platina de uma mesma amostra não possuem tamanho homogêneo, como mostrado nos histogramas da Figura 37. As partículas de platina também não são perfeitamente esféricas, com algumas partículas com formato hexagonal e outras alongadas. O tamanho e o formato das partículas exercem influência no movimento impulsionado dos dubletos.

A velocidade média dos dubletos aumenta com a concentração de H₂O₂. Esse comportamento está de acordo com o observado em estudos prévios.³⁰ Observou-se um alto desvio padrão na velocidade dos dubletos. Esse alto desvio é atribuído a dois fatos principais: (1) as partículas catalisadoras não possuem homogeneidade de tamanho, sendo que a velocidade dos dubletos depende do diâmetro das partículas de Pt, conforme indicado na Figura 41 e na Figura 42; (2) existem interações atrativas entre as partículas de sílica e a superfície de vidro sobre a qual os dubletos são observados.

Alguns fatos mostram que os dubletos interagem com a superfície do vidro. Em primeiro lugar, observam-se sempre dubletos completamente imóveis sobre o vidro limpo. Em segundo lugar, observam-se também rotores sobre o vidro, sendo que a partícula de sílica fica presa à superfície e a partícula de platina rodando.

Observou-se que os dubletos em H_2O_2 percorrem diferentes trajetórias. Esse fato é atribuído à diversidade de tamanho e formato das partículas de platina, uma vez que as esferas de sílica são praticamente idênticas em todos os dubletos. Contudo, não é possível ter informações detalhadas sobre a forma das partículas de Pt nos dubletos em movimento, pois a microscopia óptica não fornece resolução espacial suficiente. Ainda assim, há fortes evidências para crer que o movimento de órbita e o movimento dos rotores são devidos à assimetria dos dubletos no eixo que liga o centro entre as duas partículas. Tem-se como exemplo a amostra E, que possui grande número de partículas com defeitos e suas partículas descrevem trajetórias preferencialmente circulares.

Os dubletos podem interagir com a superfície do vidro por meio de diversas forças conforme descrito a seguir.

A partícula de sílica interage com a superfície de borosilicato do vidro por meio de forças atrativas de van der Waals, possivelmente formando ligações de hidrogênio, devido à presença de grupos $-OH$ em ambas as superfícies. A platina, por sua vez, é atraída de forma mais fraca, pois a constante de Hamaker é maior entre espécies de composições semelhantes, o que explica a formação dos rotores presos pela partícula de sílica.

A sílica e o silicato possuem cargas negativas quando em meio aquoso. Dessa forma, existe repulsão eletrostática entre a superfície negativamente carregada da sílica e a superfície do vidro.

As forças gravitacionais não devem ser descartadas para essas partículas, pois os dubletos são partículas relativamente grandes e densas, sedimentando rapidamente em água. É possível observar a sedimentação dos dubletos, sendo que ao longo de uma

análise no microscópio invertido é evidente o aumento do número de partículas sobre a superfície do vidro.

Modificando a superfície do vidro com polieletrólitos, a velocidade dos dubletos aumenta significativamente, devido ao aumento da carga negativa nessa superfície e consequentemente repulsão eletrostática. A adsorção de polieletrólitos pode reduzir a intensidade da força de van der Waals, por estar introduzindo-se uma camada de espessura nanométrica de composição estranha ao silicato. Ainda assim, as interações eletrostáticas têm efeito mais intenso, visto que o aumento da força iônica do meio causa efeitos significativos de mudança de velocidade dos dubletos. O aumento da força iônica atua reduzindo a espessura da dupla camada elétrica, possibilitando assim que as partículas se aproximem da superfície em distância onde as forças de van der Waals atuam. Tal efeito, quando em baixa força iônica, atua reduzindo de forma notável a velocidade dos dubletos, contudo, quando em 10 mM o efeito é drástico, sendo que nessa concentração todas as partículas são imobilizadas, independente da superfície empregada.

5.6 Conclusões

Dubletos formados por uma partícula de sílica aderida a uma partícula de platina foram sintetizados.

Dubletos movem-se em diferentes velocidades e trajetórias, dependendo de sua morfologia e tamanho de partícula de platina.

Rotores são observados sobre a superfície do vidro.

A velocidade dos dubletos é fortemente dependente das interações eletrostáticas entre as partículas e a superfície sobre a qual esses são observados.

Capítulo 6

Considerações Finais

6.1 Conclusões Gerais

O desenvolvimento desta tese demonstrou a eficácia do uso de técnicas de microscopia para o estudo de adesão, com foco na química e na física de superfícies e interfaces.

A hipótese de trabalho foi a seguinte: *fases imiscíveis, mas molháveis podem aderir desde que sejam misturadas e secas a partir de dispersões aquosas, e possuam cargas em sua superfície*. Para a verificação desta hipótese, nanopartículas de diferentes composições foram misturadas em meio aquoso, deixadas secar sobre porta-amostra e posteriormente analisadas no microscópio. Deste modo é possível obter nanocompósitos utilizando apenas água como solvente, pois após a secagem da mistura aquosa de nanopartículas, as diferentes fases foram observadas em contato microscópico e aderidas.

A adesão das nanopartículas é entendida considerando que durante o processo de secagem as partículas são atraídas e colocadas em contato por forças de capilaridade, e que no material seco as contracargas oriundas do soro atuam formando pontes iônicas entre as superfícies carregadas, originando a adesão eletrostática.

Um modelo foi formulado para estimar a contribuição da energia eletrostática em uma interface carregada e mostrou que duas superfícies com cargas de mesmo sinal podem se atrair, quando mediadas por contracargas. Os resultados obtidos a partir deste modelo mostraram uma forte adesão eletrostática, que possui papel predominante nesta adesão quando comparada com as contribuições entrópicas ou interações de van der Waals. O modelo mostrou também que a adesão eletrostática gera interfaces não-eletroneutras, com excesso de cargas das superfícies e deficiência de cargas das pontes iônicas.

Utilizando esse modelo, nanocompósitos foram preparados a partir de PET. Para tanto, foi empregada a adsorção de surfactante no PET micronizado, com a finalidade de ancorar cargas na superfície do termoplástico em meio aquoso. Nanocompósitos foram

preparados secando a mistura desse polímero com dispersão aquosa de argila montmorilonita sódica. Os materiais obtidos foram testados mecanicamente, mostrando que os nanocompósitos possuem tensão na ruptura superior ao polímero puro. Portanto, a tensão aplicada ao material é transferida do polímero para a argila através da interface.

Durante o desenvolvimento da tese, diversas amostras que possuem domínios relativamente espessos foram observadas no microscópio eletrônico de transmissão. Contudo, as técnicas convencionais de TEM não permitem a análise de domínios com espessura maior que 50 nm. Com a motivação de observar essas amostras, foi desenvolvido um novo protocolo experimental, baseado na aquisição de imagens de energia filtrada em diferentes valores de perda de energia. Nessas séries de imagens, os domínios espessos aparecem mais brilhantes em alta perda de energia, mostrando que é possível obter informações dessas regiões. A informação contida em uma série de imagens de EFTEM pode também ser utilizada para gerar mapas de espessura da amostra.

Foi observado também que séries de imagens de EFTEM possuem excelente contraste e alta resolução, complementando as informações obtidas pelas outras técnicas de TEM. Nesse contexto, a potencialidade da EFTEM se mostrou especialmente útil na análise de agregados formados por diferentes fases.

Esta tese também verificou uma proposta de natureza teórica apresentada por Kapral *et al.*,^{34,35} segundo a qual dupletos formados por duas partículas unidas podem realizar movimentos não-Brownianos, desde que uma reação química ocorra na superfície de apenas uma dessas partículas. Para verificar essas ideias, foram preparados dupletos formados por uma partícula de sílica aderida a uma partícula de platina, nas quais apenas a platina catalisa a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, gerando água e oxigênio.

O método empregado para o preparo desses dupletos consiste na deposição de uma submonocamada de partículas de sílica de Stöber em substrato inerte, seguido da deposição de uma camada de adesão de Cr sobre a sílica e uma camada mais espessa de

Pt sobre o Cr. Submetendo esse sistema a recozimento, os dubletos são formados, pois a casca metálica forma uma partícula de Pt aderida à esfera de sílica. Esse método permitiu a obtenção de diferentes amostras, que possuem partículas de Pt de diâmetro variado em função da espessura da camada metálica utilizada.

Quando essas amostras são redispersas em solução de peróxido de hidrogênio e analisadas no microscópio invertido, observa-se que os dubletos são fortemente impulsionados, descrevendo movimentos não-Brownianos. Em alguns dubletos, a esfera de sílica se prende à superfície de vidro sobre a qual o movimento é observado, e a partícula de platina continua girando em torno da partícula de sílica. O movimento contínuo desses rotores foi observado em ambos os sentidos: horário ou anti-horário.

6.2 Sugestões Para Futuros Trabalhos

Este estudo mostrou que a preparação de nanocompósito pode ser realizada por secagem de diferentes tipos de nanopartículas molháveis por água e com cargas em sua superfície. Assim sendo, a principal sugestão para trabalhos futuros é que este método seja empregado e estendido a outros tipos de nanopartículas não estudados aqui.

Considerando as nanopartículas utilizadas aqui, os nanocompósitos de montmorilonita e látexes foram amplamente explorados em trabalhos anteriores,^{18,19,20} contudo, os nanocompósitos de látex e sílica de Stöber ainda não foram estudados a fundo. Uma vez que a nanociência estuda propriedades de materiais em função da dimensão diminuta das partículas, o estudo das propriedades mecânicas de nanocompósitos de látex e sílica de Stöber deve ter grande valia, pois é possível controlar rigorosamente o tamanho, e conseqüentemente a área de superfície das nanopartículas de Stöber.

Uma outra questão científica proposta nesta tese que pode ser estudada em trabalhos futuros é a seguinte: qual a influencia da densidade de cargas na adesão de partículas nanométricas? Para responder a essa questão, propõe-se que partículas com

diferentes densidades de cargas sejam utilizadas para preparar nanocompósitos. Variáveis como o efeito do pH ou força iônica das dispersões também podem ser investigadas, pois esses fatores causam mudanças na dupla camada elétrica das partículas. Os resultados obtidos podem ser comparados com o modelo e os cálculos colocados no capítulo 3 e no Anexo I, pois esse modelo estima a contribuição da energia eletrostática em uma interface carregada a partir da densidade de cargas em uma superfície e da identidade dos íons do soro.

Outra questão é: qual o limite de espessura que pode ser analisado por EFTEM? Para que materiais? Sugere-se que diferentes materiais de geometria definida sejam estudados. Do mesmo modo, maior voltagem de aceleração do feixe eletrônico pode ser testada para analisar amostras ainda mais espessas. Avanços no desenvolvimento de algoritmos e programas de computador também podem ser realizados com a finalidade de automatizar a obtenção de mapas de espessura a partir de uma série de imagens de energia filtrada.

Outra potencialidade da EFTEM é o *mapeamento molecular*, que pode ser realizado graças às pequenas diferenças nos espectros de perda de energia de elétrons apresentadas em função das espécies moleculares presentes na amostra. O mapeamento molecular pode ser realizado tanto na região de baixa perda de energia, fazendo uso do pico em baixa perda, como na região de alta perda de energia, fazendo uso da estrutura fina da borda de absorção. Este estudo está em andamento nesse laboratório.¹⁰⁰

Um desafio atual da ciência considerando os sistemas autoimpulsionados é: como guiar os nanomotores? Para tal tarefa, a preparação de nanomotores utilizando materiais magnéticos pode ser realizada, e o movimento dessas partículas observado sobre influência de campo magnético externo. Considerando ainda que a trajetória seja influenciada pela geometria das partículas, outros arranjos de partículas catalíticas e não-catalíticas podem ser estudados, como trímeros, tetrâmeros e arranjos mais complexos.

Anexo I - Cálculos

Essa sessão traz informações complementares sobre os cálculos de adesão eletrostática apresentados no capítulo 3. Tais informações possibilitam ao leitor reproduzir os resultados ou efetuar novos cálculos utilizando o programa Matlab.

Para realizar os cálculos é criado um algoritmo (chamado *código*) que gera três matrizes: M1, M2, M3. Essas matrizes simulam as superfícies A, B e C, respectivamente (ver Figura 25). O código utilizado para construir a Figura 26a está apresentado a seguir, no qual se altera apenas os valores de a e de d .

```
%%% Codigo para determinar a energia entre matrizes
%%% quadradas M1=M3=-1 e M2=+2
% Este codigo funciona em conjunto com o algoritmo "calculo"

%%%Constantes
eps=8.87e-12;
mol=6.02e23;
faraday=96500;
%%%

%%%Variáveis de entrada: colocar aqui os dados da simulação a ser realizada
%Distância entre as cargas nas placas M1, M2 e M3
dl=1e-9
dm=dl
dn=dl
%%%Constante dieletrica
dieletr=5
%Distância entre as placas
dp=1e-9
dq=dp
%Ordem das matrizes
N=100 %numero inteiro positivo

%Matriz
M1=-ones(N)*faraday/mol;
M3=M1;
M2=2*ones(N)*faraday/mol;

%%%Calculos
energia=calculo(M1, M2, M3, dl, dm, dn, dp, dq, eps, dieletr)
enpormol=mol*energia/(N*N)
```

Para efetuar os cálculos, é necessário executar o código junto com outro algoritmo (chamado *cálculo*) que soma as interações eletrostáticas de acordo com a Equação 18.

```

%%Este algoritmo deve ser nomeado "calculo" antes de ser executado

function energia=calculo(M1, M2, M3, dl, dm, dn, dp, dq, eps, dieletr)

dimM1=size(M1);
dimM2=size(M2);
dimM3=size(M3);

energia = 0;

for i=1:dimM1(1)
    for j=1:dimM1(2)
        for k=1:dimM2(1)
            for l=1:dimM2(2)
                energia=energia+((M1(i,j)*M2(k,l))/(4*pi*eps*dieletr*sqrt((i*dl-
k*dm)^2+(j*dl-l*dm)^2+dp^2)));
            end
        end
    end
end

for i=1:dimM1(1)
    for j=1:dimM1(2)
        for k=1:dimM3(1)
            for l=1:dimM3(2)
                energia=energia+((M1(i,j)*M3(k,l))/(4*pi*eps*dieletr*sqrt((i*dl-
k*dn)^2+(j*dl-l*dn)^2+(dp+dq)^2)));
            end
        end
    end
end

for i=1:dimM2(1)
    for j=1:dimM2(2)
        for k=1:dimM3(1)
            for l=1:dimM3(2)
                energia=energia+((M2(i,j)*M3(k,l))/(4*pi*eps*dieletr*sqrt((i*dm-
k*dn)^2+(j*dm-l*dn)^2+dq^2)));
            end
        end
    end
end

for i=1:dimM2(1)
    for j=1:dimM2(2)
        for k=1:dimM2(1)
            for l=1:dimM2(2)
                if i==k & j==l
                else
                    energia=energia+((M2(i,j)*M2(k,l))/(4*pi*eps*dieletr*sqrt((i*dm-
k*dm)^2+(j*dm-l*dm)^2)));
                end
            end
        end
    end
end
end

```

Para realizar os cálculos substituindo parcialmente as cargas 2+ da superfície B por 0 ou por 2-, é necessário gerar um código para cada porcentagem de substituição desejada na matriz M2. Substituições equidistantes foram utilizadas. A seguir são mostrados alguns exemplos utilizados com os respectivos padrões de substituição.

```

%%% Codigo para determinar a energia entre matrizes
%%% quadradas M1=M3=-1 e M2=+2 com 1% das cargas substituidas por 0.
% Este codigo funciona em conjunto com o algoritmo "calculo"

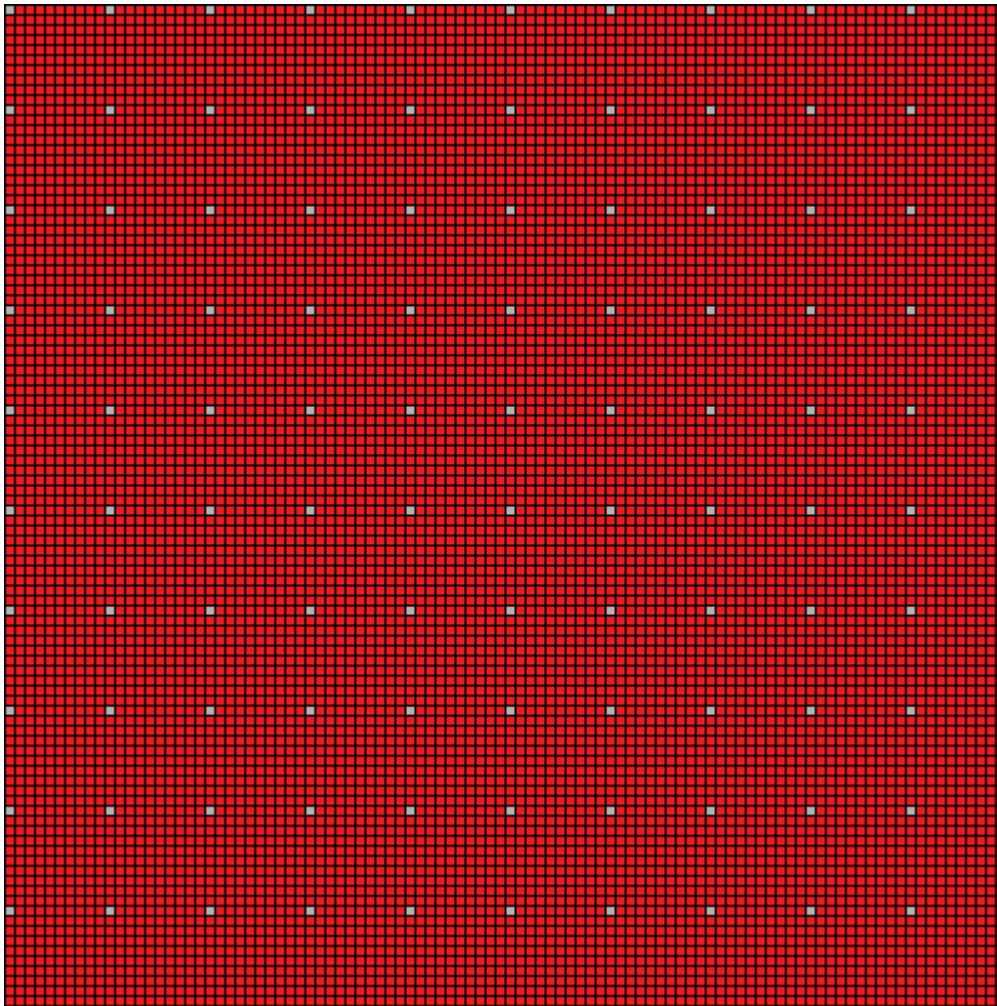
%%%Constantes
eps=8.87e-12;
mol=6.02e23;
faraday=96500;
%%%

%%%Variáveis de entrada: colocar aqui os dados da simulação a ser realizada
%Distância entre as cargas nas placas M1, M2 e M3
dl=1e-9
dm=dl
dn=dl
%%%Constante dieletrica
dieletr=5
%Distância entre as placas
dp=1e-9
dq=dp
%Ordem das matrizes
N=100 %numero inteiro positivo

%Matriz
M1=-ones(N)*faraday/mol;
M3=M1;
M2=[0 1 1 1 1 1 1 1 1 1];
M2=[M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2];
M2=M2';
X=ones(100,9);
M2=[M2 X];
M2=[M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2];
M2=2*faraday/mol*M2;

%%%Calculos
energia=calculo(M1, M2, M3, dl, dm, dn, dp, dq, eps, dieletr)
enpormol=mol*energia/(N*N)

```



■ Cargas 2+ ■ Cargas substituídas

Figura 45: Ilustração da superfície B com 1 % de substituição de cargas.

```

%%% Codigo para determinar a energia entre matrizes
%%% quadradas M1=M3=-1 e M2=+2 com 25% das cargas substituidas por 0.
% Este codigo funciona em conjunto com o algoritmo "calculo"

%%%Constantes
eps=8.87e-12;
mol=6.02e23;
faraday=96500;
%%%

%%%Variáveis de entrada: colocar aqui os dados da simulação a ser realizada
%Distância entre as cargas nas placas M1, M2 e M3
dl=1e-9
dm=dl
dn=dl
%%%Constante dieletrica
dieletr=5
%Distância entre as placas
dp=1e-9
dq=dp
%Ordem das matrizes

```

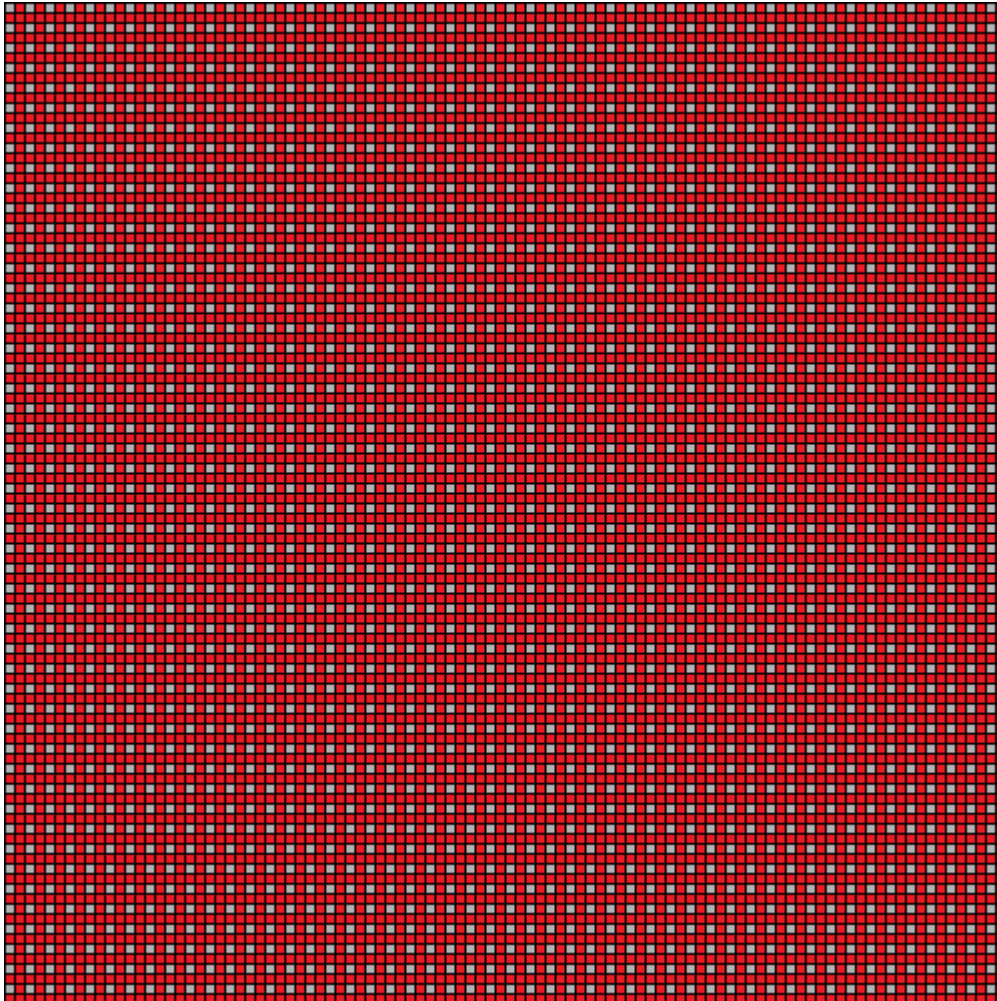
```

N=100 %numero inteiro positivo

%Matriz
M1=-ones(N)*faraday/mol;
M3=M1;
M2=[0 1];
M2=[M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2];
M2=[M2 M2 M2 M2 M2];
M2=M2';
X=ones(100,1);
M2=[M2 X];
M2=[M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2];
M2=[M2 M2 M2 M2 M2];
M2=2*faraday/mol*M2;

%%%Calculos
energia=calculo(M1, M2, M3, dl, dm, dn, dp, dq, eps, dieletr)
enpormol=mol*energia/(N*N)

```



Cargas 2+

 Cargas substituídas

Figura 46: Ilustração da superfície B com 25 % de substituição de cargas.


```

%%% Codigo para determinar a energia entre matrizes
%%% quadradas M1=M3=-1 e M2=+2 com 50% das cargas substituidas por 0.
% Este codigo funciona em conjunto com o algoritmo "calculo"

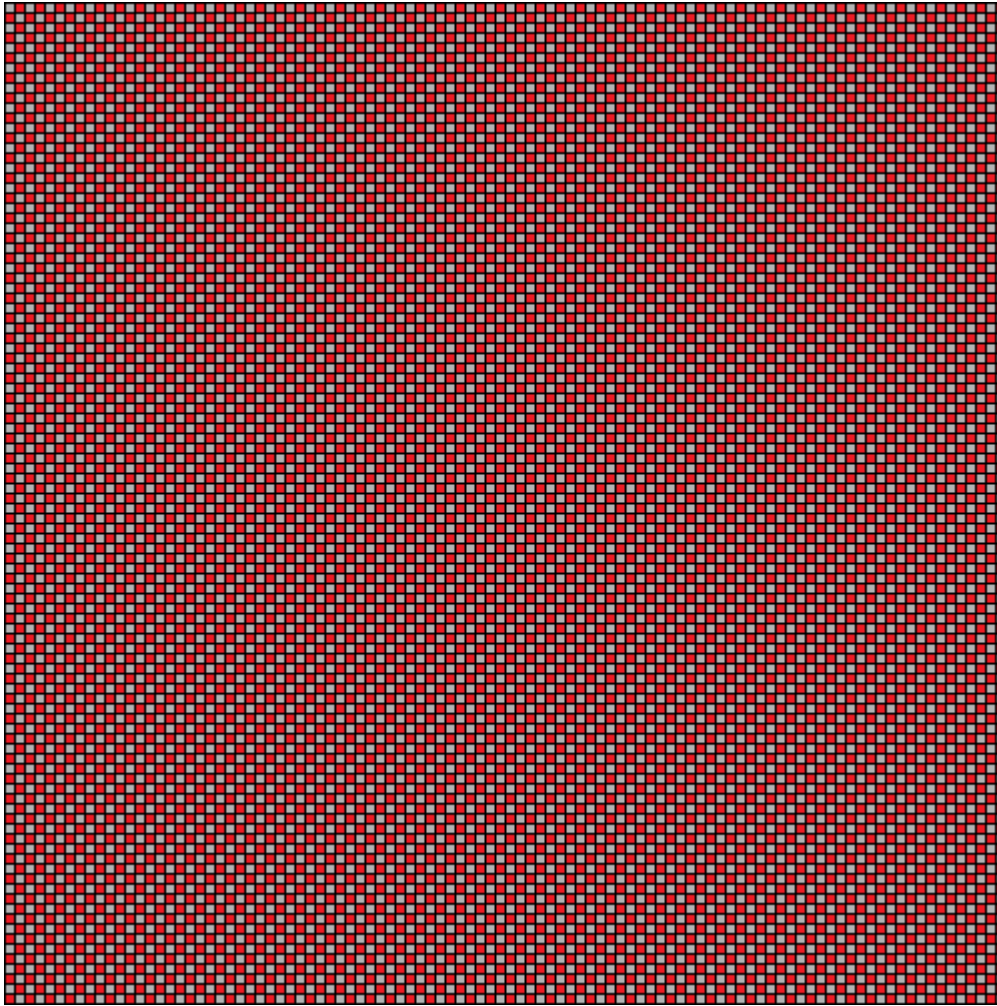
%%%Constantes
eps=8.87e-12;
mol=6.02e23;
faraday=96500;
%%%

%%%Variáveis de entrada: colocar aqui os dados da simulação a ser realizada
%Distância entre as cargas nas placas M1, M2 e M3
dl=1e-9
dm=dl
dn=dl
%%%Constante dieletrica
dieletr=5
%Distância entre as placas
dp=1e-9
dq=dp
%Ordem das matrizes
N=100 %numero inteiro positivo

%Matriz
M2=[0 1];
M2=[M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2];
M2=[M2 M2 M2 M2 M2];
M2=M2';
X=[1 0];
X=[X X X X X X X X X X];
X=[X X X X X];
X=X';
M2=[M2 X];
M2=[M2 M2 M2 M2 M2];
M2=[M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2 M2];
M2=M2';
M2=2*faraday/mol*M2;

%%%Calculos
energia=calculo(M1, M2, M3, dl, dm, dn, dp, dq, eps, dieletr)
enpormol=mol*energia/(N*N)

```



■ Cargas 2+ ■ Cargas substituídas

Figura 47: Ilustração da superfície B com 50 % de substituição de cargas.

Anexo II

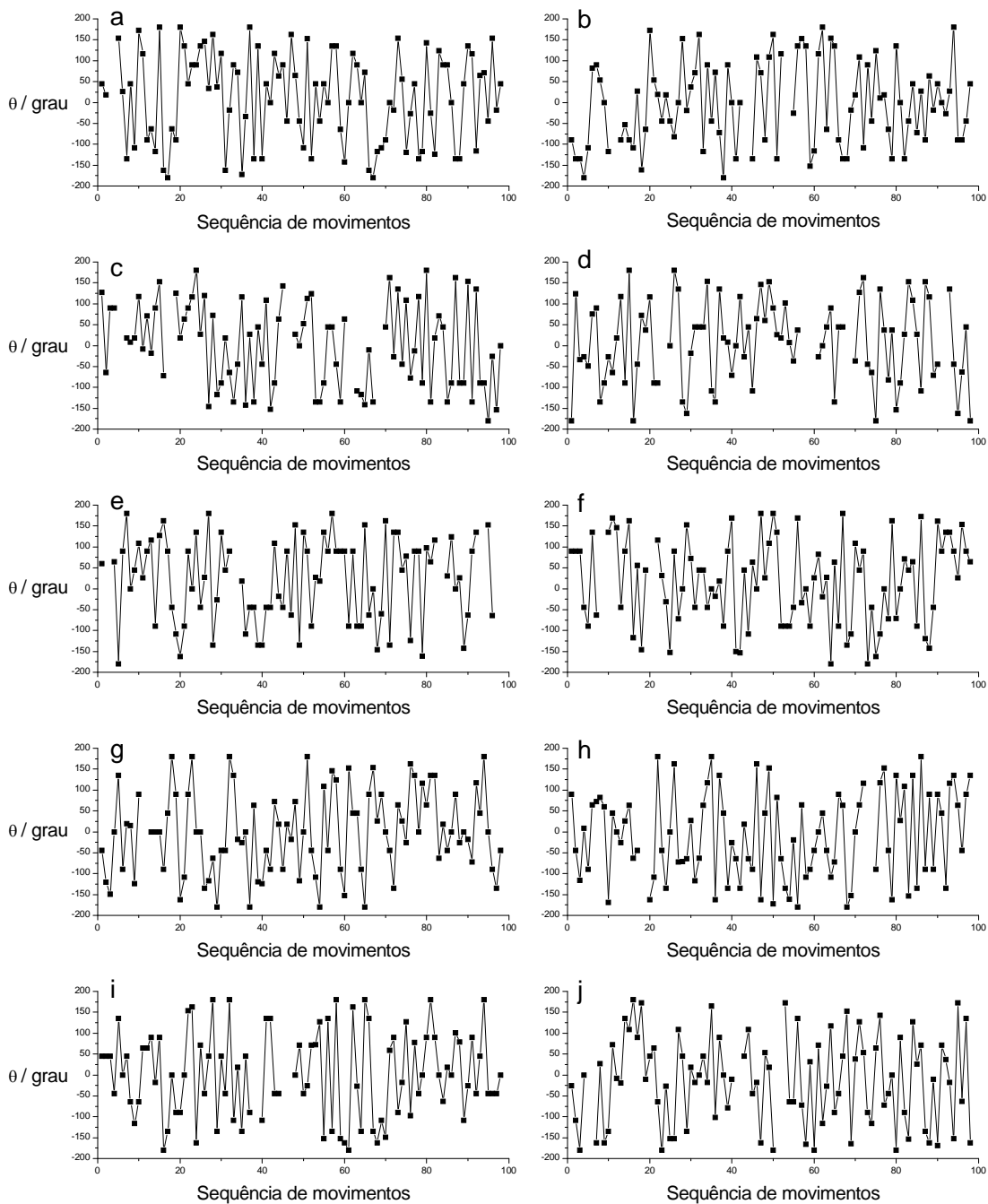


Figura 48: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica de dubletos da amostra A. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As discontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel.

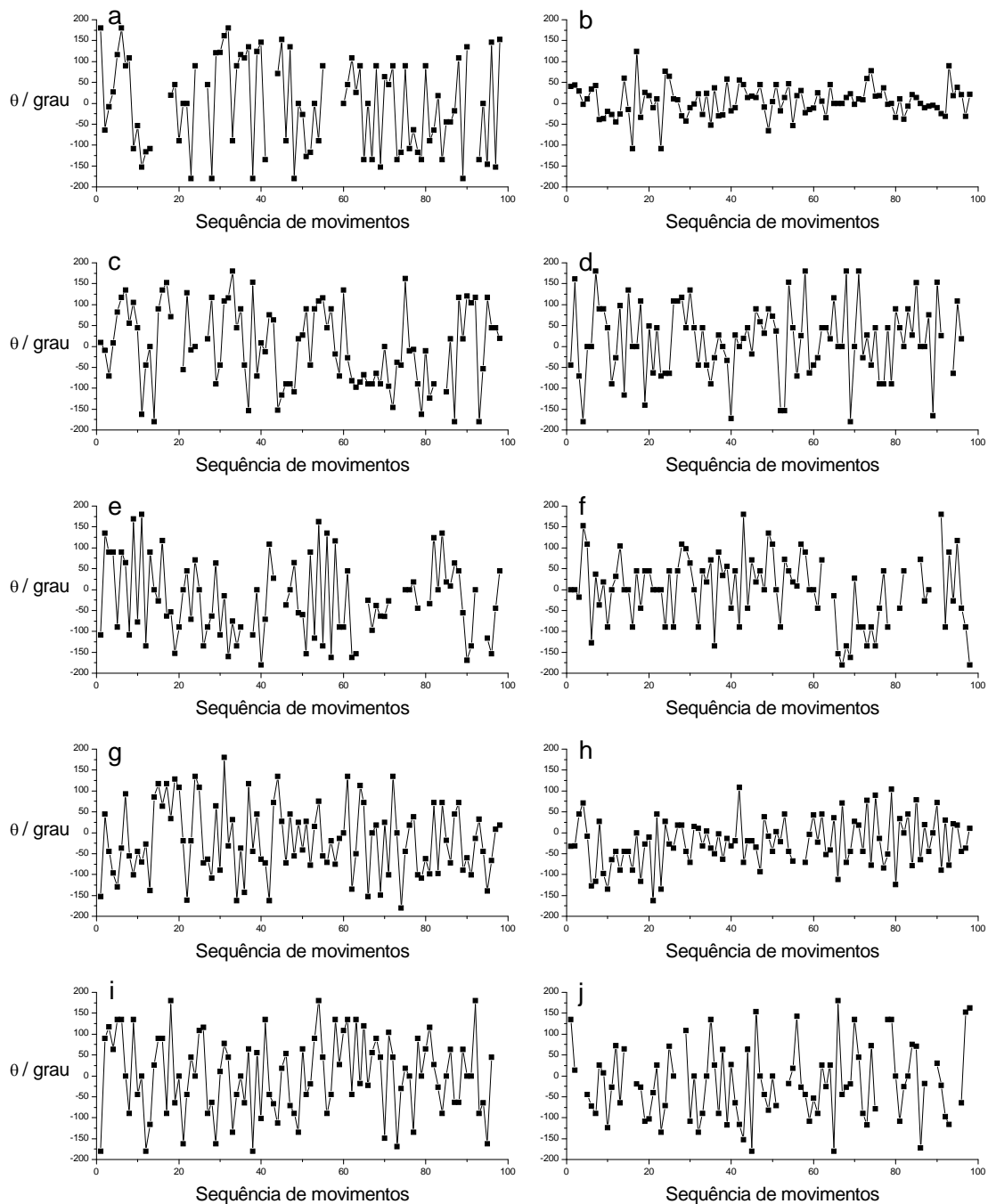


Figura 49: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica de dubletos da amostra B. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As descontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel.

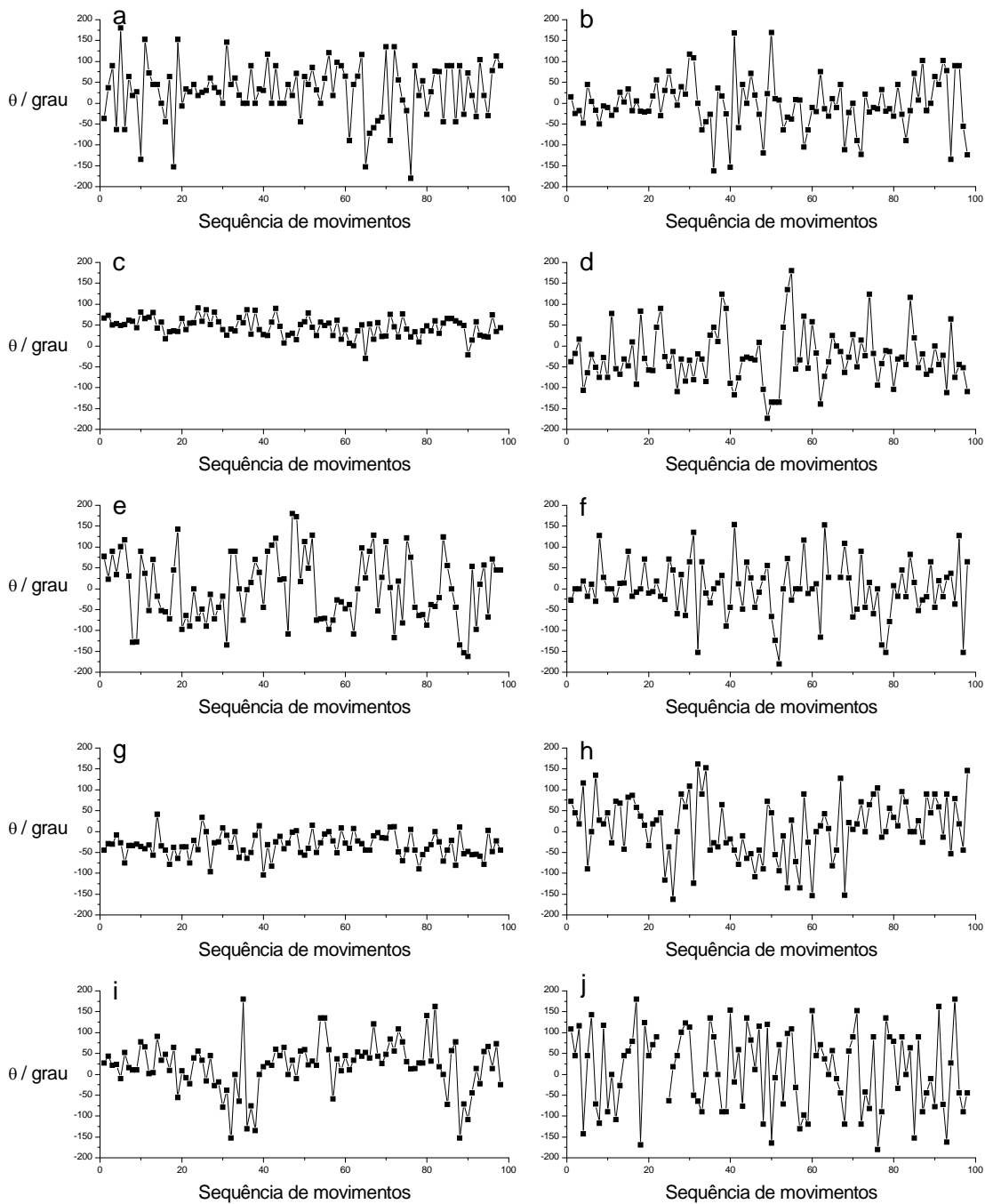


Figura 50: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica de dubletos da amostra C. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As descontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel.

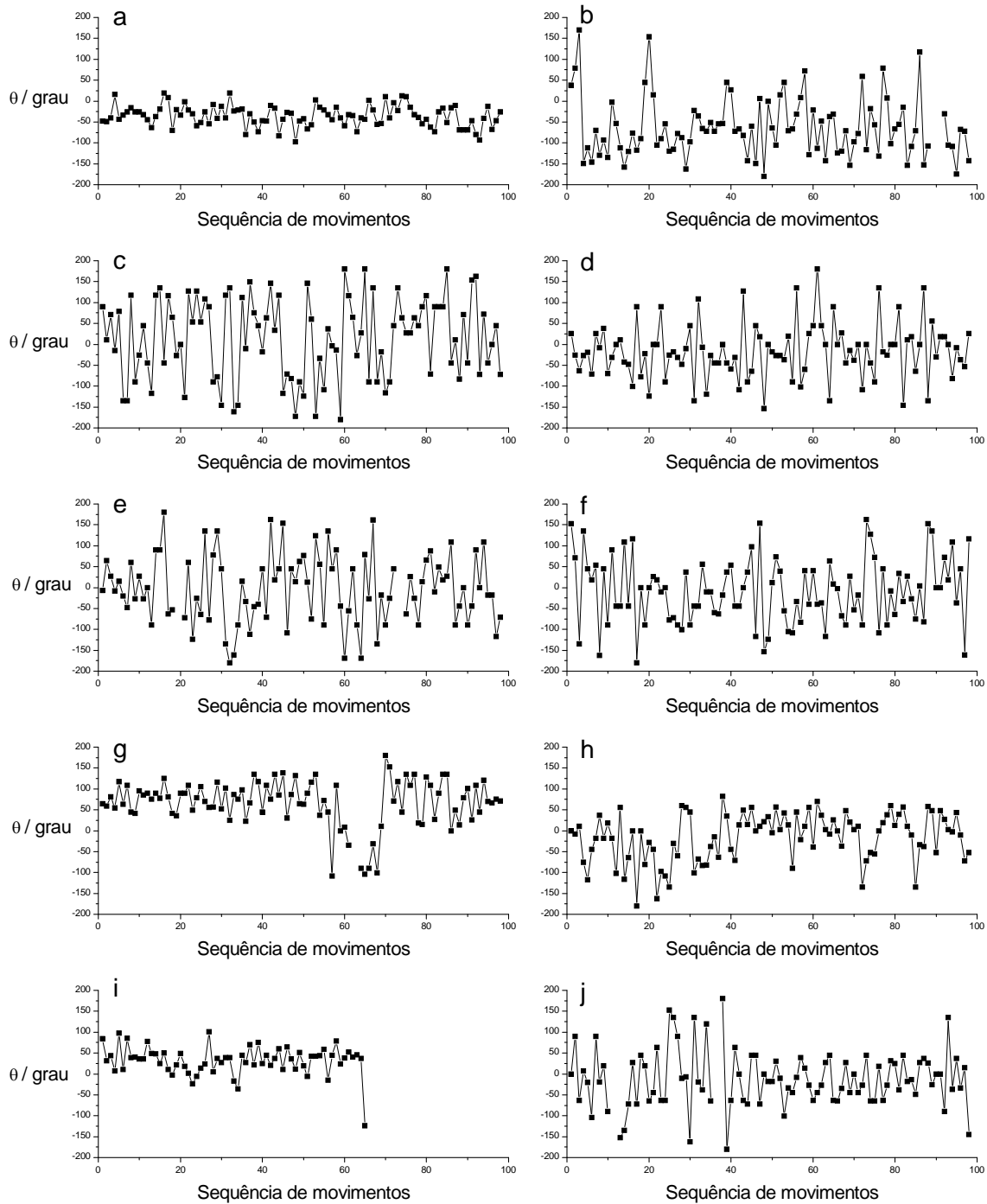


Figura 51: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica de dubletos da amostra D. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As discontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel.

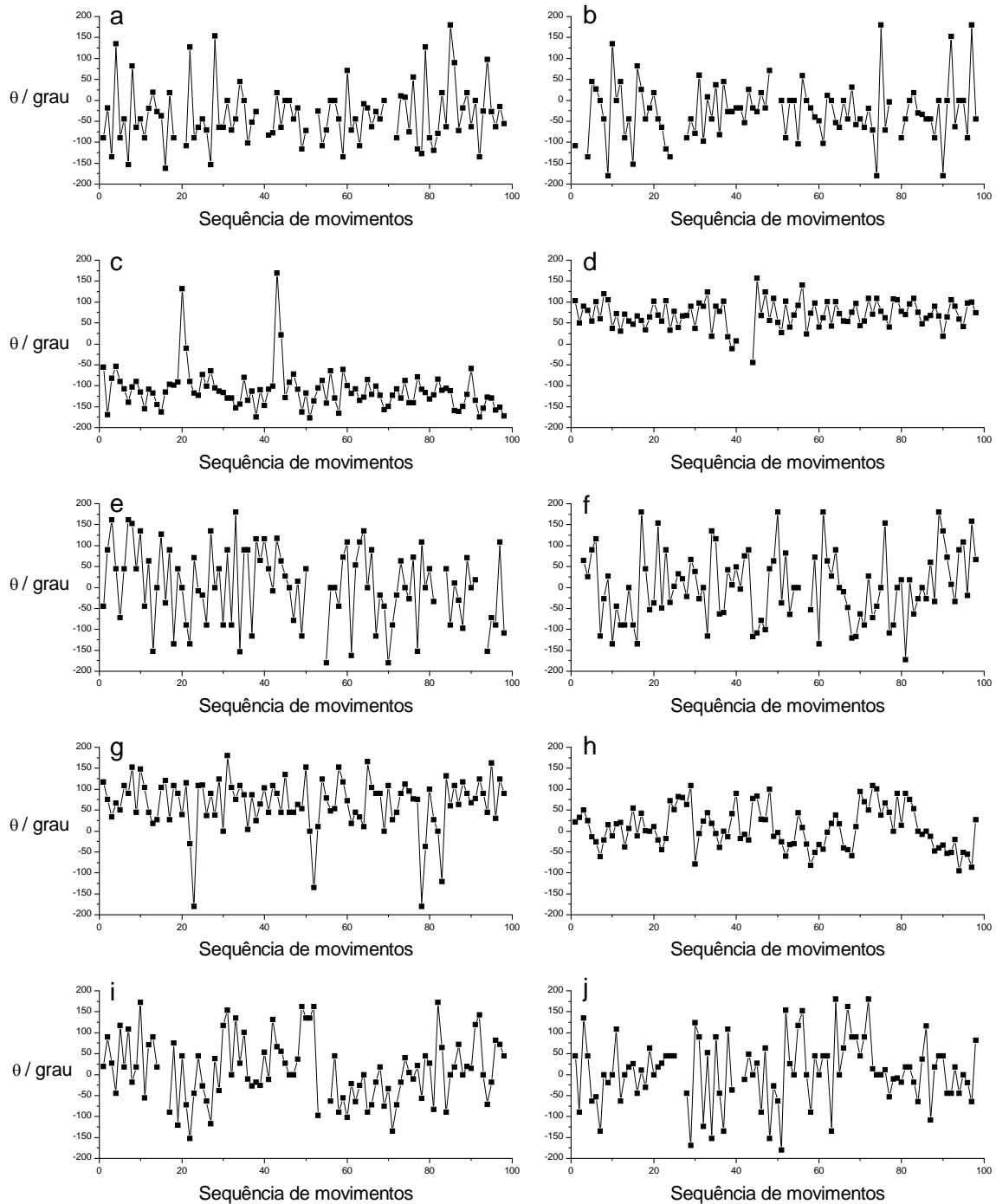


Figura 52: Gráfico mostrando a mudança de ângulos na trajetória das partículas de sílica de dubletos da amostra E. O eixo das ordenadas mostra o ângulo formado pelo vetor deslocamento da partícula com o seu vetor deslocamento do movimento seguinte. As discontinuidades em alguns gráficos se referem aos quadros nos quais a partícula de sílica permanece imóvel.

Referências Bibliográficas

1. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 2 ed., “Adhesion”, vol. 1, p.478-517 John Wiley & Sons, New York, 1985.
2. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces*, 2 ed., Academic Press, London, 1985.
3. Gandur, M. C. Tese de Doutorado, Comportamento dinâmico complexo em despelamento de fitas adesivas, Unicamp, Campinas, 2001.
4. Myers, D. *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications*, 2 ed., John Wiley & Sons, New York, 501p., 1999.
5. Lee, L. H. *Fundamentals of adhesion*, Plenum Press, New York, 1991. [apud] Gandur, M. C. Tese de Doutorado, Unicamp, p.11, 2001.
6. Derjaguin, B. V.; Landau, L. *Acta Phisicochim. URSS* **1941**, 14, 633. [apud] Hunter, R. W. *Foundations of colloid science*, Oxford Univ. Press, New York, 2nd ed. 673, 2001, 806p.
7. Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G. *Theory of stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948. [apud] Hunter, R. W. *Foundations of colloid science*, Oxford Univ. Press, New York, 2nd ed. 673, 2001, 806p.
8. Shaw, D. J. *Introdução à química de colóides e superfícies*, Editora da USP, São Paulo, 142p., 1992.
9. Luckham, P. F.; Rossi, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 82, 43-92.
10. Ray, S. S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Progr. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1539-1641.
11. Paul, D. R.; Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer* **2008**, 49(15), 3187-3204.
12. Kojima, Y; Usuki, A; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid, *J. Polym. Sci.* **1993**, 31, 1755-1758.
13. Varghese, S.; Gatos, K. G.; Apostolov A. A.; Karger-Kocsis, J. Morphology and mechanical properties of layered silicate reinforced natural and polyurethane rubber blends produced by latex compounding, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92(1), 543-551.
14. Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B.; Harris, R. J.; Manias, E.; Giannelis, E. P.; Wuthenow, M.; Hilton, D.; Phillips, S. H. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1866-1873.
15. Kojima, Y.; Fukumori, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T. Gas permeabilities in rubber clay hybrid, *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, 12, 889-890.
16. Giannelis, E. P. Polymer layered nanocomposites, *Adv. Mater.* **1996**, 8(1), 29-35.

17. Schmidt, D.; Shah D.; Giannelis, E. P.; *Curr. Op. Solid State & Mater. Sci.* **2002**, 6, 205-212.
18. Valadares, L. F.; Murakami, M. M.; Rippel, M. M.; Galembeck, F. Produção de nanocompósitos de termoplásticos e elastômeros com argilas intercaladas ou esfoliadas, a partir de látexes, PI0301193-3, INPI, **2003**.
19. Valadares, L. F. Dissertação de mestrado, Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex, Unicamp, Campinas, 2005.
20. Valadares L. F.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: Evidence for polymer-platelet adhesion, *Polymer* **2006**, 47, 672-678.
21. Ozin, G. A.; Arsenault, A. Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials, RCS publishing, **2005**, 594p.
22. Ozin, G. A.; Manners, I.; Fournier-Bidoz, S.; Arsenault, A., Dream nanomachines, *Adv. Mater*, **2005**, 17, 3011-3018.
23. Matsudaira, P. Cell motility powered by a third type of actin-base engine, an actin spring, *Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise*, **2005**.
24. Soong, R. K.; Bachand, F.; Neves, H. P.; Olkhovets, A. G.; Craighead, H. G.; Montemagno, C. D. Powering an inorganic nanodevice with a biomolecular motor, *Science* **2000**, 290, 1555-1558.
25. Ismagilov, R. F.; Schwartz, A.; Bowden, N.; Whitesides, G. M. Autonomous movement and self-assembly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 652-654.
26. Nicewarner-Peña, S. R.; Freeman, R. G.; Reiss, B. D.; He, L.; Peña, D. J.; Walton, I. D.; Cromer, R.; Keating, C. D.; Natan, M. J. Submicrometer metallic barcodes, *Science* **2001**, 294, 137-141.
27. Hulteen, J. C.; Martin, C. R. A general template-based method for the preparation of nanomaterials, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1075-1087.
28. Fournier-Bidoz, S.; Arsenault A. C.; Manners, I.; Ozin, G. A. Synthetic self-propelled nanomotors, *Chem. Comm.* **2005**, 441, 441-443.
29. Kovtyukhova, N. I. Toward understanding of the propulsion mechanism of rod-shaped nanoparticles that catalyze gas-generating reactions, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6049-6056.
30. Paxton, W. F.; Kistler, K. C.; Olmeda, C. C.; Sen, A.; St. Angelo, K. S.; Cao, Y.; Mallouk, T. E.; Lammert, P. E.; Crespi, V. H. Catalytic nanomotors: Autonomous movement of striped nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13424-13431.
31. Wang, Y.; Hernandez, R. M.; Bartlett, D. J.; Bingham, J. M.; Kline, T. R.; Sen, A.; Mallouk, T. E. Bipolar electrochemical mechanism for the propulsion of catalytic nanomotors in hydrogen peroxide solution, *Langmuir* **2006**, 22, 10451-10456.
32. Walter, F. P.; Sundararajan, S.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Chemical locomotion, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5420-5429.

33. Laocharoensuk, R.; Burdick, J.; Wang, L. Carbon-nanotube-induced acceleration of catalytic nanomotors, *ACS Nano* **2008**, 2, 1069-1075.
34. Rückner, G.; Kapral, R. Chemically powered nanodimers, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 150603.
35. Tao, Y. -G.; Kapral, R. Design of chemically-propelled nanodimers motors, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 164518.
36. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 2 ed., "Latices" vol. 8, p. 647-677. John Wiley & Sons, New York, 1985.
37. Rippel, M. M.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. Elemental mapping in natural rubber latex film by electron loss spectroscopy associated with transmission electron microscopy, *Anal. Chem.* **2002**, 74(11), 2541-2546.
38. Braga, M.; Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. Scanning electric potential microscopy imaging of polymer latex films: detection of supramolecular domains with nonuniform electrical characteristics, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105(15), 3005-3011.
39. Schumacher, H. C.; Alves, M.; Leite, C. A. P.; Santos, J. P.; Neto, E. T.; Murakami, M. M.; Galembeck, F.; do Amaral, M. Cationic latex formation by ionic modification, *J. Colloids Interface Sci.* **2007**, 305, 256-263.
40. Cardoso, A. H.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. Latex particle self-assembly and particle microchemical symmetry: PS/HEMA latex particles are intrinsic dipoles, *Langmuir* **1999**, 15, 4447-4453.
41. Teixeira-Neto, E.; Leite, C. A. P.; Cardoso, A. H.; Silva, M. C. V. M.; Braga, M.; Galembeck, F. Latex fractionation by sedimentation and colloidal crystallization: The case of poly(styrene-co-acrylamide), *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 231, 182-189.
42. Galembeck, F. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Interfacial behavior of latex dispersions and emulsion, Marcel Dekker, Inc., New York, p.2677-2690, 2002.
43. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres of colloidal size, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
44. Giesche, H. Synthesis of monodisperse silica powders. 1 Particle properties and reaction kinetics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1994**, 14, 189-203.
45. Giesche, H. Synthesis of monodisperse silica powders. 2. Controlled growth reaction and continuous production process, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1994**, 14, 204-214.
46. Hiratkuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química, *Química Nova*, **1995**, 18(2) 171-180.
47. Iler, R.K. *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 866p., 1979.
48. Green, D. L.; Jayasundara, S.; Lam, Y. -F.; Harris, M. T. Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles – NMR and SAXS investigation, *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, 315, 166–179.

49. Hardikar, V.V.; Matijević, E. Coating of nanosize silver particles with silica, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 221, 133-136.
50. Kobayashi, Y.; Katakami, H.; Mine, E.; Nagao, D.; Konno, M.; Liz-Marzan, L.M. Silica coating of silver nanoparticles using a modified Stöber method, *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, 283, 392-396.
51. Tissot, I.; Reymond, J.P.; Lefebvre, F.; Bourgeat-Lami, E. SiOHfunctionalized polystyrene latexes. A step toward the synthesis of hollow silica nanoparticles, *Chem. Mater.* **2002**, 14 1325-1331.
52. Peng, C. C.; Gopfert, A.; Drechsler, M.; Abetz, V. "Smart" silica-rubber nanocomposites in virtue of hydrogen bonding interaction, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16, 770- 782.
53. Kitaev, V.; Ozin, G. A. Self-Assembled Surface Patterns of Binary Colloidal Crystals, *Adv. Mater.* **2003**, 15(1), 75-78.
54. Wong, S.; Kitaev, V.; Ozin, G. A. Colloidal crystal films: advances in universality and perfection. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15589-15598.
55. Arsenault, A. C.; Clark, T. J.; von Freymann, G.; Cademartiri, L.; Sapienza, R.; Bertolotti, J.; Vekris, E.; Wong, S.; Kitaev, V.; Manners, I.; Wang, R. Z.; John, S.; Wiersma, D.; Ozin, G. A. From colour fingerprinting to the control of photoluminescence in elastic photonic crystals, *Nature Mater.* **2006**, 5, 179-184.
56. Santos P. S. Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras, Editora da USP, São Paulo, v.1-2, 802p., 1975.
57. Konta, J. Clay and man: Clay raw materials in the service of man, *Appl. Clay Sci.* **1995**, 10, 275-335.
58. Bergaya, F.; Lagaly, G. Surface modification of clay minerals, *Appl. Clay Sci.* **2001**, 19, 1-3.
59. Newman, A. C. D. Chemistry of clay and clay minerals, Longman Scientific & Technical, 480p., 1987.
60. Moore, D. M.; Reynolds, R. C. J. X-Ray diffraction and the identification and the analysis of clay minerals, Oxford University Press, 378p., 1997.
61. Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. Size dependence of Stöber silica nanoparticle microchemistry, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4747-4755.
62. Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; de Souza, E. F.; Galembeck, F. Size effects on the microchemistry and plasticity of Stober silica particles: A study using EFTEM, FESEM, and AFM-SEPM microscopies, *Langmuir* **2001**, 17, 189-194.
63. Costa, C. A. R.; Valadares, L. F.; Galembeck, F. Stöber silica particle size effect on the hardness and brittleness of silica monoliths, *Colloids and Surfaces A* **2007**, 302, 371-376.
64. Valadares, L. F.; Linares, E. M.; Bragança, F. C.; Galembeck, F. Electrostatic adhesion of nanosized particles: The cohesive role of water, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112(23), 8534-8544.

65. Hunter, R. W. Foundations of colloid science, 2 ed. Oxford Univ. Press, New York, 806p., 2001.
66. Rabinovich, Y. I.; Esayanur, M. S.; Moudgil, B. M. Capillary forces between two spheres with a fixed volume liquid bridge: Theory and experiment, *Langmuir* **2005**, 21, 10992-10997.
67. Kralchevsky, P. A.; Denkov, N. D. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles, *Curr. Op. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 383-401.
68. Keddie, J. L. Latex film formation, *Mater. Sci. Eng.* **1997**, 21, 101-170.
69. Bragança, F. C.; Valadares, L. F.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. Counter-ion effect on the morphological and mechanical properties of polymer-clay nanocomposites prepared in aqueous medium, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3334.
70. Okada, A.; Fukushima, Y.; Kawasumi, M.; Inagaki, S.; Usuki, A.; Sugiyama, S.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Composite material and process to obtain the same, US 4.739.007, **1988**.
71. Usuki, A.; Kawasumi, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam, *J. Mater. Res.* **1993**, 8(5), 1174-1178.
72. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.* **1993**, 8(5), 1179-1184.
73. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, **1993**, *J. Mater. Res.* 8(5), 1185-1189.
74. Derjaguin, B. V.; Krotova, N. A.; Smilga, V. P. Adhesion of solids, Consultants Bureau, New York, 457p., 1978.
75. McCarty, L.; Whitesides, G. M. Electrostatic charging due to separation of ions at interfaces: contact electrification of ionic electrets, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2188-2207.
76. Camara, C. G.; Escobar, J. V.; Hird, J. R.; Putterman, S. J. Correlation between nanosecond X-ray flashes and stick-slip friction in peeling tape, *Nature*, **2008**, 445(23), 1089-1091.
77. Derjaguin, B. V.; Krotova, N. A.; Karassev, V. V.; Kirillova, Y. M.; Aleinikova, I. N. Electrical phenomena accompanying the formation of new surface, and their role in adhesion and cohesion, *Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity*, **1957**. [apud] *Prog. Surf. Sci.* **1994**, 45, 95-104.
78. Schein, L. B. Recent progress and continuing puzzles in electrostatics, *Science* **2007**, 316(1572), 43-43.
79. Kjellander, R.; Marčelja S.; Quirk, J. P. Double-layer ion correlation forces restrict calcium clay swelling, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6489-6492.
80. Kékicheff, P.; Marčelja, S.; Pashley, R. M.; Quirk, J. P. A theoretical and

- experimental study of forces between charged mica surfaces in aqueous CaCl₂ solutions, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 4399-4407.
81. Kékicheff, P.; Marčelja, S.; Senden T. J.; Shubink, V. E. Charge reversal seen in electrical double layer interaction of surfaces immersed in 2:1 calcium electrolyte, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 6098-6113.
82. Israelachvili, J. N.; Wennerström, P. Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions, *Nature* **1996**, 379, 219-225.
83. Khan, M. O.; Petris, S.; Chan, D. Y. C. The influence of discrete surface charges on the force between charged surfaces, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122(10) 104705.
84. Moreira, A. G.; Netz, R. R. Binding of similarly charged plates with counterions only, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87(7), 078301.
85. Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J.; Schroeder, P. A. J. Dielectric properties of smectite clays, *Phys. Chem. Solids* **1996**, 57, 1897.
86. Bragança, F. C.; Galembeck, F.; Valadares, L. F. Nanocompósitos poliméricos, processo de preparo e uso dos mesmos, PI0802693-9, INPI, 2008.
87. Bragança, F. C. Tese de Doutorado, Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons em auto-adesão, Unicamp, Campinas, 2008.
88. Williams, D. B.; Carter, C. B. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science, Plenum, New York, 729p., 1996.
89. Valadares, L. F.; Bragança, F. C.; Silva, C. A.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. Low-energy-loss EFTEM imaging of thick particles and aggregates, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 309(1), 140-148.
90. Sasaki, R. M.; Galembeck, F.; Teschke, O. On surface plasmons in porous silicon: Measurements of the electron energy loss in etched silicon nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 206-208.
91. Schaffer, B.; Grogger, W.; Hofer, F. Width determination of SiO₂-films in Si-based devices using low-loss EFTEM: image contrast as a function of sample thickness, *Micron*, **2003**, 34, 1-7.
92. iTEM user's guide: EFTEM. Soft Imaging System GmbH, 2004.
93. Egerton, R. F. Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope, 2 ed., Plenum Press, New York, 1996.
94. Lu, Y.; Xiong, H.; Jiang, X.; Xia, Y.; Prentiss, M.; Whitesides, G. M. Asymmetric dimers can be formed by dewetting half shells of gold deposited on the surfaces of spherical oxide colloids, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12724-12725.
95. Ibasate, M.; Zou, Z.; Xia, Y. Arresting, fixing, and separating dimers composed of uniform silica colloidal spheres, *Adv. Func. Mater.* **2006**, 16, 1627-1632.
96. Yake, A. M.; Panella, R. A.; Snyder, C. E.; Velegol, D. Fabrication of colloidal doublets by a salting out-quenching-fusing technique, *Langmuir*, **2006**, 22, 9135-9141.

97. Decher, G.; Schlenoff G. B. Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials, Wiley-VCH, Weinheim, 524p. 2003.
98. Decher, G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science*, **1997**, 277, 1232-1237.
99. Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2132-2140.
100. Linares, E. M.; Leite, C. A. P.; Valadares, L. F.; Silva, C. A.; Rezende, C. A.; Galembeck, F. Molecular mapping by low-energy-loss EFTEM imaging, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 2317-2324.