

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

João Vitor Teixeira do Prado Vital

**VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS
A PARTIR DE MINERAIS ABUNDANTES**

Belo Horizonte
2025

João Vitor Teixeira do Prado Vital

VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS A PARTIR DE MINERAIS ABUNDANTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Bernardo Ruegger Almeida Neves

Coorientadora: Profa. Dra. Mariana de Castro Prado

Belo Horizonte

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

V836v Vital, João Vitor Teixeira do Prado.
Viabilidade da produção de nanomateriais a partir de minerais abundantes /
João Vitor Teixeira do Prado Vital. – 2025.
77 f. : il.

Orientador: Bernardo Ruegger Almeida Neves.
Coorientadora: Mariana de Castro Prado.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 70-77.

1. Minerais. 2. Turmalina. 3. Espodumênio. 4. Microscopia de varredura por sonda. 5. Nanomateriais. I. Título. II. Neves, Bernardo Ruegger Almeida. III. Prado, Mariana de Castro. IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 620.3 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada "**Viabilidade da Produção de Nanomateriais a partir de Minerais Abundantes**" de autoria de **JOÃO VITOR TEIXEIRA DO PRADO VITAL** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA, área de concentração Física**, em 07 de agosto de 2025.

Belo Horizonte, 07 de agosto de 2025.

Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Profa. Mariana de Castro Prado
Coorientadora do estudante
Departamento de Física/UFOP

Prof. Flávio Orlando Plentz Filho
Departamento de Física/UFMG

Profa. Elisângela Silva Pinto
IFMG - Campus Ouro Preto



Documento assinado eletronicamente por **Bernardo Ruegger Almeida Neves, Professor do Magistério Superior**, em 08/08/2025, às 16:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariana de Castro Prado, Usuário Externo**, em 08/08/2025, às 16:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elisângela Silva Pinto, Usuária Externa**, em 08/08/2025, às 17:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flavio Orlando Plentz Filho, Professor do Magistério Superior**, em 12/08/2025, às 09:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site
https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?



[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](#), informando o código verificador 4439744 e o código CRC **D017C556**.

Referência: Processo nº 23072.247861/2025-78

SEI nº 4439744

Agradecimentos

Aos meus pais, Helena e Silvio, por todo o amor e dedicação ao longo de toda a minha trajetória. Agradeço também à minha irmã, Verônica, por todo o carinho e apoio. Obrigado por jamais duvidarem da minha capacidade e me apoiarem em todas as minhas decisões, independente das circunstâncias.

Ao professor Bernardo pela orientação, suporte e confiança ao longo destes três anos e meio de iniciação científica e mestrado. Agradeço por todos os ensinamentos, discussões e conselhos.

À professora Mariana, que prontamente aceitou ser minha coorientadora, por se dedicar e contribuir tanto para este trabalho. Obrigado pelos inúmeros ensinamentos e discussões, e pela disponibilidade em todos os dias que fizemos medidas.

Ao professor Fernando, que, de tanto falar que eu seria físico, acabou me convencendo. Agradeço por me incentivar a seguir este caminho que hoje trilho com orgulho.

À professora Ana Paula por todas as discussões e ensinamentos. Obrigado por ser sempre solícita ao responder minhas dúvidas, e por fazer do laboratório um ambiente agradável e acolhedor com a sua presença.

Aos amigos que fiz no laboratório ainda na IC: Luana, Rayan e Maíra. Muito obrigado por todo o apoio e convivência no dia-a-dia de estudo e pesquisa, pelas inúmeras discussões e debates, brincadeiras e ensinamentos. Aos amigos que conheci já no mestrado: Franco, Rafael e Pietra, agradeço pela convivência, pelas trocas e todo o apoio. Obrigado a todos por tornarem o laboratório um lugar tão agradável de se estar.

Ao LCPNano por disponibilizar toda a sua estrutura. Em especial, agradeço à Ana Paula e Loudiana pelos ensinamentos e disponibilidade em ajudar.

À todos os professores e funcionários do departamento de Física, por contribuírem direta ou indiretamente em minha formação.

À UFMG pela estrutura. E às agências e instituições de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro.

Resumo

Neste trabalho utilizamos dois métodos de esfoliação em fase líquida (LPE), assistida por ultrassom e por agitação/cisalhamento, para a produção de nanomateriais a partir de três minerais: espodumena rosa, turmalina negra e titanita verde. As esfoliações feitas no misturador de alto cisalhamento apresentaram coloração escura, e medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) confirmaram que esta tonalidade se deve à contaminação por partículas de aço devido à degradação do misturador. Medidas de MEV, EDS, microscopia óptica e espectroscopia Raman foram utilizadas para a caracterização das estruturas *bulk* resultantes dos processos de esfoliação. A influência das propriedades mecânicas foi verificada no formato dos cristais pós esfoliação. As nanoestruturas obtidas por LPE foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM). A espodumena apresentou a maior densidade de deposição dos flocos no substrato, e a titanita a menor. Distribuições estatísticas foram obtidas, onde verificamos que os flocos de titanita apresentaram um aspecto mais tridimensional, enquanto a espodumena apresentou o aspecto mais bidimensional. Devido às propriedades de piroeletricidade e piezoeletricidade da turmalina negra, medidas de microscopia de força elétrica (EFM) em diferentes temperaturas foram realizadas para observar a influência da temperatura em suas propriedades elétricas. Medidas ao ar não apresentaram variações significativas no desvio de fase de EFM. Em medidas feitas em atmosfera inerte de gás N₂, verificamos variações com maior intensidade, e observamos, após o resfriamento, que o desvio de fase do substrato de silício retorna ao valor inicial, mas o dos flocos do mineral aumenta, indicando uma maior polarização. Variações semelhantes foram observadas em substrato de grafite. Medidas dos flocos de LPE de grafeno em substrato de silício foram feitas em atmosfera de N₂. As variações de fase apresentaram intensidade muito menor que os flocos de turmalina. Ao retornarmos à temperatura inicial, os flocos de grafeno apresentaram um comportamento oposto ao observado na turmalina.

Palavras-chave: Esfoliação em Fase Líquida (LPE), Minerais, Turmalina, Espodumena, Titanita, Microscopia de Varredura por Sonda (SPM).

Abstract

In this work, two liquid-phase exfoliation (LPE) methods, sonication and shear mixing, were used to produce nanomaterials from three minerals: pink spodumene, black tourmaline, and green titanite. The solutions produced in the shear mixer presented a dark coloration, and scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) measurements confirmed that this color was due to contamination by steel particles due to the mixer degradation. SEM, EDS, optical microscopy, and Raman spectroscopy measurements were used to characterize the bulk structures resulting from the exfoliation processes. The influence of mechanical properties was verified on the post-exfoliation crystal shapes. The nanostructures obtained by LPE were characterized by atomic force microscopy (AFM). Spodumene presented the highest density of flake deposition on the substrate, and titanite the lowest. Statistical distributions were obtained, showing that titanite flakes had a more three-dimensional appearance, while spodumene had a more two-dimensional aspect. Due to the pyroelectric and piezoelectric properties of black tourmaline, electrostatic force microscopy (EFM) measurements were performed at different temperatures to observe the influence of temperature on its electrical properties. Measurements in normal atmosphere did not show significant variations in the EFM phase shift. In measurements performed in an inert N₂ gas atmosphere, we observed more intense variations, and after the cooling phase, we observed that the phase shift of the silicon substrate returned to its initial value, but the shift of the mineral flakes increased, indicating greater polarization. Similar variations were observed on a graphite substrate. Measurements of graphene LPE flakes on a silicon substrate were performed in an N₂ atmosphere. The phase variations were much less intense than those of the tourmaline flakes. Upon returning to the initial temperature, the graphene flakes exhibited an opposite behavior compared to the tourmaline.

Keywords: Liquid Phase Exfoliation (LPE), Minerals, Tourmaline, Spodumene, Titanite, Scanning Probe Microscopy (SPM).

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	MINERAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	13
2.1	Turmalina Negra	13
2.2	Espodumena Rosa	15
2.3	Titanita Verde	16
2.4	Esfoliação em Fase Líquida (LPE)	17
2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	19
2.6	Espectroscopia Raman	22
2.7	Microscopia de Varredura por Sonda	24
2.7.1	Microscopia de Força Atômica (AFM)	25
2.7.2	Microscopia de Força Elétrica (EFM)	29
3	METODOLOGIA	33
3.1	O Processo de Esfoliação	33
3.2	Medidas de Caracterização	35
3.3	Análise Estatística dos Flocos	36
3.3.1	Preparação das Amostras	37
3.3.2	Medidas de AFM	37
3.3.3	Distribuições Estatísticas	38
3.4	Medidas com Variação de Temperatura	39
4	RESULTADOS	42
4.1	As Soluções Esfoliadas	42
4.2	Caracterização em Bulk Esfoliado	43
4.2.1	Medidas de MEV e EDS	43
4.2.2	Caracterização Óptica	46
4.3	Medidas de AFM e Estatística dos Flocos	51
4.3.1	Distribuições Estatísticas	53
4.4	EFM com Variação de Temperatura	56
4.4.1	Turmalina, Grafeno e Talco	56
4.4.2	Ciclo 1: Turmalina Negra em Silício Dopado	59
4.4.3	Ciclo 2: Turmalina Negra em HOPG	62
4.4.4	Ciclo 3: Grafeno em Silício Dopado	65

5	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS	70

1 Introdução

Nas últimas décadas, o interesse em nanomateriais e suas aplicações nas mais diversas áreas da ciência e tecnologia tem apresentado um crescimento constante e acelerado [1, 2]. Entre os diversos materiais estudados, os que mais tem se destacado são os nanomateriais de carbono, como os nanotubos e o grafeno, e os chamados dicalcogenetos de metais de transição (TMDs - *Transition Metal Dichalcogenides*), devido às suas propriedades físicas, químicas, eletrônicas e ópticas, bem como suas diversas aplicações em áreas de grande interesse, como sensores, componentes eletrônicos, baterias e supercapacitores, além de suas potenciais aplicações em biotecnologia e medicina [2, 3].

Para materiais do tipo van der Waals, que são formados pelo empilhamento de camadas atômicas, como o grafeno e os TMDs, o método mais simples e eficiente para obter nanocristais de alta qualidade com poucas camadas é a esfoliação mecânica [1]. Neste processo, fitas adesivas são utilizadas para esfoliar repetidamente um cristal, que depois é transferido para um substrato adequado. Este método é utilizado quando se deseja obter flocos de baixa espessura com grande área lateral, formato especialmente indicado para o estudo das propriedades do material. Entretanto, do ponto de vista da aplicabilidade, tanto tecnológica, quanto industrial, este processo é muito limitado, visto que a quantidade de material produzido é muito baixa, o que resultou na necessidade de desenvolver métodos industrialmente escaláveis para a produção de nanomateriais [4, 5].

Uma das técnicas de esfoliação mais promissoras é a esfoliação em fase líquida (LPE - *Liquid Phase Exfoliation*). Neste método, a produção de nanomateriais é feita aplicando-se intensas forças de cisalhamento em cristais triturados suspensos em certos líquidos, como solventes, surfactantes ou polímeros [6]. Em relação à esfoliação mecânica e outros métodos, a esfoliação em fase líquida pode proporcionar alto rendimento, sendo uma técnica conveniente e econômica [7]. Por esta razão, cada vez mais pesquisadores ao redor do mundo adotam esta técnica, aplicando-a para diversos materiais, como grafeno, h-BN e diversos TMDs, como MoS₂, TaS₂ e WS₂ [4–13].

Embora a LPE seja utilizada majoritariamente na esfoliação de materiais de van der Waals, esta técnica pode ser utilizada em cristais fortemente ligados que não são formados pelo empilhamento de camadas, o que requer a quebra das ligações químicas que mantém o cristal unido, produzindo estruturas como nanoplaquetas [14]. Estes materiais não podem ser esfoliados via esfoliação mecânica, e, para vários minerais, o crescimento por rotas químicas pode ser muito complexo e economicamente inviável, o que torna a LPE o método mais adequado para obter nanomateriais a partir desta extensa classe de materiais. Três exemplos de minerais que não pertencem ao grupo dos materiais de van

der Waals são a espodumena rosa, a turmalina negra e a titanita verde. Esses minerais pertencem à diferentes subclasses do grupo dos silicatos, minerais ricos em silício que constituem a maior parte das rochas.

A extração de lítio para aplicações em aparelhos e componentes eletrônicos e no setor energético é a principal razão pelo interesse na espodumena, visto que este mineral apresenta uma elevada concentração deste elemento em sua composição [15–18]. Devido à sua capacidade de armazenar elementos radioativos, como urânio (U) e tório (Th), a titanita é um mineral muito utilizado para datação geológica e análise de processos tectônicos e metamorfismo [19,20]. Embora apresente titânio em sua composição, a titanita não é um mineral comumente utilizado como fonte deste elemento.

O interesse na turmalina se deve às suas propriedades eletromecânicas, visto que este mineral é piezoelétrico e piroelétrico. Em razão destas características, esse material apresenta uma série de propriedades de interesse, como a emissão de radiação infravermelha, adsorção de íons, liberação de íons negativos do ar e influência na atividade biológica [21]. Diversos trabalhos investigaram a associação de micro e nanopartículas de turmalina em filmes e compósitos diferentes, obtendo melhorias nas propriedades mecânicas e elétricas, aumento da atividade fotocatalítica, e melhoria da ação antibacteriana para possível aplicação no tratamento de água [21–27]. Outros estudos mostraram que compósitos de óxido de grafeno e turmalina apresentaram melhorias na propriedades de liberação de íons negativos e absorção de impurezas do ar da turmalina [28–30].

Neste trabalho, dois métodos de esfoliação em fase líquida, sonicação e cisalhamento, foram utilizados para produzir nanomateriais a partir dos três minerais citados anteriormente. Após os processos de esfoliação, utilizamos as técnicas de MEV, EDS, microscopia óptica e espectroscopia Raman para a caracterização das maiores estruturas resultantes dos processos de esfoliação. Medidas de AFM das nanoestruturas obtidas por LPE foram feitas em amostras de todos os minerais esfoliados, e foram utilizadas para a obtenção de suas distribuições estatísticas de tamanho e forma. Em razão das propriedades da turmalina, medidas de EFM em diferentes temperaturas foram realizadas para observar a influência da temperatura nas propriedades elétricas deste material.

Uma breve descrição da estrutura cristalina dos minerais encontra-se no Capítulo 2 desta dissertação, junto às descrições teóricas dos métodos de esfoliação e técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos materiais. O Capítulo 3 apresenta toda a metodologia utilizada neste estudo, começando pelas etapas do processo de esfoliação, seguido das medidas de caracterização em *bulk* esfoliado, análise estatística dos flocos e medidas com variação de temperatura. Os resultados estão apresentados no Capítulo 4, seguindo a mesma ordem do capítulo anterior. Por fim, no Capítulo 5 estão resumidos todos os procedimentos e resultados obtidos, concluindo o presente trabalho.

2 Minerais e Técnicas Experimentais

Neste capítulo apresentaremos um breve resumo dos minerais estudados neste trabalho: turmalina negra, espodumena rosa e titanita verde. Em seguida, serão discutidas as técnicas utilizadas para a produção dos nanomateriais e a caracterização e estudo dos mesmos.

2.1 Turmalina Negra

A turmalina negra, também chamada de *schorl*, é a variante mais comum e abundante dentre o grupo das turmalinas. Ela é um mineral complexo da classe dos borossilicatos. A turmalina apresenta sistema cristalino trigonal e sua fórmula química é $\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$. Dependendo das condições de formação do mineral, a turmalina pode conter outros elementos, como magnésio, lítio, potássio e cálcio, em proporções variáveis. A Figura 1 apresenta a estrutura cristalina da turmalina negra.

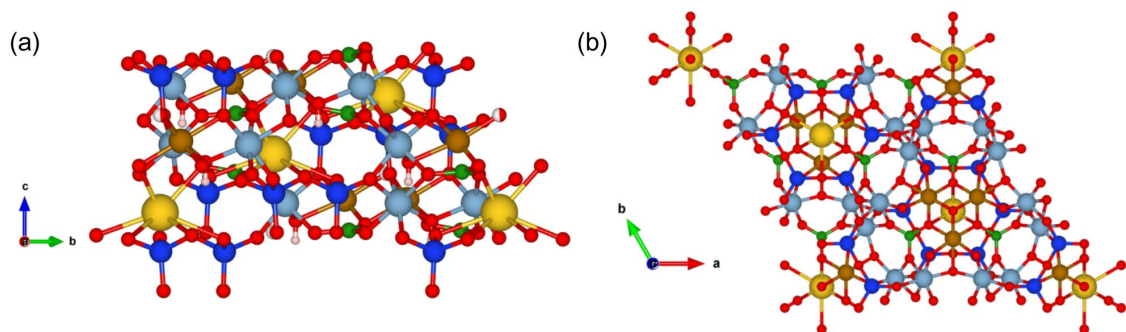


Figura 1 – Estrutura cristalina da turmalina negra. Os elementos e suas respectivas cores são: oxigênio (vermelho), ferro (marrom), silício (azul escuro), boro (verde), sódio (amarelo), alumínio (azul claro) e hidrogênio (rosa claro). Imagens feitas no software VESTA.

Os cristais de turmalina negra apresentam formato alongado, com a presença de estriações longitudinais. Sua coloração escura deve-se à presença de ferro em sua composição. A turmalina negra possui uma dureza de 7,0 a 7,5 na escala de Mohs, o que a torna relativamente resistente, mas não é considerada uma pedra preciosa de alta durabilidade. Em relação à sua tenacidade, a turmalina negra pode se quebrar com facilidade quando sujeita a uma força razoável, sendo considerada um mineral frágil, mas não se partirá em planos regulares, uma vez que este material não apresenta direções preferenciais de clivagem.

Em seus trabalhos, Pierre e Jacques Curie verificaram que, quando a temperatura era alterada ou pressão era aplicada a um cristal de turmalina, uma diferença de potencial elétrico era gerada na superfície do cristal [31,32]. Desde então, uma série de trabalhos foram feitos investigando não apenas a origem destas propriedades, mas também aplicações em diversas áreas da ciência de materiais.

A piroeletricidade ocorre quando um material apresenta uma carga elétrica em resposta a variações de temperatura. A turmalina é piroelétrica porque sua estrutura cristalina é polar, isto é, as cargas elétricas dentro do cristal estão distribuídas de maneira não uniforme. Quando a temperatura do cristal muda, as cargas se redistribuem, gerando um dipolo elétrico e, assim, um campo elétrico. A turmalina é um dos poucos cristais que exhibe esse fenômeno de maneira natural. A Figura 2 apresenta um diagrama do funcionamento do efeito piroelétrico. Já piezoeletricidade ocorre quando um material gera uma carga elétrica em resposta a uma deformação mecânica (como compressão ou tração). Na turmalina, a piezoeletricidade resulta da mesma estrutura cristalina assimétrica. Quando o cristal de turmalina é comprimido ou deformado, essa deformação causa um deslocamento nas cargas elétricas internas, gerando um campo elétrico.

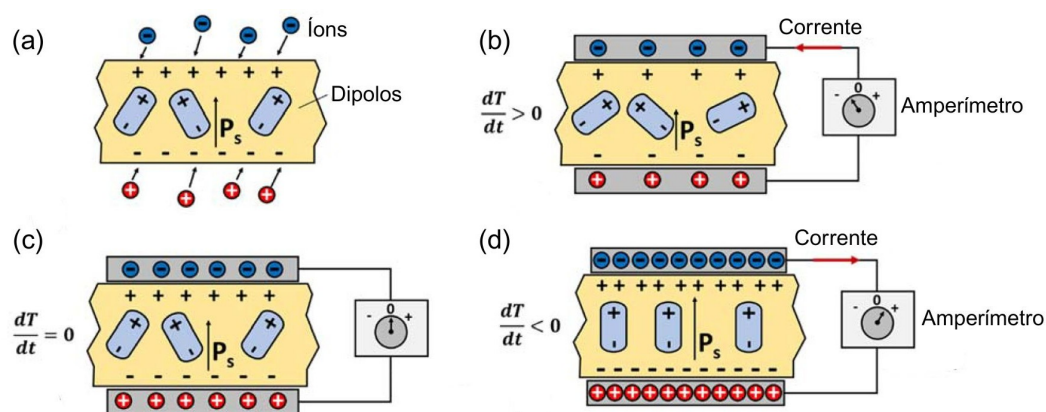


Figura 2 – Diagrama representativo do efeito piroelétrico. (a) Dipolos elétricos internos do cristal geram uma polarização espontânea. (b-d) Material piroelétrico entre dois eletrodos de um capacitor. (b) O aumento da temperatura gera uma redução da polarização, havendo uma redução das cargas nas placas do capacitor. (c) Como a temperatura é constante, as cargas induzidas nas placas do capacitor geram um campo elétrico contrário ao campo gerado pela polarização espontânea, de modo que não há corrente. (d) A diminuição da temperatura aumenta a polarização espontânea, causando uma migração de cargas para as placas. Adaptada das referências [33,34]

De acordo com Jin *et al.* [35] a polarização espontânea e permanente da turmalina é determinada pela polaridade dos átomos de oxigênio ao longo dos tetraedros SiO_4 , e pela distorção da rede octaédrica dentro do cristal. O deslocamento dos dipolos elétricos internos pela variação de temperatura resulta no acúmulo de cargas elétricas opostas nas extremidades do eixo do cristal, gerando um campo elétrico ao longo deste eixo.

Zhou *et al.* [36] verificaram que a variação do coeficiente piezoelétrico da turmalina com a temperatura é originada das mudanças no momento de dipolo elétrico intrínseco dos poliedros ao longo do eixo (001), e que as deformações dos tetraedros SiO_4 e dos poliedros BO_3 ao longo deste eixo dominam a mudança do momento de dipolo elétrico intrínseco total na célula unitária da turmalina.

2.2 Espodumena Rosa

A espodumena rosa, também chamada de kunzita, é uma variante de espodumena, silicatos ricos em alumínio e lítio que pertencem ao grupo dos piroxênios, sua fórmula química é $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Este mineral apresenta três fases: alfa, beta e gama. A fase alfa é a mais comum e estável, apresentando estrutura cristalina monoclinica $C2$ e $P2_1$ [37]. Foi observado, em medidas de espectroscopia Raman, que, aumentando-se a pressão para 3,2 GPa, pode ser induzida uma transição de fase da estrutura $C2$ para $P2_1$ [38]. Na escala de Mohs, a dureza da espodumena alfa varia entre 6,5 e 7,0, o que a torna relativamente dura, mas suscetível a fraturas, visto que este mineral apresenta clivagem perfeita na direção (110). A Figura 3 apresenta a célula unitária da espodumena em diferentes planos cristalinos.

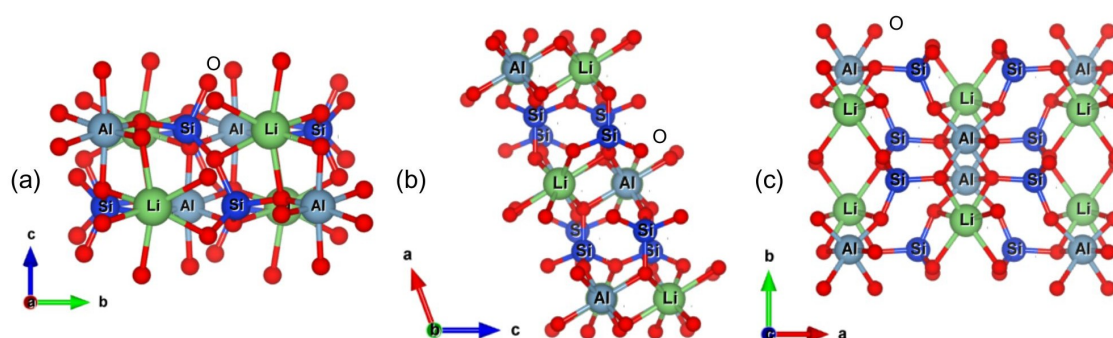


Figura 3 – Célula unitária da espodumena. Visão dos planos (a) (011), (b) (101) e (c) (110). Imagens feitas no software VESTA.

A fase beta é tetragonal, e pode ser obtida ao aquecer um cristal de alfa-espodumena a uma temperatura entre 900 e 1100 °C [39]. A beta-espodumena não é estável à temperatura ambiente, convertendo-se em alfa quando resfriada a temperaturas abaixo de 900°C. A gama-espodumena não ocorre em condições naturais, uma vez que ela é formada quando a espodumena beta sofre uma transformação em condições extremas de calor. Lishi *et al.* [40] estudaram as estruturas eletrônicas e as propriedades ópticas da alfa-espodumena $C2$ e $P2_1$ por meio de cálculos de primeiros princípios. Ambas as fases apresentam gap direto, sendo a largura do gap igual a 5,537 eV para a espodumena $C2$ e 6,335 eV para a $P2_1$. Ademais, ambos apresentaram anisotropia óptica.

O grande interesse na espodumena se deve ao seu custo relativamente baixo e a alta

concentração de lítio em sua composição [41], sendo este elemento extremamente crucial para diversas aplicações tecnológicas e industriais, principalmente para a produção de baterias de íon de lítio, utilizadas em veículos elétricos, dispositivos eletrônicos e sistemas de armazenamento de energia. Por esta razão, diversos métodos de extração de lítio são utilizados. Devido à dificuldade de se extrair lítio da fase alfa-espodumena, o processo de calcinação é amplamente utilizado para a obtenção da fase beta, e até mesmo gama, que posteriormente são decompostas com ácidos. Embora este método seja o mais utilizado, fatores como o alto consumo de energia e a poluição devido aos resíduos do processo tornam necessário o desenvolvimento de novas formas de extração de lítio. [15,16].

2.3 Titanita Verde

A titanita é um mineral da classe dos nesossilicatos, podendo ser encontrada em diversas formações geológicas, especialmente em rochas ígneas e metamórficas [19]. A titanita natural cristaliza-se no sistema monoclinico com simetria $P2_1/a$, também podendo apresentar estrutura $A2/a$ [19, 42]. Sua fórmula química é $CaTiSiO_5$, e sua estrutura é composta por tetraedros de SiO_4 , octaedros de TiO_6 e poliedros CaO_7 . A Figura 4 apresenta a estrutura cristalina de uma célula unitária de titanita em diferentes planos. A titanita possui uma dureza de 5,0 a 5,5 na escala de Mohs, bem abaixo dos outros minerais já discutidos, e apresenta clivagem boa na direção (110). Entretanto, a titanita tende a apresentar fraturas irregulares, não se fragmentando facilmente em cristais com superfícies planas.

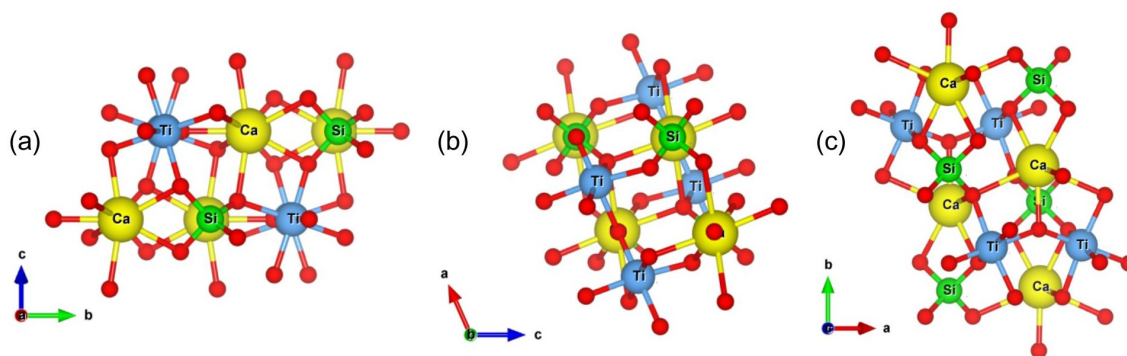


Figura 4 – Estrutura cristalina da titanita. Visão dos planos (a) (011), (b) (101) e (c) (110). Imagens feitas no software VESTA.

2.4 Esfoliação em Fase Líquida (LPE)

A esfoliação em fase líquida (LPE - *Liquid Phase Exfoliation*) refere-se a um conjunto de técnicas de processamento de materiais cujo mecanismo central envolve a separação de camadas atômicas de um material sólido imerso em um meio líquido devido à aplicação de forças para superar as interações/ligações que formam o material original, resultando em flocos finos ou nanopartículas [6]. A função do líquido é servir como meio para dispersão do material exfoliado e como estabilizador, de modo a evitar a re-agregação das camadas após a esfoliação. Fatores como a escolha do solvente e as condições experimentais, como a temperatura, o tempo de esfoliação e a intensidade das forças aplicadas, são determinantes para o sucesso do processo [43].

Diversos métodos para realizar a esfoliação em fase líquida são utilizados, cuja escolha irá depender do material e do resultado desejado. As duas técnicas mais comuns, e utilizadas neste trabalho, são a esfoliação por ultrassom, ou sonicação, e a esfoliação por cisalhamento. A esfoliação por ultrassom usa ondas mecânicas de alta intensidade para gerar ondas de pressão que criam bolhas de cavitação no líquido. Ao implodirem, estas bolhas provocam forças de cisalhamento que quebram as interações entre as camadas do material [44–46]. Este método pode ser realizado de duas formas: em banho ultrassônico, onde a solução contendo o material triturado e o solvente escolhido são imersos em um banho ultrassônico, que irá fornecer a energia necessária para a esfoliação do material; e em um ultrassom de ponta, que possui uma ponta metálica que, após imersa na solução, vibra produzindo ondas mecânicas que provocarão forças de cisalhamento no material a ser exfoliado. A Figura 5 apresenta um desenho esquemático dos processos de esfoliação em fase líquida com ultrassom de ponta e em banho ultrassônico.

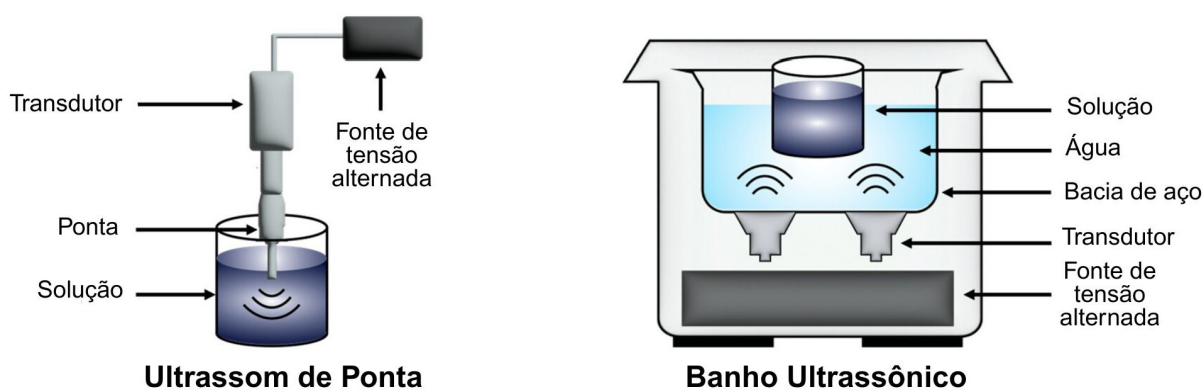


Figura 5 – Esquema dos processos de esfoliação em fase líquida com ultrassom de ponta e em banho ultrassônico. Adaptado de [43].

Na esfoliação por cisalhamento, utiliza-se equipamentos capazes de aplicar forças de cisalhamento intensas e constantes a um material sólido disperso em um líquido para promover a separação das camadas, como misturadores, agitadores e moinhos de esferas. A medida que o fluido se move rapidamente, ocorre a criação de um gradiente de velocidade

no líquido em que o material está disperso, gerando forças de cisalhamento que exercem tensões nos grãos do material, causando a quebra e separação dos mesmos. Em relação à esfoliação por ultrassom, este método possui maior potencial de escalabilidade, isto é, a capacidade de produzir maior quantidade de material em menor tempo, o que a torna atraente para aplicações industriais e comerciais. A Figura 6 apresenta um modelo esquemático de esfoliação por cisalhamento em um misturador.

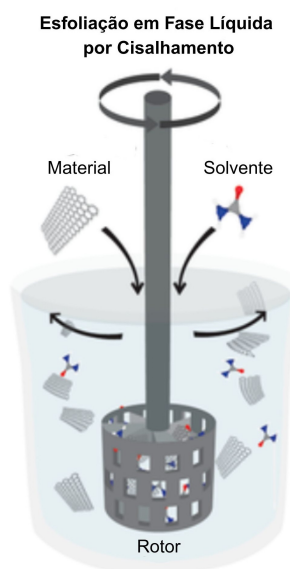


Figura 6 – Esfoliação por cisalhamento em misturador de alta velocidade. Adaptado de [47].

Etapas adicionais são utilizadas em ambos os processos descritos para a obtenção do melhor resultado da esfoliação. Uma vez que a solução esfoliada apresenta grãos/flocos de todos os tamanhos, é extremamente necessário o emprego da centrifugação como um passo obrigatório, visto que o controle da velocidade e do tempo de centrifugação nesta etapa permite a separação dos flocos por tamanho e a obtenção de uma distribuição mais uniforme das partículas esfoliadas no líquido, descartando aquelas cujas dimensões não são interessantes para a finalidade desejada no processo de coleta do sobrenadante, comumente realizado com uma pipeta. Um resumo geral dos processos de esfoliação em fase líquida discutidos pode ser visualizado na Figura 7.



Figura 7 – Esquema do processo de esfoliação em fase líquida por sonicação e cisalhamento. Adaptado de [43].

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons para varrer a superfície de uma amostra dentro de uma câmara de vácuo, gerando imagens com alta profundidade de campo a partir da interação do feixe com os átomos da amostra. Esta técnica nos permite analisar aspectos morfológicos e estruturais de diversos materiais, além de obter informações a respeito da composição química dos mesmos quando há o acoplamento de um espectrômetro de raio-X por energia dispersiva (EDS - *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) ao microscópio de varredura. Um desenho esquemático dos componentes principais de um microscópio eletrônico de varredura está apresentado na Figura 8. O funcionamento geral de um MEV consiste nos seguintes processos: os elétrons do feixe que saem do canhão de elétrons são focalizados e conduzidos em direção à amostra através das lentes eletrônicas, e os elétrons e raios-x resultantes da interação do feixe com a amostra serão captados por detectores que enviam sinais ao sistema de geração de imagens.

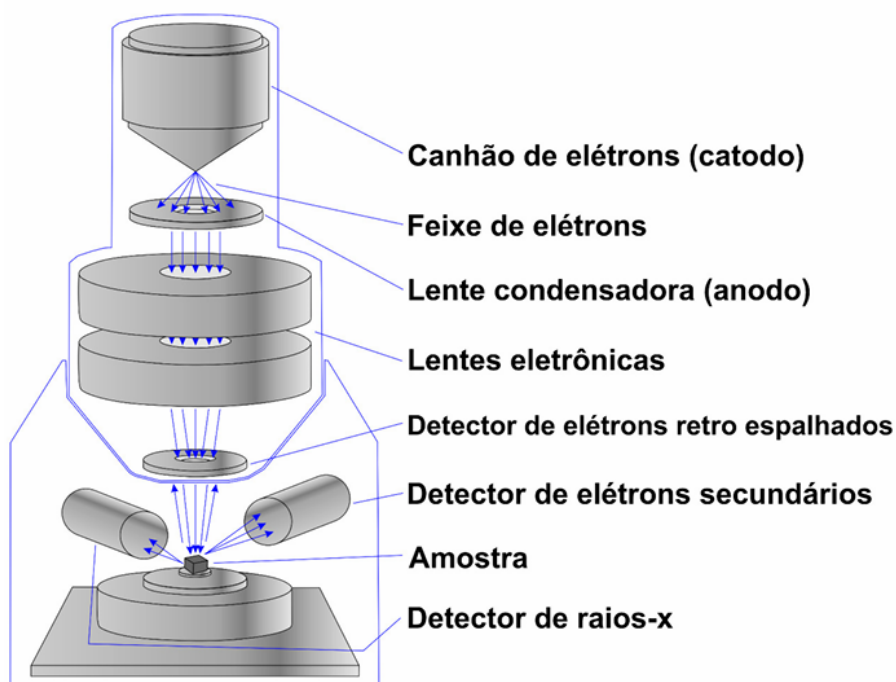


Figura 8 – Componentes principais de um microscópio eletrônico de varredura [48].

O canhão de elétrons pode funcionar a partir de dois tipos de emissão, termoiônica e de campo [49]. Na emissão termoiônica, a fonte de elétrons é um filamento ou um cristal, que serão aquecidos pela passagem de uma corrente elétrica, provocando a excitação dos átomos e a liberação de elétrons. A fonte mais comum em equipamentos com emissão termoiônica é um filamento de tungstênio (W), que possui uma vida útil de 60 a 100 horas, em média. A tensão de aceleração dos elétrons varia entre 1 e 50 keV. Para equipamentos

com emissão de campo, forças eletrostáticas intensas são responsáveis por arrancar os elétrons de um filamento de tungstênio e óxido de zircônio constantemente ativado sob ultra alto vácuo durante toda a sua vida útil, que pode chegar a 5 anos, já que neste tipo de emissão não há o aquecimento do filamento.

As lentes eletromagnéticas são compostas por bobinas de cobre revestidas de ferro doce. O campo eletromagnético criado no interior do solenoide é simétrico em torno do eixo, o que permite o fluxo dos elétrons em direção à amostra. A função das lentes é desviar o feixe de elétrons e ajustar a magnificação da imagem gerada. Para tal, o feixe é condensado ao longo de sua trajetória, pois quanto menor o diâmetro do feixe, maior será a resolução atingida.

Diferentes tipos de sinais podem ser obtidos a partir das interações entre os elétrons do feixe e os átomos da amostra. A Figura 9 apresenta o volume de interação produzido pelo feixe de elétrons após a interação com amostra e os sinais obtidos e captados pelos detectores do equipamento. De modo geral, os sinais mais relevantes são os elétrons secundários (SE - *Secondary Electrons*), elétrons retroespalhados (BSE - *Backscattered Electrons*), e os raios-X, pois estes nos fornecem as informações mais importantes sobre a amostra.

Devido às interações inelásticas com elétrons da banda de condução ou de valência nos átomos da superfície da amostra, os elétrons secundários são aqueles ejetados da amostra devido à interação com o feixe de elétrons primários, possuindo energia inferior a 50 eV. Fornecem informações sobre os átomos localizados nos primeiros nanômetros a partir da superfície, e, por esta razão, são o principal sinal utilizado para a geração de imagens topográficas. Os elétrons retroespalhados são elétrons do feixe incidente que, ao interagirem com a amostra, sofreram espalhamento elástico, e também inelástico, e sua energia varia de 50 eV até a energia do elétron primário que o originou. Os BSE originados de colisões elásticas com a superfície da amostra são os mais energéticos e os menos interessantes, visto que não fornecerão informações sobre regiões mais profundas da amostra. Já os BSE originados das camadas mais profundas possuem energia mais baixas, visto que sofreram sucessivas colisões elásticas e inelásticas com os átomos mais profundos até escaparem da amostra. A importância desses elétrons menos energéticos se deve ao fato de que a intensidade do sinal depende do número atômico dos átomos do material, de modo que as variações da tonalidade da imagem gerada pela detecção dos BSE indica variações da composição química da amostra, com tons mais claros para elementos mais pesados, e tons mais escuros para elementos mais leves.

A interação inelástica do feixe de elétrons com a amostra produz dois tipos de raios-X, os contínuos (*Bremsstrahlung*) e os característicos. Os elétrons do feixe podem perder toda a sua energia em uma única colisão inelástica, de modo que um raio-X com a energia total do elétron é gerado, ou em várias interações, produzindo fótons de raios-X com

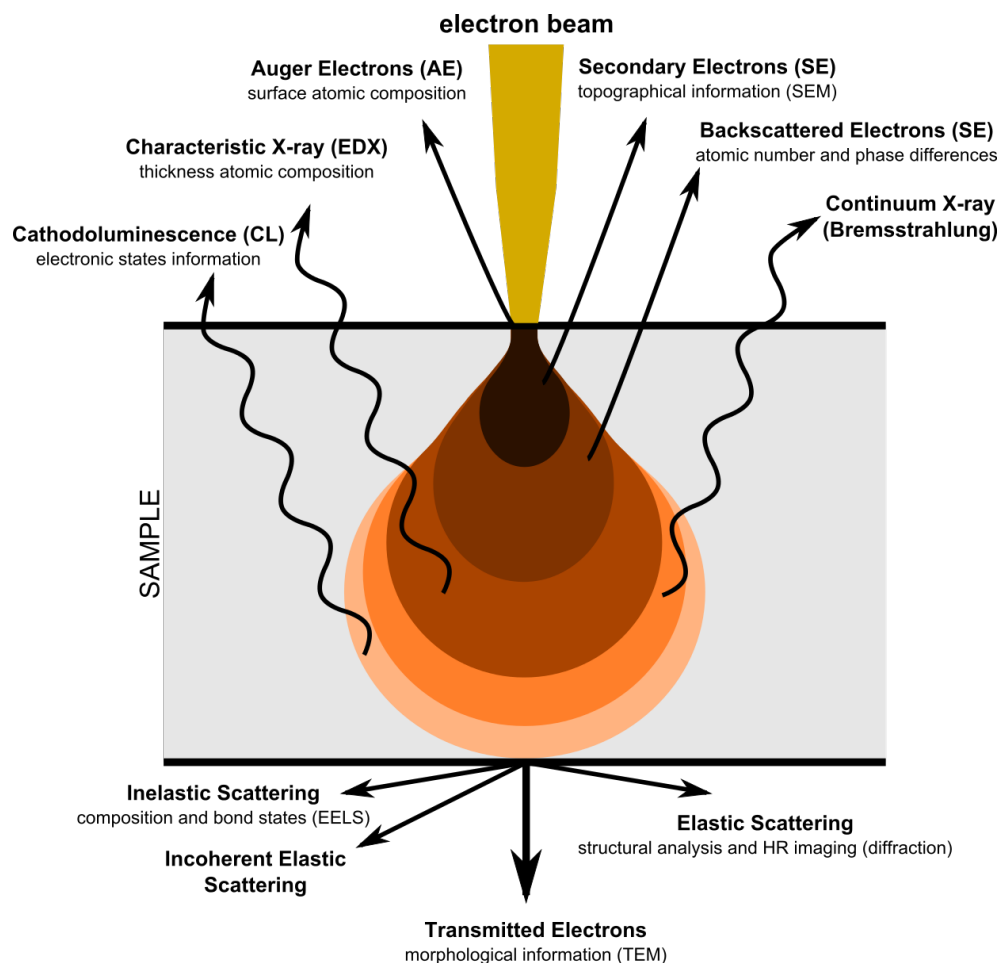


Figura 9 – Volume de interação do feixe de elétrons com a amostra, sinais produzidos e informações obtidas pela análise dos mesmos. [50].

energias mais baixas. Por esta razão, os raios-X produzidos desta maneira são chamados de *Bremsstrahlung* e constituem um espectro contínuo, com maior intensidade para fótons de energia mais baixas, e menor para energias mais altas, até se anular para a energia igual a do feixe primário. [49]

Os raios-X característicos são emitidos quando um elétron do feixe primário ioniza um átomo do material ao remover um elétron de uma camada mais interna, resultando no decaimento de um elétron de maior energia. A diferença da energia entre os elétrons, que varia conforme o elemento químico, é liberada como um fóton de raio-X, que é medido por um detector, na chamada espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS). Esta é uma técnica de microanálise utilizada para identificar e medir a concentração de elementos na amostra de maneira qualitativa, ou semi-quantitativa.

A Figura 10 apresenta um esquema da geração de raios-X em uma medida de EDS. Nela, podemos observar a geração de três fótons *Bremsstrahlung* de energias diferentes por colisão com o núcleo e espalhamento inelástico em diferentes distâncias. O raio-X característico é gerado pelo decaimento eletrônico após a colisão entre dois elétrons.

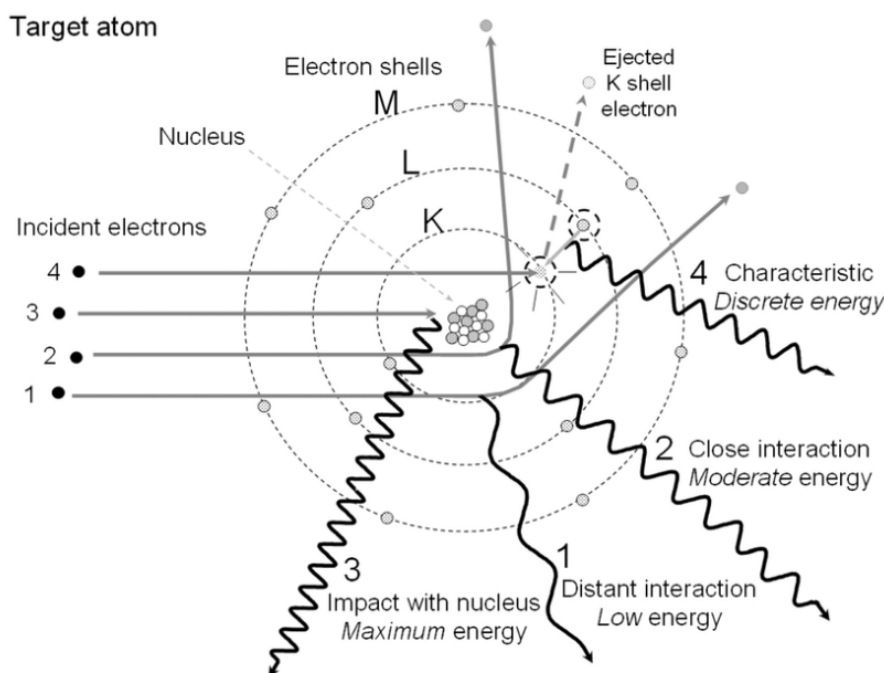


Figura 10 – Geração de raios-X de *Bremsstrahlung* (1,2,3) e raio-X característico (4) a partir das interações entre os elétrons primários e o átomo da amostra. [51]

2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que permite caracterizar e estudar propriedades vibracionais de materiais a partir da interação de fótons com os átomos e moléculas que constituem a amostra. Para tal, um feixe de luz monocromática, isto é, com frequência bem definida, como um laser, incide sobre a amostra. Ao interagir com a amostra, a maior parte da luz é espalhada elasticamente, ou seja, sem mudança de frequência, no chamado espalhamento Rayleigh. Uma pequena parte da luz incidente sofrerá espalhamento inelástico, resultando na emissão de fótons com uma frequência diferente, podendo ser maior ou menor que os fótons incidentes. Este fenômeno ocorre devido às interações com as vibrações atômicas/moleculares do material, representadas pelos fônons. O espalhamento inelástico da luz por este tipo de interação é chamado de efeito Raman.

Quando o fóton incidente interage com a amostra, pode ocorrer um espalhamento inelástico, no qual a energia do fóton é alterada devido à interação com as vibrações da rede (fônons), liberando ou absorvendo energia. Como resultado, o fóton espalhado tem uma energia diferente da original, o que permite a análise das propriedades vibracionais da amostra. Quando a interação do fóton incidente resulta na criação de um fônon, o fóton resultante terá energia igual a do fóton incidente menos a energia do fônon. A energia ser inferior significa que o fóton espalhado tem frequência menor e comprimento de onda maior que o fóton incidente, e o espalhamento é dito Raman Stokes. Quando a interação resulta na aniquilação de um fônon existente o efeito é chamado Raman Anti-Stokes, onde

o fóton espalhado possui energia maior que o incidente, logo, maior frequência e menor comprimento de onda. A Figura 11 apresenta um esquema do efeito Raman.

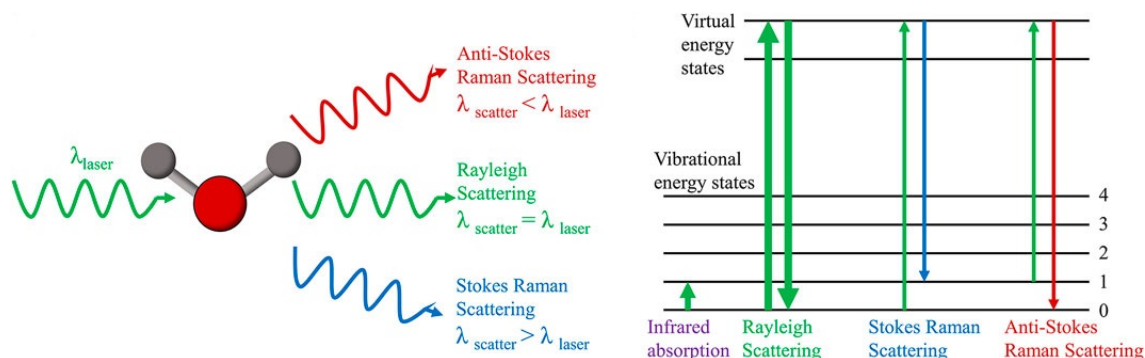


Figura 11 – Espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Raman Stokes e Anti-Stokes) resultante da interação de um fóton com uma molécula. À direita estão representados as variações dos níveis de energia dos elétrons envolvidos no efeito Raman. Adaptado de [52].

Na espectroscopia Raman, o espectro de luz espalhada é obtido por detectores e analisado para identificar as diferenças de frequência entre a luz incidente e espalhada. Como as vibrações das moléculas do material possuem frequências e energias específicas, as diferenças entre as energias dos fótons incidentes e espalhados estão relacionadas com as propriedades vibracionais da amostra. De modo que cada material apresenta uma série de bandas ou picos Raman específicos, correspondendo aos modos vibracionais característicos deste material, como mostrado na Figura 12.

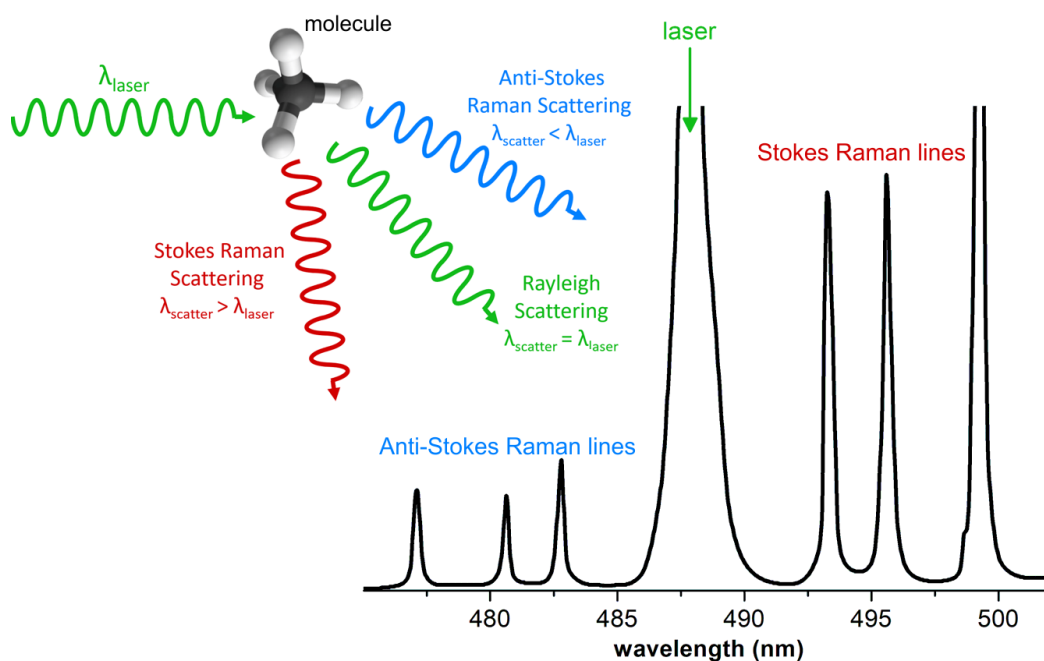


Figura 12 – Esquema do efeito Raman e modelo característico de um espectro obtido em uma medida de espectroscopia Raman. [53]

Como pode ser observado na Figura 12, os picos do espalhamento Raman Stokes são consideravelmente mais intensos do que os do anti-Stokes. Isto se deve ao fato do espalhamento Stokes ocorrer quando há a criação de um fônon, ou seja, a molécula absorve energia do fóton incidente. Como a maior parte das moléculas estão em estados menos energéticos, a probabilidade deste efeito ocorrer é maior do que o anti-Stokes, que ocorre quando a molécula já está em um estado excitado e perde parte dessa energia para o fóton, indo para um nível menos energético. Logo a probabilidade deste espalhamento é menor, visto que existem menos moléculas no estado excitado.

2.7 Microscopia de Varredura por Sonda

A microscopia de varredura por sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*) é o nome dado a uma ampla família de técnicas de caracterização e investigação de propriedades de superfícies de materiais cujo princípio comum de operação envolve o monitoramento da interação entre uma sonda e a amostra estudada, alcançando altíssima resolução espacial, podendo chegar a resolução atômica. Embora cada técnica de SPM possua suas especificidades, como o tipo de sonda e quais tipos de interações serão monitoradas, todas compartilham de uma mesma estrutura de funcionamento, que está esquematizada na Figura 13.

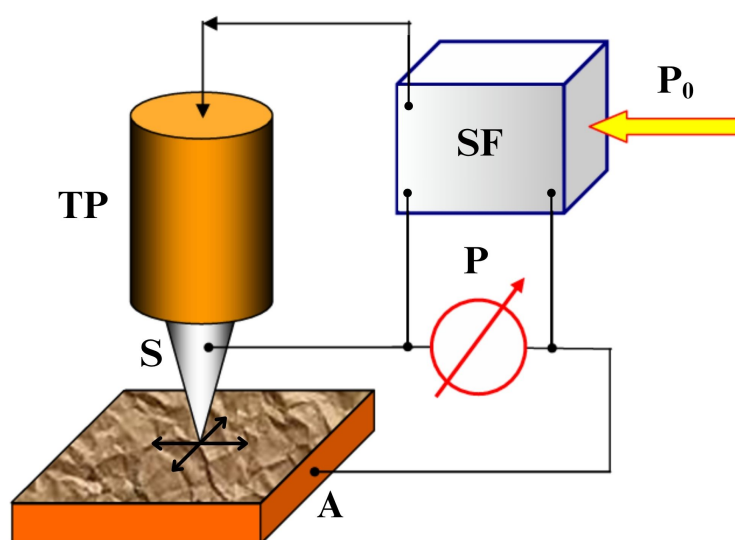


Figura 13 – Desenho esquemático do funcionamento de um microscópio de varredura por sonda. Adaptado de [54].

A amostra A é varrida pela sonda S, que está acoplada a um transdutor piezoelétrico TP, de modo a medir as variações do parâmetro P. Antes da realização da medida, o operador define um valor P_0 , que será mantido constante durante a varredura. A medida que a sonda varre a amostra, as variações de P serão monitoradas pelo sistema de *feedback*

SF, que irá enviar um sinal elétrico para que o piezo TP varie a distância sonda amostra de modo que a medida de P retorne ao valor estabelecido P_0 . As informações são coletadas e convertidas por um computador que gera as imagens da amostra.

2.7.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) é uma técnica de SPM caracterizada pelo monitoramento das forças de interação entre uma sonda e a superfície de uma amostra, obtendo informações topográficas e morfológicas com altíssima resolução. As sondas utilizadas em medidas de AFM são feitas de silício (Si) ou nitreto de silício (Si_3N_4), e compostas por uma ponta extremamente afiada, com diâmetro da ordem de alguns nanômetros, presa na extremidade livre de uma alavanca de comprimento entre 100 e 300 μm . O funcionamento de um microscópio de força atômica está esquematizado na Figura 14.

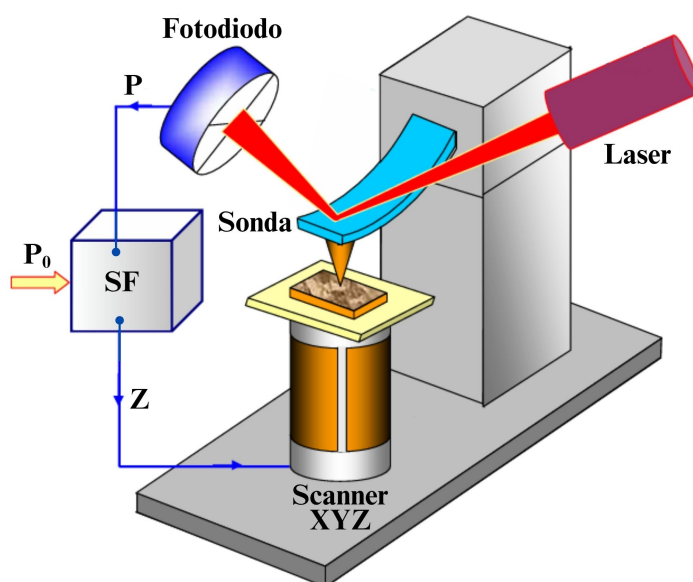


Figura 14 – Desenho esquemático do funcionamento de um microscópio de força atômica. Adaptado de [54].

A amostra é posicionada sobre um *scanner* piezoelétrico que é responsável por realizar a movimentação lateral (XY) e vertical (Z) da amostra. Antes da medida, o operador determina um valor P_0 para um determinado parâmetro P que deverá ser constantemente observado durante a medida. Este parâmetro varia de acordo com o modo de operação, podendo ser a deflexão da alavanca ou a amplitude e frequência de oscilação da sonda. Durante a varredura da amostra, um laser é incidido nas costas da alavanca e refletido para um fotodiodo. Devido às interações da sonda com a amostra, a posição do laser varia no fotodiodo, que converte a variação em um sinal elétrico enviado ao sistema de *feedback* SF, que irá enviar um sinal elétrico ao *scanner* de modo a variar a distância sonda-amostra, de modo que o laser refletido volte à posição inicial, e o parâmetro observado P retorne ao

valor estabelecido pelo operador. O deslocamento Z do *scanner* corresponde à variação de altura da amostra, que será registrado e convertido em uma imagem topográfica da amostra.

Como mencionado anteriormente, o parâmetro a ser mantido constante depende do modo de operação, que pode ser: contato, não-contato e contato intermitente. Para entender estes modos, é necessário compreender as forças de interação entre a sonda e a amostra, que apresentam dependência direta com a distância entre as mesmas, como esquematizado na Figura 15. Para distâncias muito grandes a força de interação sonda-amostra é praticamente nula. Com a redução desta distância, forças atrativas de longo alcance (van der Waals) atuam sobre as mesmas, se intensificando até que as forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas, devido às forças coulombianas repulsivas e ao princípio de exclusão de Pauli, passam a atuar, dominando a força resultante, que passa a ser repulsiva. No regime em que esta interação repulsiva de curto alcance acontece (distância sonda-amostra menor que 0,5 nm), considera-se que a sonda e a amostra estão em contato físico.

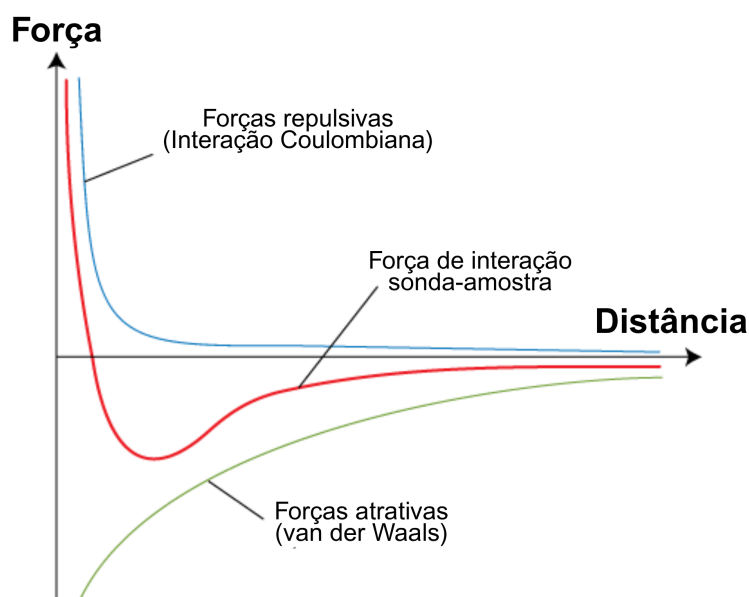


Figura 15 – Dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas. Adaptado de [55].

O modo de operação que trabalha exclusivamente em regime de forças repulsivas é chamado de modo contato. Neste modo, o parâmetro a ser mantido constante durante toda a varredura é a força entre a sonda e a amostra. Para tal, a deflexão da sonda é mantida constante, de modo que o sistema de *feedback* irá variar a distância sonda-amostra para que a posição do laser refletido nas costas da alavanca no ponto central do fotodiodo seja sempre o mesmo. Quando a sonda experimenta regiões mais altas durante a varredura, a força sobre a mesma é maior, gerando uma deflexão na alavanca que desloca o sinal do laser para a região superior do detector, fazendo com que o *scanner* piezoelétrico aumente a distância sonda-amostra. Já em regiões mais baixas, a força será menor, resultando no

deslocamento do sinal para a parte inferior do detector, e na redução da distância entre a sonda e a amostra.

As sondas mais utilizadas para a realização de medidas no modo contato são mais longas e macias, com constante elástica baixa, menor que 1 N/m, de modo que a alavanca seja facilmente defletida, garantindo uma altíssima resolução vertical. Como a varredura é feita exclusivamente enquanto há contato físico, o atrito constante entre a sonda e a amostra pode danificá-las, modificando permanentemente a amostra e reduzindo a vida útil da sonda. No entanto, este mesmo atrito pode fornecer informações interessantes sobre a amostra, como diferenças na composição superficial, que podem não ser evidenciadas na medida topográfica. Para obter tais informações, uma técnica de SPM chamada microscopia de força lateral (LFM - *Lateral Force Microscopy*) é realizada junto à medida de AFM contato. As diferenças de altura resultam na variação da componente vertical da força sobre a alavanca, o que determina a posição vertical do laser no fotodetector. Já a posição horizontal é determinada pela torção da alavanca devido às forças laterais sofridas durante a varredura, como as forças de atrito. Deste modo, a LFM consiste no monitoramento da torção da alavanca ao experimentar regiões com diferentes forças laterais, o que é feito junto à medida topográfica quando a direção de varredura é perpendicular à alavanca. A Figura 16 apresenta os tipos de deformação experimentados pela alavanca em uma medida de AFM contato, e como a posição do laser no fotodiodo varia de acordo com a deformação.

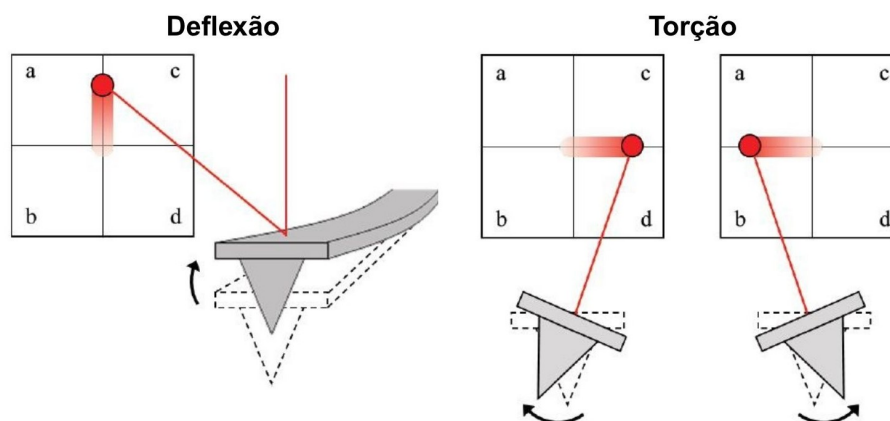


Figura 16 – Variação do sinal no fotodetector pelas deformações sofridas pela alavanca: deflexão, devido às forças atrativas e repulsivas; e torção, devido às forças laterais. Adaptado de [56].

Os modos não-contato e contato intermitente apresentam um princípio de funcionamento comum: a sonda que varre a amostra é colocada para oscilar, a uma frequência igual ou próxima à frequência de ressonância da mesma, próximo à superfície por um componente piezoelétrico capaz de vibrar em diferentes frequências e amplitudes. Nestes modos, a deflexão da alavanca devido às forças de interação não pode ser mantida constante, e o parâmetro a ser monitorado durante a varredura é a amplitude da oscilação, que também

sofrerá mudanças devido às variações topográficas da amostra, de modo que o sistema de *feedback* fará o *scanner* piezoelétrico aumentar ou reduzir a distância sonda-amostra para que a amplitude de oscilação seja mantida constante.

O modo não-contato trabalha apenas no regime atrativo, e sua principal vantagem é não danificar a sonda ou a amostra durante a varredura. Para que isto seja possível, a distância entre a sonda e a amostra deve ser de alguns nanômetros a algumas dezenas, um valor que seja suficientemente grande para evitar o contato físico, mas pequeno o bastante para que não haja perdas muito significativas de resolução, que já é prejudicada neste modo, pois as forças de interação atrativas são mais fracas que as repulsivas. Manter esta distância pode ser uma tarefa extremamente complicada, visto que contaminações na superfície da amostra e variações muito abruptas na topografia podem ser suficientes para que haja uma mudança no regime da interação. Este modo é mais frequentemente utilizado para amostras macias e suaves, geralmente em condições de ultra-alto vácuo.

No modo contato intermitente a sonda oscila e toca a superfície da amostra periodicamente, experimentando forças atrativas e repulsivas. Em regiões distantes da amostra, a sonda irá oscilar livremente com uma amplitude livre determinada pelo operador, geralmente algumas poucas dezenas de nanômetros. Quando esta sonda é posta para oscilar próximo à superfície, a amplitude de oscilação será reduzida até um valor também pré-estabelecido, que será utilizado como referência para a determinação da altura. Quando, durante a varredura, a amplitude de oscilação da sonda diminuir, significa que a mesma está experimentando uma região mais alta, de modo que distância sonda-amostra deverá ser aumentada para que a amplitude retorne ao valor referência. Para o caso contrário, esta distância deverá ser reduzida. Estas variações do *scanner* piezoelétrico são registradas e convertidas em uma imagem topográfica da amostra.

Em comparação com os modos contato e não-contato, o contato intermitente é capaz de oferecer o que ambos possuem de melhor: uma alta resolução e a preservação da amostra e sonda. Assim como a microscopia de força lateral está atrelada ao modo contato, o contato intermitente também possui a sua técnica "complementar", a microscopia de contraste de fase (PCM - *Phase Contrast Microscopy*). Nesta técnica, a diferença de fase entre a oscilação do atuador piezoelétrico, que faz a base da alavanca oscilar, e a oscilação da sonda, medida pelo fotodetector, é registrada junto às variações da amplitude. A diferença de fase varia conforme a interação entre a sonda e a amostra muda, mudança esta que ocorre por diversas razões, como diferenças da composição química e propriedades mecânicas, como dureza e viscoelasticidade. Por esta razão, a técnica de PCM é amplamente utilizada em medidas de AFM contato intermitente, pois fornecem informações relevantes que não seriam obtidas apenas por uma análise da topografia. A Figura 17 apresenta um esquema do funcionamento do modo contato intermitente e da microscopia de contraste de fase.

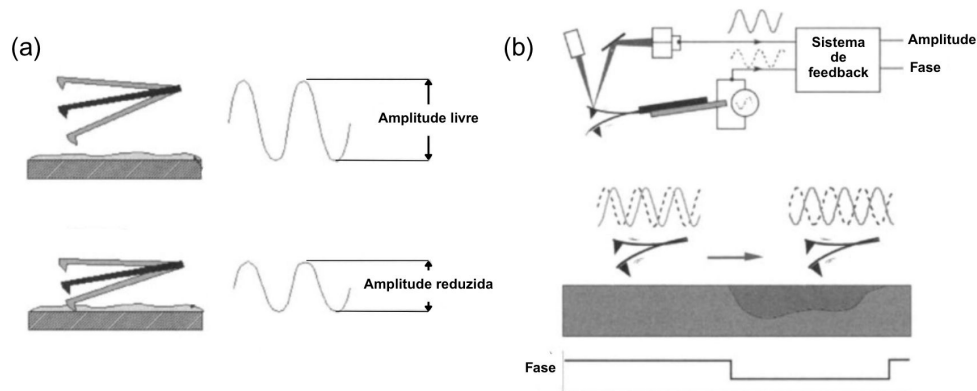


Figura 17 – (a) Desenho esquemático da operação do modo contato intermitente. A amplitude da oscilação livre é reduzida até o valor de referência devido à interação da sonda com a amostra. (b) Esquema da microscopia de contraste de fase. A diferença entre a fase da sonda (curva contínua) e a fase do atuador (linha tracejada) é apresentada nas imagens de fase. O contraste na imagem é diferente quando a sonda interage com regiões de diferentes composições em uma amostra. Adaptado de [57].

2.7.2 Microscopia de Força Elétrica (EFM)

A microscopia de força elétrica (EFM - *Electric Force Microscopy*) é uma técnica de SPM que utiliza as interações elétricas de longo alcance entre a sonda e a amostra para mapear a distribuição de cargas de um material com alta resolução. Esta técnica é realizada de maneira conjunta com a microscopia de força atômica no modo contato intermitente, portanto é considerada como uma técnica de duas passagens, isto é, cada linha é varrida duas vezes, onde cada passagem é projetada para detectar diferentes informações da superfície do material, o que permite uma caracterização mais detalhada da amostra. Para garantir melhor qualidade do sinal, as sondas utilizadas para medidas de EFM devem ser condutoras, sendo comumente feitas de silício (ou nitreto de silício) com uma cobertura metálica (geralmente platina ou cromo-ouro). Para casos em que a presença da cobertura não é indicada, devido ao desgaste da mesma que pode introduzir erros nas medidas, sondas de silício dopado sem filme metálico podem ser utilizadas.

O funcionamento da microscopia de força elétrica está esquematizado na Figura 18. Na primeira passagem, o modo contato intermitente é utilizado para mapear a topografia da amostra, obtendo informações sobre sua altura e registrando um perfil topográfico que será utilizado como referência. Na segunda passagem, a sonda varre a mesma linha seguindo o perfil de altura, mas a uma certa distância da superfície, geralmente entre 20 e 100 nm, chamada de "*lift*". Neste regime, as forças de van der Waals são quase nulas, de modo que as forças dominantes são de natureza eletrostática, o que reduz a influência da topografia nas medidas elétricas. Nesta passagem aplica-se uma diferença de potencial variável ($V = V_0 + V_1 \sin \omega t$) entre a sonda e a amostra, e os sinais medidos durante a varredura são as variações da amplitude e/ou da frequência/fase de oscilação da sonda.

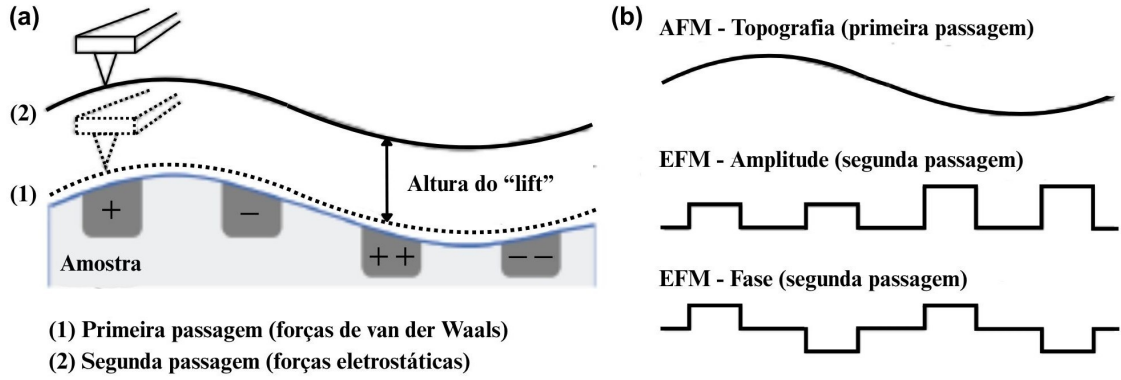


Figura 18 – (a) Funcionamento da técnica de EFM por duas passagens. (b) Perfis de altura, obtido na primeira passagem, e amplitude e fase de EFM, obtidos na segunda passagem. Adaptado de [58].

Seja k a constante elástica da alavanca. Sua frequência natural de oscilação ω_0 é dada por:

$$\omega_0 = c(m)\sqrt{k}, \quad (2.1)$$

em que $c(m)$ é uma constante que depende da massa e da geometria da sonda. Sob a ação de um gradiente de força ($\partial F/\partial z$) na direção de oscilação da alavanca, o valor efetivo da constante de mola é reduzido, e ocorrerá uma mudança na frequência de oscilação da sonda:

$$\omega_F = c(m)\sqrt{k - \frac{\partial F}{\partial z}}. \quad (2.2)$$

Logo, a variação da frequência de oscilação devido à ação da força variável F será dada por:

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \omega_F - \omega_0 \\ &= c(m) \left(\sqrt{k - \frac{\partial F}{\partial z}} - \sqrt{k} \right) \\ &= c(m)\sqrt{k} \left(\sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F}{\partial z}} - 1 \right). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Para o caso em que $\partial F/\partial z \ll k$, a expressão pode ser expandida em série de Taylor, obtendo a seguinte aproximação:

$$\Delta\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} - 1 \right) = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}, \quad (2.4)$$

que pode ser escrita em termos da fase ϕ e do fator de qualidade da sonda Q :

$$\Delta\phi = \frac{Q}{k} \frac{\partial F}{\partial \bar{z}} . \quad (2.5)$$

Logo, se obtermos uma expressão para F , podemos determinar as variações de frequência e fase da oscilação da alavanca. Entretanto, obter esta expressão para a força pode ser uma tarefa muito complicada. Uma das possibilidades é tratar o sistema sonda-amostra como um capacitor, e usar uma aproximação plano-esfera. No caso mais geral possível, consideraremos que existem cargas permanentes na superfície da amostra, q , e uma diferença de potencial, V , entre a sonda e a amostra.

A carga permanente na amostra, q , induz uma carga na ponta de uma sonda condutora, dada por $q_s = -q + CV$, onde C é a capacitância sonda-amostra. A diferença de potencial aplicada entre a sonda e a amostra pode ser constante (V_0) ou variável ($V_1 \text{sen}\omega t$), e, em ambos os casos, se uma camada do substrato é um semicondutor ou um dielétrico, a carga na superfície produz um potencial $\Phi(x, y)$ na superfície da amostra. A expressão para V é:

$$V = V_0 + V_1 \text{sen}\omega t - \Phi(x, y) . \quad (2.6)$$

Desconsiderando a carga permanente, a energia do sistema formado pelo capacitor sonda-amostra é dada por:

$$E = \frac{C(z)V^2}{2} , \quad (2.7)$$

e a força elétrica ($\vec{F} = -\vec{\nabla}E$) na direção z será:

$$F_z = -\frac{1}{2}V^2 \frac{\partial C(z)}{\partial z} . \quad (2.8)$$

Portanto, força elétrica total na direção de oscilação da sonda é a soma da expressão 2.8 com a força elétrica entre as cargas permanente e induzida, q e q_s :

$$\begin{aligned} F_z &= \frac{qq_s}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2}V^2 \frac{\partial C(z)}{\partial z} \\ &= -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 z^2} + \frac{qC(z)V}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2}V^2 \frac{\partial C(z)}{\partial z} . \end{aligned} \quad (2.9)$$

Para obter as variações de frequência e fase de oscilação da alavanca, basta derivar a equação 2.9 em relação a z , e substituir em 2.4 e 2.5, obtendo, respectivamente:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left[\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \frac{1}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \right] , \quad (2.10)$$

$$\Delta\varphi = \frac{Q}{k} \left[\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^2} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \frac{1}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{d^2 C}{dz^2} V^2 \right]. \quad (2.11)$$

A partir das expressões para as diferenças de frequência e fase, podemos tirar algumas conclusões:

1. Se não existem cargas permanentes na amostra, apenas o último termo da expressão entre colchetes restará, de modo que, na ausência de uma diferença de potencial, a imagem de EFM não terá qualquer sinal.
2. Se existem cargas permanentes, mas não for aplicada ao sistema uma diferença de potencial, apenas o primeiro termo da equação será responsável pelas variações. Como a carga é elevada ao quadrado, o sinal será sempre atrativo, qualquer que seja a sua polaridade.
3. O modo de EFM só conseguirá identificar a polaridade da carga se uma tensão externa for aplicada na sonda durante a segunda passagem.
4. Se a tensão na sonda possui sinal contrário a carga da amostra, a interação será exclusivamente atrativa, visto que os dois primeiros termos serão positivos (o produto qV será negativo e a expressão entre parênteses é sempre negativa), aumentando a intensidade do sinal de EFM na região carregada.
5. Se a tensão na sonda possui o mesmo sinal que a carga da amostra, o sinal medido durante a varredura será atrativo nas regiões longe da área carregada, mas, nas regiões próximas a essa região, o sinal poderá ser repulsivo se o módulo da tensão aplicada for suficientemente grande. Se for o caso, o primeiro termo entre colchetes será sempre positivo, mas o segundo termo será negativo, já que o produto qV será positivo. Logo, se $|V|$ é grande, o termo repulsivo poderá superar o atrativo, invertendo o sinal de EFM.

3 Metodologia

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos e metodologias utilizados nos processos de esfoliação em fase líquida para a produção dos nanomateriais a partir dos três minerais selecionados, turmalina negra, espodumena rosa e titanita verde, e na caracterização dos mesmos. A Figura 19 apresenta fotografias dos cristais que foram utilizados neste trabalho.



Figura 19 – Cristais de turmalina negra (a), espodumena rosa (b) e titanita verde (c) utilizados. Imagens de autoria própria.

Considerando que não possuíamos informações suficientemente confiáveis a respeito da origem e composição desses materiais, o primeiro passo adotado foi triturar uma porção dos mesmos e encaminhá-los para análise por Difratoimetria de Raio-X (DRX) no Laboratório de Cristalografia (LabCri), no Departamento de Física da UFMG. Após identificação das fases e análise técnica, verificou-se que os minerais eram, de fato, o que esperávamos, e seguimos então para o processo de esfoliação. Os difratogramas obtidos podem ser observados na Figura 20.

3.1 O Processo de Esfoliação

Inicialmente, trituramos parte dos cristais e peneiramos com uma peneira granulométrica de abertura 0,125 mm. Levamos os materiais triturados para o Laboratório de Microscopia, no Departamento de Física da UFOP, onde todo o processo de esfoliação foi realizado. O solvente utilizado foi N-metil-2-pirrolidona (NMP), da fabricante Êxodo, com grau de pureza P.A. e utilizado conforme recebido. O volume de NMP foi determinado utilizando uma proveta graduada de modo a obter 10 ml para soluções a serem esfoliadas em banho ultrassônico, e 60 ml para esfoliação por cisalhamento. Utilizando uma balança analítica modelo ATY224 (Fig. 21a), da Shimadzu, com precisão de 0,1 mg, separamos porções de cada mineral de modo a obter soluções com concentração igual a 6 mg/ml. A

massa utilizada de cada material e o volume de solvente para cada solução estão dispostas na Tabela 1.

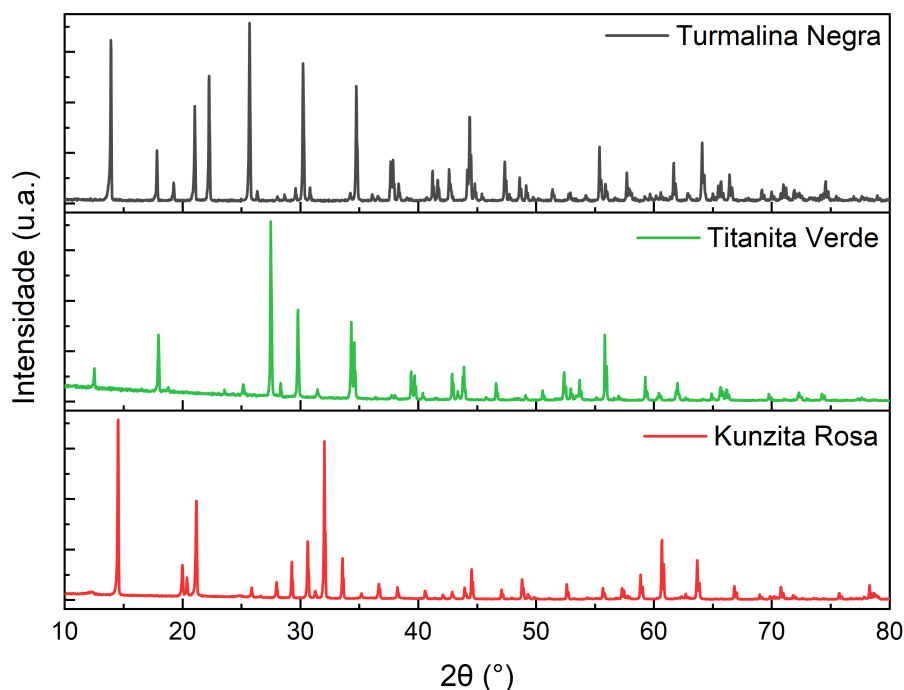


Figura 20 – Difratogramas obtidos por DRX para cada um dos minerais.

Tabela 1 – Massa do material triturado e volume de solvente utilizados para cada tipo de solução e método de esfoliação.

Material	Banho Ultrassônico		Cisalhamento	
	Material (mg)	Solvente (ml)	Material (mg)	Solvente (ml)
Espodumena	64,0	11	360,6	60
Titanita	62,3	10	367,0	61
Turmalina	66,0	11	-	-

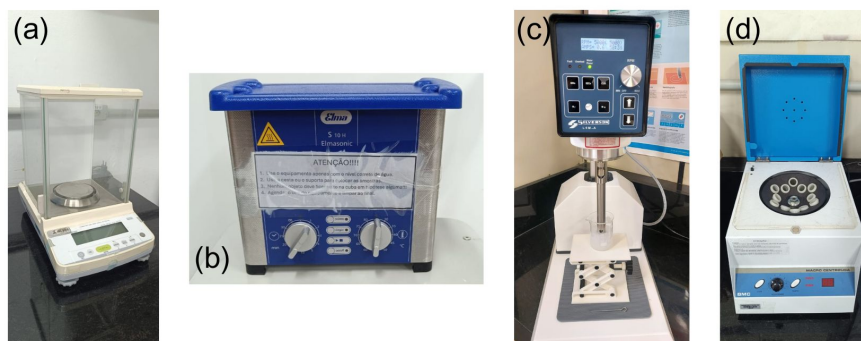


Figura 21 – Equipamentos utilizados no processo de esfoliação em fase líquida: balança analítica (a), banho ultrassônico (b), misturador (c) e centrífuga (d).

Para a esfoliação em banho ultrassônico, utilizamos o equipamento Elmasonic S 10 H, da fabricante Elma (Fig. 21b). As soluções foram transferidas para vials de vidro

limpos e posicionados no centro do compartimento para água do ultrassom com o auxílio de dois suportes articulados equipados com pinças reguláveis. O tempo total de esfoliação foi de, aproximadamente, 37 horas para as soluções de turmalina negra e espodumena rosa, e 33 horas para a solução de titanita verde. Com o intuito de preservar a integridade da solução evitando a degradação do solvente devido ao aumento da temperatura da água do banho ultrassônico, a mesma foi monitorada com um termopar, e, após ultrapassar um certo limite (entre 35-40°C), realizávamos a troca da água quente por uma mistura de água fria e gelo. Após o processo, as soluções esfoliadas foram transferidas para tubos falcon e centrifugadas por uma hora a 1000 g em uma Macro Centrífuga BMC, da fabricante Benfer (Fig. 21d). Retiramos o sobrenadante com uma pipeta e transferimos para vials limpos. O restante das soluções contendo as partículas de maior massa foram mantidos nos tubos falcon e reservados para análise futura.

As esfoliações por cisalhamento foram realizadas em um misturador de alto cisalhamento L5M-A, da Silverson Machines (Fig. 21c), na configuração rotor/estator. Utilizamos o conjunto de mistura tubular 3/4", com a tela de furos quadrados (SQHS - *Square Hole High Shear Screen*). Os béqueres com as soluções foram colocados em uma caixa de isopor com água gelada e gelo para evitar o aquecimento das mesmas. Para a solução com espodumena, o tempo de esfoliação foi de uma hora, e para a solução com titanita, 15 minutos. A velocidade utilizada foi de 7000 RPM para ambas as soluções. O processo de centrifugação e separação da solução esfoliada foi o mesmo descrito anteriormente.

3.2 Medidas de Caracterização

As primeiras análises pós esfoliação foram realizadas com o precipitado da solução excedente do processo de centrifugação, isto é, os cristais de maior massa, e, portanto, de maior tamanho. Esse precipitado foi aquecido em uma estufa a 150°C até a completa evaporação de todo solvente remanescente.

Inicialmente, medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas para verificar as dimensões e os aspectos geométricos dos flocos grandes. Essa análise se faz necessária uma vez que estes minerais apresentam diferentes estruturas cristalinas, direções preferenciais de clivagem e grau de dureza, propriedades que influenciam diretamente no resultado da esfoliação. Juntamente com as medidas de MEV, utilizamos a Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia (EDS) para fazer uma análise química dos materiais e identificar possíveis contaminações devido ao processo de esfoliação, visto que as soluções esfoliadas no misturador apresentaram coloração escurecida, o que indicava um provável desgaste do rotor do equipamento devido ao alto grau de dureza dos minerais.

As medidas de MEV e EDS foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPNano), em um microscópio eletrônico de bancada

modelo TM4000 Plus, da fabricante Hitachi (ver Fig. 22a). Este equipamento trabalha com três tensões de aceleração, 5, 10 e 15 keV, possui detectores para elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), e um espectrômetro de raios X por energia dispersiva modelo micsF+ x-stream-2, da fabricante Oxford. Todas as imagens foram feitas com tensão do feixe de elétrons de 10 keV e o tempo de acumulação dos espectros foi de 60 segundos.

Posteriormente, os materiais triturados não esfoliados e os precipitados das soluções foram caracterizados por microscopia óptica e espectroscopia Raman. As medidas foram feitas no LCPNano, em um espectrômetro micro-Raman Witec alpha300 RA, da Oxford Instruments (Fig. 22b). Todos os espectros obtidos utilizaram um laser com comprimento de onda de 532 nm, e uma grade de difração de 1800 linhas/mm. A potência do laser utilizada para todas as medidas foi de 15 mW.

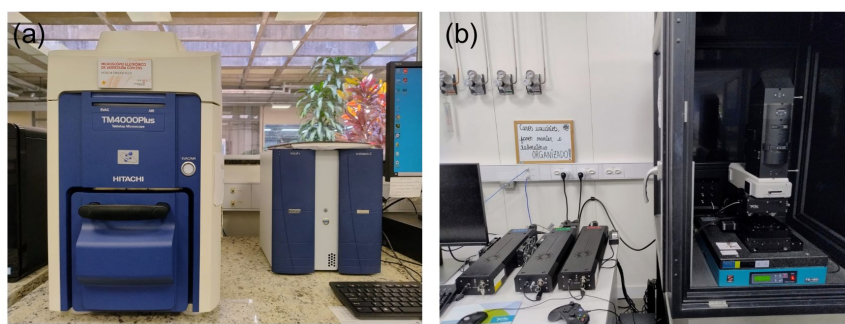


Figura 22 – Equipamentos utilizados para caracterização dos materiais: (a) MEV de bancada TM4000Plus e (b) espectrômetro micro-Raman Witec alpha300 RA. Imagens de autoria própria.

O tratamento e análise dos espectros Raman foram feitos nos softwares Origin, da OriginLab, e WITecProject, da própria fabricante do equipamento. Esse tratamento consistiu nas seguintes etapas: remoção dos picos atribuídos a raios cósmicos; subtração de um background para evidenciar os picos característicos; suavização do sinal para remoção de ruídos de medidas; deconvolução dos picos e identificação dos mesmos.

3.3 Análise Estatística dos Flocos

Para caracterizar as nanoestruturas obtidas por LPE, utilizamos o sobrenadante das soluções centrifugadas que foram esfoliadas em banho ultrassônico, uma vez que as soluções esfoliadas no misturador não se mostraram viáveis para utilização, como será discutido posteriormente. Os métodos utilizados para preparar as amostras para medidas de AFM, e para obter distribuições estatísticas sobre os flocos serão descritos nas seguintes subseções, mas podem ser consultados mais detalhadamente nos trabalhos de Fernandes *et al.* [59] e Santos *et al.* [60].

3.3.1 Preparação das Amostras

Para depositar as soluções, utilizamos como substrato silício dopado com uma camada de 300 nm de óxido de silício cortados em pedaços retangulares com tamanhos laterais entre 0,5 e 1 cm. Esses substratos foram funcionalizados por 15 minutos submersos com o lado com óxido para cima em uma solução de água DI e (3-Aminopropil)triétoxissilano (APTES) com proporção de 40:1. Após o tempo de funcionalização, os pedaços de silício foram retirados da solução, mergulhados em um béquer com água DI pura e soprados com um jato de N₂ para remover eventuais resíduos de APTES, este processo foi repetido três vezes. Com o uso de uma pipeta, uma gota da solução esfoliada foi depositada sobre a superfície com óxido do substrato, e, após 90 segundos, o mesmo foi novamente mergulhado em água DI e soprado com N₂ para remover resíduos de solvente e flocos mal aderidos.

3.3.2 Medidas de AFM

As imagens de AFM foram feitas em um microscópio Park XE-70, da Park Systems (ver Fig. 23), em modo contato intermitente, com uma taxa de varredura de 0,7 Hz. As sondas utilizadas foram do modelo AC160TS, da fabricante Olympus, com frequência de ressonância de 300 kHz, constante de mola de 26 N/m e raio da ponta da sonda menor que 10 nm (valores fornecidos pelo fabricante).



Figura 23 – Microscópio Park XE-70 utilizado para medidas de AFM. Imagem de autoria própria.

No total, nove varreduras de tamanho $5 \times 5 \mu\text{m}$ foram feitas em regiões distintas do centro das amostras de cada material, visando garantir uma maior concentração de flocos, e, por conseguinte, uma maior confiabilidade estatística para a análise. A resolução

utilizada para as imagens foi de 500x500 pixels, de modo a obter uma resolução lateral de 10 nm/pixel, isto é, cada pixel representa uma área de 10x10 nm².

O tratamento das imagens de AFM foi realizado no software gratuito Gwyddion. O principal objetivo do tratamento foi deixar o substrato o mais plano possível para mitigar erros na análise estatística. Para evitar distorções nas dimensões dos flocos, uma máscara foi aplicada sobre os mesmos durante todo o tratamento, e as modificações foram aplicadas apenas ao substrato. As imagens tratadas foram salvas em formato PNG em duas versões, a primeira com escala de cores, para melhor visualização dos aspectos da deposição e dos flocos, e a segunda em escala de cinza, para obtenção dos parâmetros de interesse.

3.3.3 Distribuições Estatísticas

Com as imagens de topografia em escala de cinza, utilizamos o software gratuito ImageJ para obter os parâmetros dos flocos. Para tal, estabelecemos um *threshold* de 1 nm, de modo a separar os flocos do substrato, e um número mínimo de pixels igual a 4, para que apenas flocos com cinco ou mais pixels de tamanho sejam considerados para obtermos as distribuições, isto é, flocos com área maior que 500 nm².

Os parâmetros de interesse são a altura média dos pixels que compõem cada floco, e as dimensões laterais, dadas pelos diâmetros Feret máximo e Feret mínimo, que correspondem, respectivamente, à maior e menor distância entre duas retas paralelas e tangentes ao floco em qualquer direção no plano do substrato, como ilustrado na Figura 24. Parâmetros adicionais, como área e volume, também são obtidos pelo mesmo procedimento.

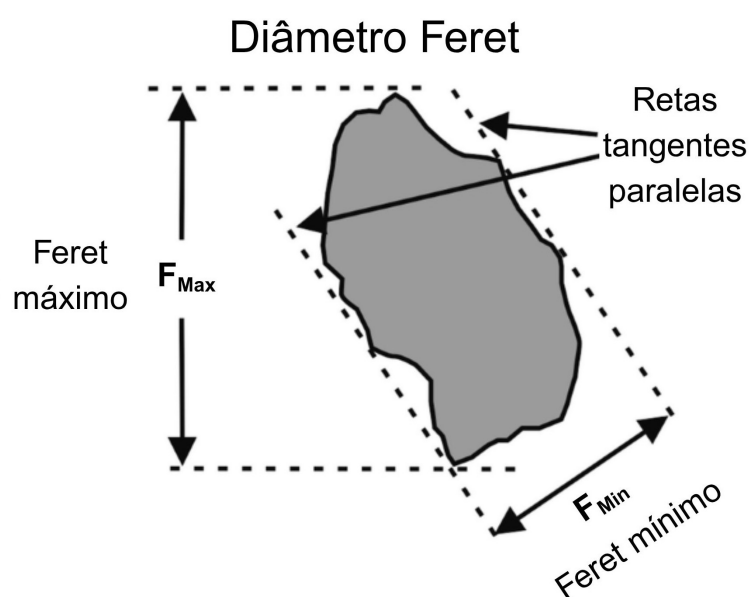


Figura 24 – Ilustração dos diâmetros Feret máximo e mínimo. Adaptada de [61].

O software Origin é utilizado para gerar uma série de gráficos a partir dos valores dos parâmetros para cada floco. Estas distribuições são particularmente interessantes

para obtermos informações relevantes a respeito do processo de esfoliação, verificar e validar a eficiência do mesmo, e, principalmente, para possibilitar a comparação direta entre diversos aspectos que influenciam no resultado, como método e tempo de esfoliação, solvente utilizado, entre outros.

3.4 Medidas com Variação de Temperatura

Com o objetivo de estudar as propriedades elétricas dos flocos de turmalina negra em função da temperatura, utilizamos o microscópio Multimode 8, com o controlador Nanoscope 5, ambos da fabricante Bruker, para realizarmos medidas de EFM com variação de temperatura. Para tal, utilizamos um controlador de aquecimento da Bruker, equipado com um controlador de temperatura modelo 2216e, da Eurotherm. As sondas utilizadas foram a RFESP, da Bruker, e a NSC36/AL-BS, da MikroMasch. Ambos os modelos são feitos de silício dopado e não possuem cobertura metálica, exceto na parte de trás da alavanca no caso da NSC36.

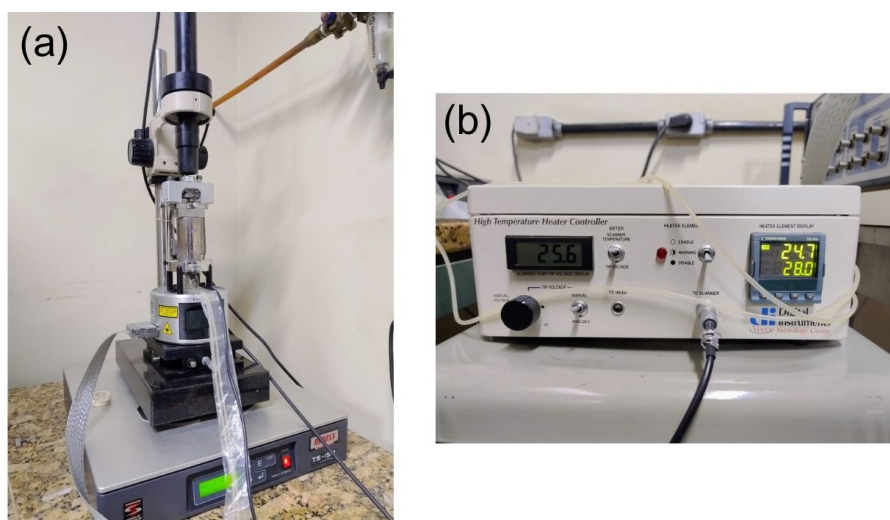


Figura 25 – Equipamentos utilizados para realização das medidas de EFM com variação de temperatura: (a) microscópio Multimode 8 e (b) controlador de aquecimento. Imagens de autoria própria.

Para a realização dessas medidas, uma nova esfoliação da turmalina em banho ultrassônico foi realizada, mas desta vez utilizando butanona como solvente no lugar de NMP. Essa escolha foi feita considerando que ambos os solventes apresentaram bons resultados nas esfoliações, mas que a butanona apresenta vantagens no preparo de amostras, devido a maior facilidade em remover os resíduos de solvente. Os procedimentos da nova esfoliação foram os mesmos descritos na seção 3.1, mas com um melhor controle da temperatura, que não ultrapassou os 10 °C.

As amostras de turmalina analisadas nesta etapa foram preparadas de maneira distinta da descrita na seção 3.3.1. Para melhorar o sinal de EFM, utilizamos como subs-

tratos pedaços de silício dopado sem óxido e grafite pirolítico altamente orientado (HOPG - *Highly oriented pyrolytic graphite*). Uma vez que não fizemos a deposição tradicional, os substratos não foram funcionalizados com APTES. Os pedaços foram colocados em uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 150°C, e, após a termalização, uma gota da solução esfoliada de turmalina e butanona foi depositada sobre os mesmos. Após a completa evaporação do solvente, os substratos foram retirados da chapa e lavados com álcool isopropílico e água DI, e soprados com jato de N₂ para remoção de eventuais resíduos e flocos soltos.

Inicialmente, as medidas com variação de temperatura foram feitas em atmosfera ambiente em amostras de turmalina, grafeno e talco, estes para fins de comparação, todas esfoliadas em butanona. Entretanto, devido à necessidade de realizar medidas em temperaturas maiores que 100°C, a água do ar e adsorvida nas amostras evaporavam e condensavam na sonda, interferindo direta e negativamente nas medidas de EFM. Para contornar essa questão, realizamos as mesmas medidas em atmosfera de N₂, utilizando uma câmara de acrílico adaptada para esse equipamento e tipo de medida, onde um fluxo de gás era injetado na parte superior até que a umidade, medida com um termohigrômetro, chegasse a zero. O fluxo era então reduzido e mantido constante até a finalização das medidas, sendo a abertura da câmara realizada apenas nos momentos em que se fazia necessário o ajuste dos parâmetros da sonda, garantindo que novas medidas só eram feitas após a eliminação de toda a umidade local. A Figura 26 mostra a montagem experimental do sistema utilizado para as medidas.



Figura 26 – Montagem experimental para medidas com variação de temperatura. Imagem de autoria própria.

As medidas foram feitas seguindo os seguintes procedimentos:

1. Varremos regiões distintas da amostra até encontrar um local com um bom número de flocos e com o mínimo de sujeira possível. Após encontrar uma região adequada, otimizamos os parâmetros de varredura e uma imagem de topografia foi feita para servir como referência para as novas medidas.
2. Colocamos a câmara de N_2 e reduzimos a umidade local a zero. Realizamos uma nova medida de topografia para garantir que a região era a mais próxima possível da original.
3. Realizamos a primeira medida de EFM a temperatura ambiente ou alguma temperatura próxima, como 30 ou 40°C. Durante a segunda passagem, a distância de 50 nm entre a sonda e a amostra e a tensão aplicada na sonda foram parâmetros constantes para todas as varreduras realizadas em uma mesma região.
4. Retraímos a sonda em algumas dezenas de μm e aquecemos gradativamente o elemento de aquecimento até 80°C. Após atingir a temperatura desejada, esperávamos cerca de dez minutos para que a amostra atingisse o equilíbrio térmico. Descíamos a sonda e, após encontrar a região, realizávamos uma nova medida de EFM.
5. Repetimos o passo anterior para outras temperaturas, 140 e 200°C.
6. Realizamos também medidas reduzindo a temperatura. Neste caso o mesmo procedimento se aplica, sendo as medidas realizadas nos mesmos valores de temperatura, começando por uma segunda medida em 200°C dez minutos após a primeira medida.

Após todas as medidas, utilizamos o software Gwyddion para fazer o tratamento de todas as imagens de topografia e fase de EFM. Para avaliarmos a influência da temperatura nas propriedades elétricas dos flocos de turmalina, utilizamos uma abordagem estatística semelhante à utilizada na seção 3.3. Desta vez, os parâmetros de interesse foram altura média e fase média de cada floco, e ambos foram obtidos pelo software Gwyddion, para que a mesma máscara utilizada na imagem de topografia fosse aplicada à imagem de fase, de modo a garantir que pixels do substrato ou dos artefatos de medida induzidos pelas variações topográficas na medida de fase não fossem considerados na determinação da fase de EFM média dos flocos.

O software Origin foi então utilizado para plotar os gráficos das distribuições estatísticas de altura e fase, e de gráficos relacionando as duas grandezas para o caso das amostras em substrato de silício, visto que as irregularidades do substrato de HOPG não permitem que essa análise se faça possível.

4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir dos procedimentos e métodos apresentados no capítulo 3. Primeiramente, apresentaremos as soluções obtidas pelo método de LPE para cada material, seguido da caracterização por técnicas de MEV, EDS e espectroscopia Raman em *bulk* esfoliado. Posteriormente, serão apresentados os resultados da caracterização por AFM e da análise estatística dos flocos após a centrifugação das soluções. Por fim, apresentaremos as medidas de EFM em flocos de turmalina negra em temperaturas diferentes.

4.1 As Soluções Esfoliadas

A Figura 27 apresenta imagens dos sobrenadantes das soluções esfoliadas e centrifugadas, obtidas pelo método de esfoliação em banho ultrassônico descrito na seção 3.1. Todas as soluções apresentam coloração clara e levemente amarelada.

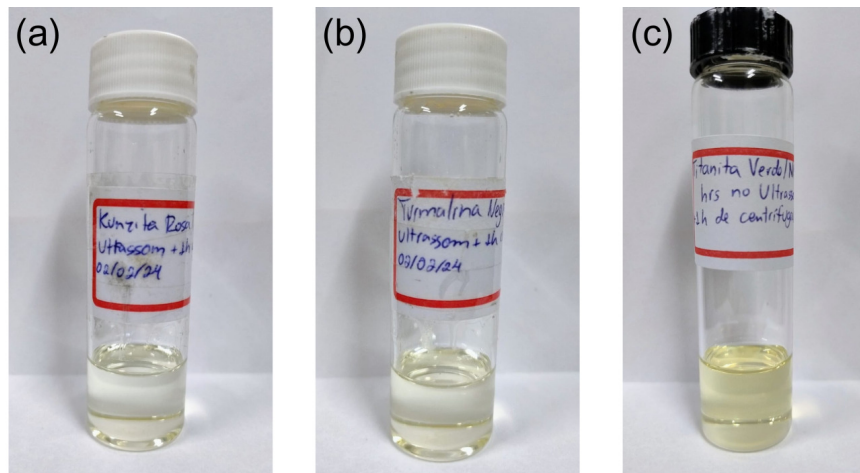


Figura 27 – Sobrenadante das soluções de (a) espodumena rosa, (b) turmalina negra e (c) titanita verde, obtidas pelo método de esfoliação em fase líquida em banho ultrassônico após centrifugação.

Na Figura 28 podemos observar a diferença entre o sobrenadante e a solução não centrifugada para a esfoliação de espodumena rosa após uma hora no misturador, e de titanita verde após 15 minutos. As soluções obtidas pela esfoliação no misturador apresentaram uma coloração mais escura, indicando uma possível contaminação devido ao desgaste do rotor do equipamento, que será confirmada por medidas de EDS apresentadas na seção 4.2.1.

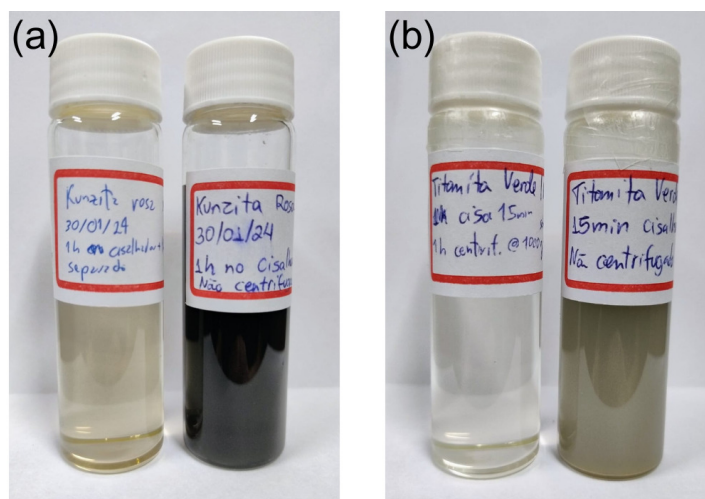


Figura 28 – Sobrenadante e solução não centrifugada das esfoliações de (a) espodumena rosa e (b) titanita verde no misturador.

4.2 Caracterização em Bulk Esfoliado

4.2.1 Medidas de MEV e EDS

Na Figura 29 estão apresentadas imagens de microscopia eletrônica (MEV) de varredura para grãos esfoliados de cada mineral. Estes grãos foram obtidos a partir do precipitado das soluções residuais do processo de centrifugação, e, portanto, são os grãos de maiores tamanhos. Todas as imagens são de elétrons retroespalhados (BSE) e tensão de aceleração de 10 keV.

Observando os grãos de espodumena rosa nas Figuras 29a e 29b, podemos notar que a presença de uma direção de clivagem perfeita, considerado mais fraco e com maior probabilidade da espodumena se partir [62], influencia diretamente na geometria dos grãos, que apresentam formato alongado e com interfaces planas e bem definidas. Na imagem da espodumena esfoliada no misturador (Fig.29b) podemos perceber a presença de pequenas estruturas que apresentam um grande contraste em relação aos grãos do mineral. Uma vez que estas estruturas não estão presentes na amostra de espodumena esfoliada no ultrassom, e considerando a diferença na coloração das soluções, concluímos que se tratavam de contaminações devido ao desgaste do rotor de aço do misturador.

Em contrapartida, a turmalina negra não apresenta nenhuma direção preferencial de clivagem, fato que pode ser facilmente observado na Figura 29c. Os grãos de turmalina possuem formato e tamanho muito irregulares, não apresentando interfaces planas ou bem definidas.

Na Figura 29d, pode-se observar que os grãos de titanita verde são consideravelmente menores que os outros materiais, mesmo após um tempo de ultrassom mais curto que os demais. Como discutido anteriormente, a titanita verde apresenta grau de dureza

consideravelmente menor que os outros minerais estudados e uma direção de clivagem boa no plano (110). Estes fatores afetam diretamente o resultado do processo de esfoliação, de modo que, dentre os materiais trabalhados, a titanita é a que apresenta o menor tempo necessário para atingir-se um resultado satisfatório.

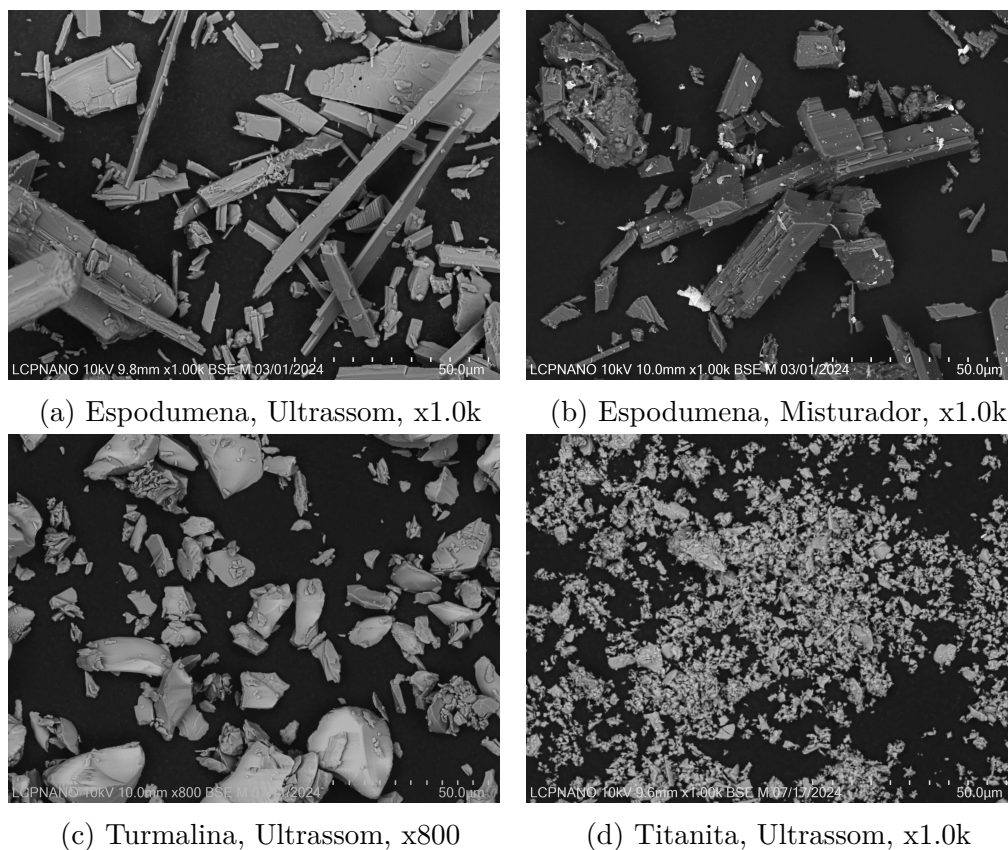


Figura 29 – Imagens de MEV de grãos *bulk* de cada mineral após esfoliação.

A Figura 30 apresenta os espectros de EDS que obtivemos para pontos específicos nas amostras de *bulk* de cada mineral esfoliado. Para todos os espectros, a tensão do feixe de elétrons utilizada foi de 10keV e o tempo de acumulação de 60 s. O pico referente ao carbono deve-se a fita utilizada como substrato para manter os grãos presos durante as medidas.

Considerando as limitações técnicas do equipamento utilizado, não é razoável tentar obter uma análise estequiométrica precisa dos espectros obtidos, de modo que traços de elementos e possíveis contaminações já presentes nos minerais pré-esfoliados não são detectados pelas medidas realizadas. Deste modo, utilizamos os espectros unicamente para determinar a composição principal de cada mineral utilizado, e, principalmente, para termos certeza da natureza da contaminação presente nas soluções esfoliadas no misturador.

Analisando os espectros, verifica-se que todos os minerais apresentaram em suas composições os elementos já esperados, de modo que qualquer possível variação é tão pequena que não pôde ser observada. O segundo espectro da Figura 30 corresponde às

estruturas mais claras da Figura 29b, presentes apenas nas soluções feitas no misturador. Os elementos presentes nestas contaminações (Fe, Cr e Ni) são exatamente aqueles que constituem o aço do qual é feito o rotor do equipamento.

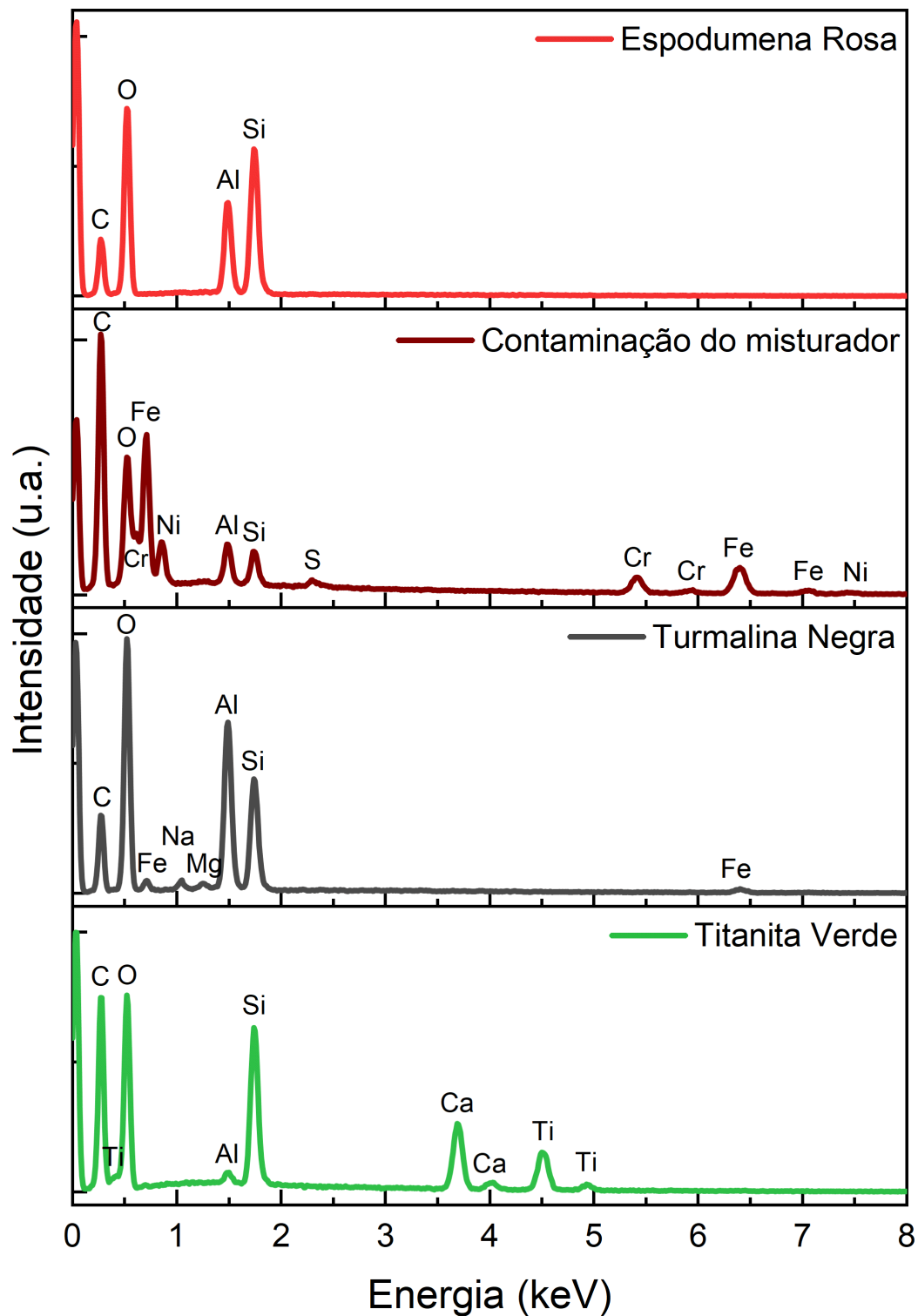


Figura 30 – Espectros de EDS obtidos em grãos *bulk* de cada mineral após esfoliação.

Logo, conclui-se que a esfoliação de minerais de alto grau de dureza resulta na degradação acelerada dos componentes do misturador que ficam em contato com a solução,

provando que este método, que embora apresente o menor tempo de esfoliação e o maior potencial de escalabilidade, não é adequado para tais materiais, pois reduz a vida útil do equipamento e contamina as soluções com micropartículas de aço.

4.2.2 Caracterização Óptica

Como discutido previamente, utilizamos as técnicas de microscopia óptica e espectroscopia Raman para realizamos a caracterização óptica dos minerais esfoliados. Algumas imagens dos cristais obtidos estão apresentadas na Figura 31. Novamente podemos observar a forte influência da presença, ou ausência, de uma ou mais direções preferenciais de clivagem no formato dos grão após a esfoliação.

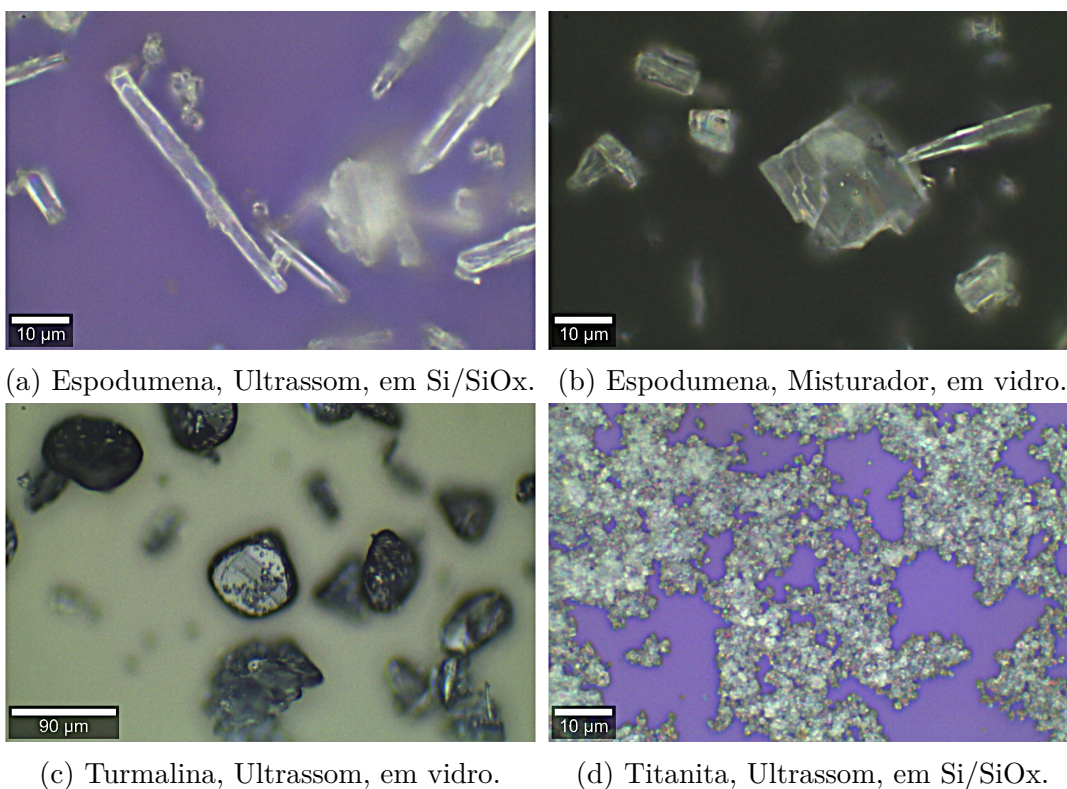


Figura 31 – Imagens de microscopia óptica de grãos de cada mineral após esfoliação.

A Figura 32 apresenta três espectros Raman obtidos de três amostras diferentes de espodumena rosa. O primeiro espectro foi obtido de um grão triturado antes da esfoliação. Os demais espectros são de cristais *bulk* esfoliados no misturador e em banho ultrassônico. À direita de cada espectro encontra-se uma imagem óptica do grão com uma marcação em cruz no local de aquisição do espectro. A potência utilizada foi de 15 mW, com 5 acumulações de 60 s cada. Na Tabela 2 estão dispostas as posições dos picos identificados nos espectros apresentados neste trabalho e nos trabalhos de Buzato [63] e Sharma [64], junto aos modos vibracionais associados aos picos.

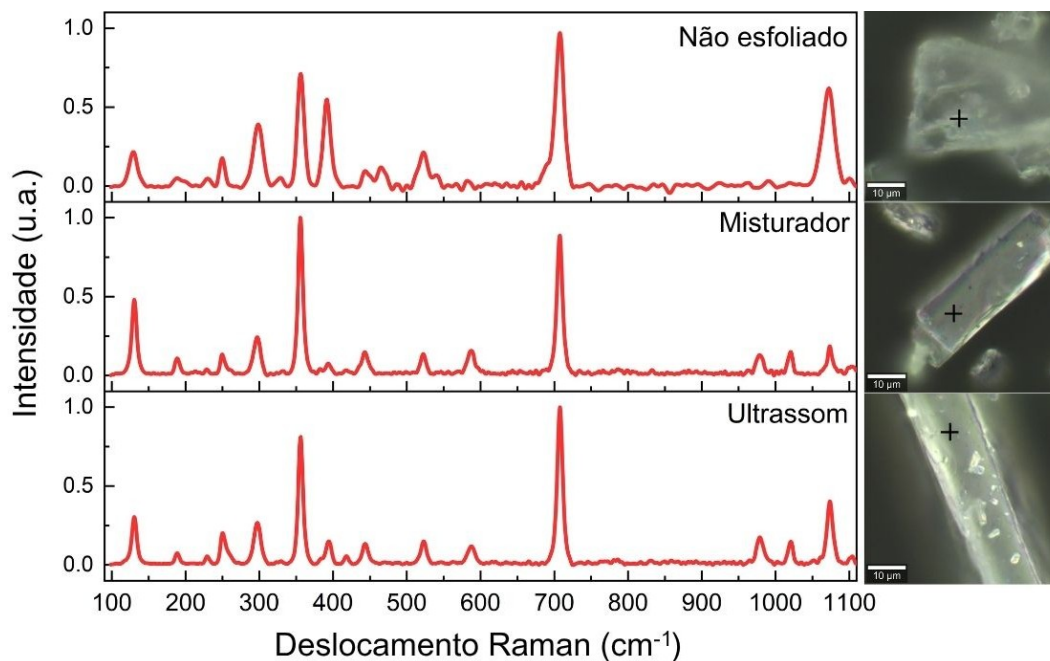


Figura 32 – Espectros Raman e imagens de microscopia óptica de cristais *bulk* de espodumena rosa não esfoliada, e esfoliada no misturador e em banho ultrassônico. As marcações em cruz representam as regiões de aquisição dos espectros.

Tabela 2 – Posição dos picos (em cm^{-1}) do espectro Raman da espodumena rosa e modos vibracionais associados aos mesmos.

Presente Trabalho	Buzato e Buzgar [63]	Sharma e Simons [64]	Modos Associados
130	–	–	M-O stretch/bend
188	–	–	
229	–	225	
250	249	247	
297	296	296	
–	–	326	
356	355	356	
394	393	389	
418	–	412	
443	438	436	
522	522	512	O-Si-O bend
–	–	542	
587	582	583	
–	–	614	Si-O _{br}
707	705	707	
–	783	782	
–	–	884	
978	–	973	
1021	1017	1012	Si-O _{nbr}
1073	1070	1066	
1101	1098	1095	

De acordo com Buzato e Buzgar [63], os picos associados ao modo M-O referem-se às vibrações em que as ligações entre os cátions lítio (Li^+) e alumínio (Al^{3+}) e o átomo de oxigênio (O) se alongam/encurtam (stretch) ou flexionam (bend). A ligação O-Si-O indica que o átomo de silício (Si) está ligado a dois átomos de oxigênio (O), formando um ângulo entre as ligações Si-O, e os picos entre na faixa de 500 a 600 cm^{-1} referem-se às vibrações em que o ângulo entre essas ligações se modificam. Os modos vibracionais de frequências mais altas, a partir de 700 cm^{-1} , são atribuídos as ligações entre átomos de silício e oxigênio "bridging", que liga dois átomos de Si, e oxigênio "non-bridging", que está ligado a apenas um átomo de Si.

Podemos observar que os espectros obtidos em grãos esfoliados apresentaram todos os picos característicos com intensidades semelhantes, mas algumas diferenças podem ser observadas ao compararmos com o espectro em *bulk* não esfoliado, que não apresentou os picos em 1021 e 1073 cm^{-1} , e possui intensidade consideravelmente maior nos picos em 297 e 394 cm^{-1} .

Os espectros Raman feitos em *bulk* de turmalina negra não esfoliado, e grãos esfoliados em banho ultrassônico estão apresentados na Figura 33, junto às imagens de microscopia óptica dos cristais. A potência utilizada foi de 15 mW . Na Tabela 3 estão dispostos as posições e intensidades dos picos de cada espectro obtido.

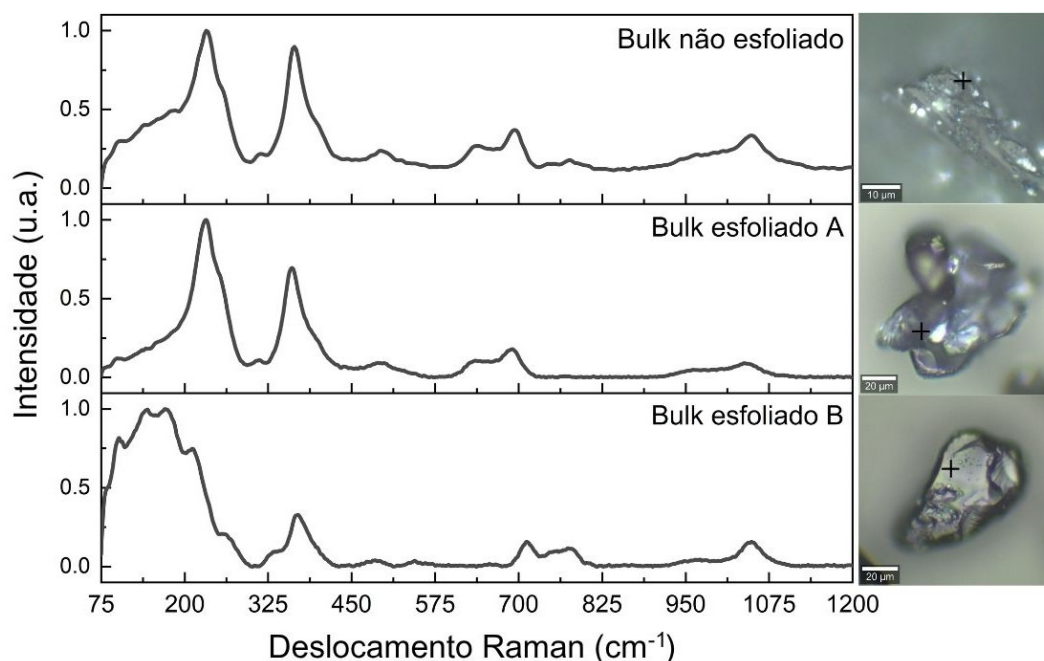


Figura 33 – Espectros Raman e imagens de microscopia óptica de cristais *bulk* de turmalina negra não esfoliada, e esfoliadas em banho ultrassônico. As marcações em cruz representam as regiões de aquisição dos espectros.

Como mostrado nos trabalhos de Gasharova *et al.* [65] e Makreski [66], os picos de menor frequência (entre 100 e 300 cm^{-1}) são atribuídos às vibrações de rede relacionadas às ligações entre oxigênio (O) e os átomos de ferro (Fe), magnésio (Mg) e Alumínio (Al).

Tabela 3 – Posição e intensidade dos picos do espectro Raman da turmalina negra.

Não esfoliada		Esfoliada A		Esfoliada B	
Posição (cm ⁻¹)	Intensidade (u.a.)	Posição (cm ⁻¹)	Intensidade (u.a.)	Posição (cm ⁻¹)	Intensidade (u.a.)
107	0,30	99	0,12	102	0,82
143	0,40	158	0,22	144	0,99
186	0,49	–	–	170	1,00
–	–	–	–	212	0,75
232	1,00	232	1,00	–	–
–	–	251	0,66	256	0,21
313	0,22	312	0,11	–	–
–	–	–	–	332	0,09
364	0,90	360	0,69	369	0,33
494	0,24	495	0,09	486	0,04
–	–	–	–	546	0,03
639	0,27	635	0,11	–	–
693	0,37	690	0,18	711	0,16
774	0,18	–	–	772	0,12
968	0,22	964	0,05	962	0,04
1049	0,33	1039	0,09	1045	0,15

Na faixa entre 300 e 650 cm⁻¹, estão os picos relacionados às distorções dos tetraedros de silício e oxigênio (SiO₄), e, entre 650 e 800 cm⁻¹, os modos associados ao alongamento e flexão das ligações dos átomos de boro (B) com oxigênio. Os picos de maior frequência referem-se às distorções assimétricas das ligações Si-O nos tetraedros SiO₄.

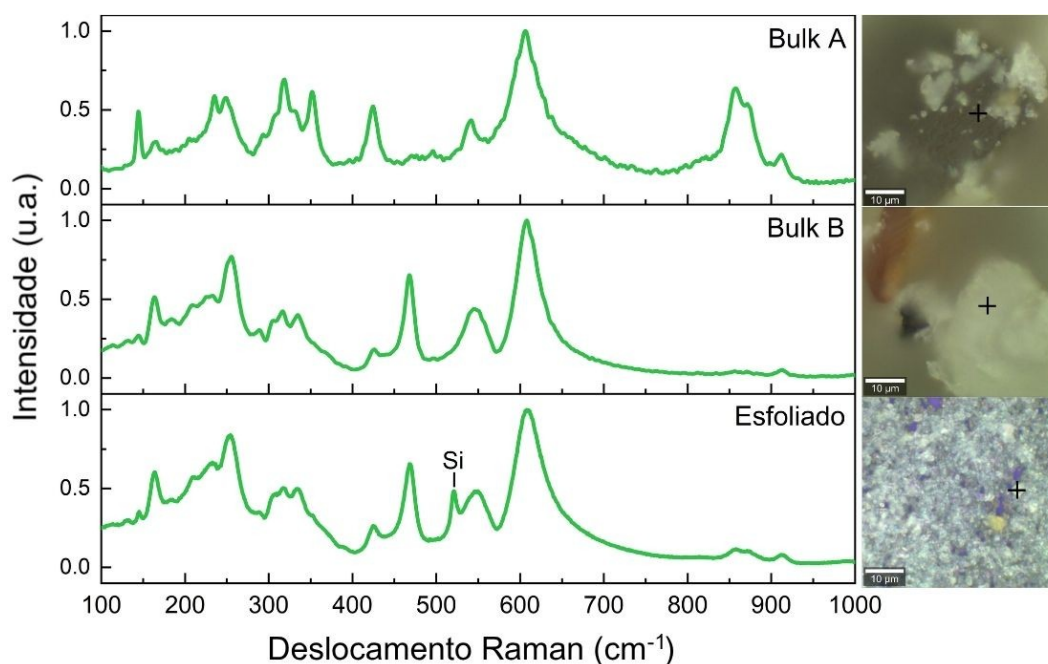


Figura 34 – Espectros Raman e imagens de microscopia óptica de cristais *bulk* de titanita verde não esfoliada, e de grãos esfoliados em banho ultrassônico. As marcações em cruz representam as regiões de aquisição dos espectros.

Para a titanita verde, realizamos duas medidas em *bulk* não esfoliado, a primeira em uma região mais uniforme e plana de um grão, e a segunda em uma região irregular com aspecto mais granuloso. Na medida dos cristais esfoliados, utilizamos um substrato de Si/SiO_x para melhorar o contraste óptico e facilitar a identificação das regiões de interesse, visto que os grãos esfoliados de titanita são consideravelmente menores que os grãos de espodumena e turmalina. Os espectros Raman obtidos estão apresentados na Figura 34, com imagens das regiões onde foram adquiridos à direita de cada espectro.

As posições dos picos identificados nos espectros deste trabalho e de referências estão dispostas na Tabela 4, junto aos modos vibracionais associados aos picos. Os espectros das amostras com aspecto mais irregular, *Bulk B* e Esfoliado, são praticamente idênticos, tanto nas posições, quanto nas intensidades dos picos. Em ambos os casos, os picos de frequências mais altas (maiores que 800 cm⁻¹) apresentam intensidades muito menores quando comparadas ao espectro adquirido em uma região uniforme (*Bulk A*).

Tabela 4 – Posição dos picos (em cm⁻¹) do espectro Raman da titanita verde e modos vibracionais associados aos mesmos.

Presente trabalho	Lodzinski <i>et al.</i> [19]	Zhang <i>et al.</i> [67]	Modos Associados [19]
145	144	–	–
163	163	–	
182	180	–	
208	204	–	
236	233	–	
256	252	253	
–	282	–	
289	292	292	
304	305	308	
318	316	318	
335	334	335	
–	340	–	
352	351	353	
424	424	427	
–	441	–	
–	455	–	
467	466	470	
496	497	–	
–	518	–	
543	542	550	Ti-O Stretching
606	605	606	
–	818	819	Si-O symmetric stretching
856	856	861	
875	872	876	Si-O anti-symmetric stretching
–	885	889	
913	912	915	

4.3 Medidas de AFM e Estatística dos Flocos

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam as imagens de topografia de nove regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$ das amostras de espodumena rosa, turmalina negra e titanita verde, respectivamente. Como podemos observar, a amostra de espodumena apresenta uma densidade de flocos muito maior que as demais. É importante lembrar que todas as amostras foram depositadas por 90 segundos em substratos de Si/SiOx funcionalizados com APTES por 15 minutos. Logo, a maior concentração de flocos pode ser resultado de uma melhor interação entre os flocos de espodumena e as moléculas de APTES. No entanto, como não realizamos testes em substratos não funcionalizados, ou outros substratos, não possuímos informações necessárias para afirmar o motivo da maior deposição da espodumena. Na Tabela 5 estão dispostos o total de flocos identificados e os valores da média, desvio padrão (DP) e moda dos parâmetros geométricos dos flocos para cada um dos minerais.

Tabela 5 – Total de flocos, média, desvio padrão (DP) e moda da altura, Feret e Feret mínimo dos flocos para as amostras depositadas.

Mineral	Total	Altura (nm)			Feret (nm)			Feret mínimo (nm)		
		Média	DP	Moda	Média	DP	Moda	Média	DP	Moda
Espodumena	18589	3,8	3,4	2,2	73,1	51,4	44,1	45,7	32,5	27,1
Turmalina	6930	4,1	4,2	1,9	60,4	35,9	44,1	38,6	22,9	27,1
Titanita	5896	4,0	3,2	2,6	55,5	33,2	43,2	33,5	21,5	24,5

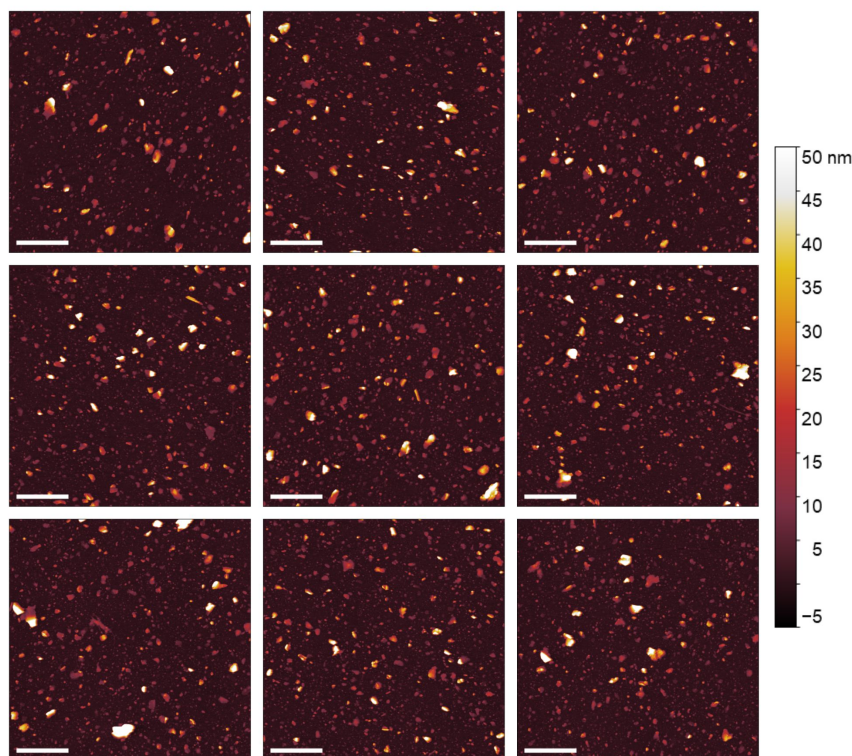


Figura 35 – Imagens topográficas de AFM de flocos de espodumena rosa em substrato de Si/SiOx. As barras de escala são de $1 \mu\text{m}$.

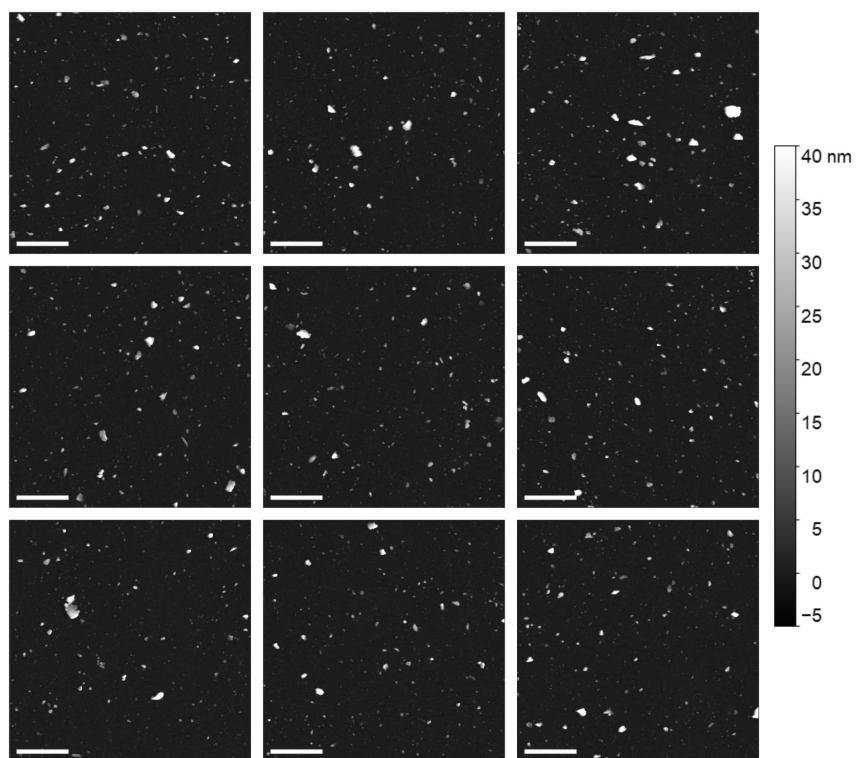


Figura 36 – Imagens topográficas de AFM de flocos de turmalina negra em substrato de Si/SiOx. As barras de escala são de 1 μm.

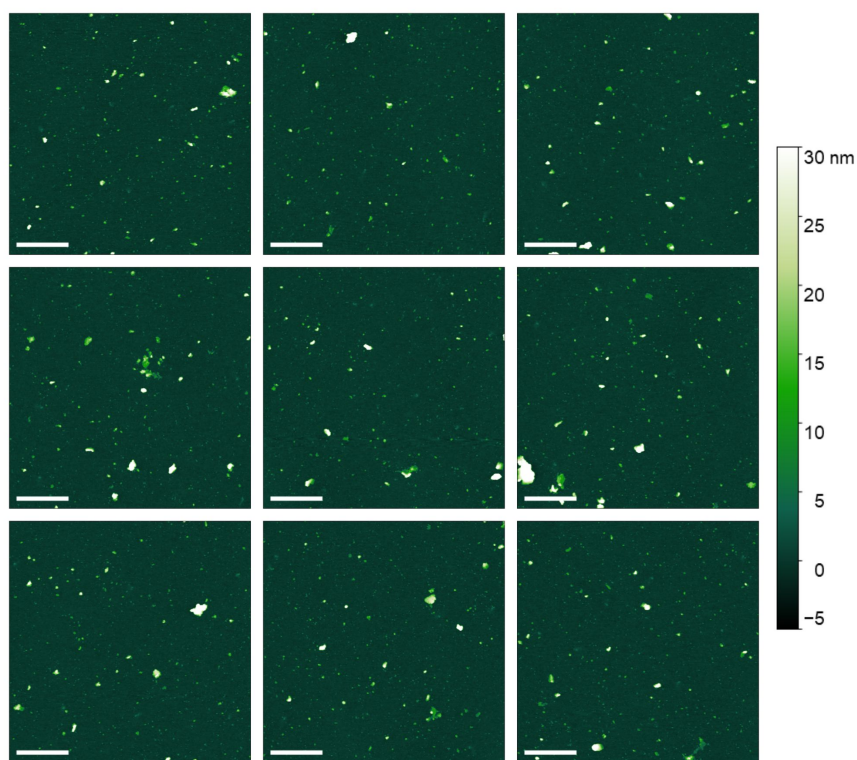


Figura 37 – Imagens topográficas de AFM de flocos de titanita verde em substrato de Si/SiOx. As barras de escala são de 1 μm.

4.3.1 Distribuições Estatísticas

A partir da metodologia proposta por Santos *et al.* [60] e dos procedimentos descritos na seção 3.3.3, obtivemos as distribuições dos parâmetros geométricos dos flocos de cada um dos minerais estudados. A Figura 38a apresenta a distribuição normalizada da altura média dos flocos. Neste gráfico, podemos observar que, em relação ao total de flocos analisados para cada material, a titanita verde apresenta uma maior quantidade de flocos mais altos, e a turmalina negra uma maior concentração de flocos mais baixos.

Os gráficos da Figura 38c,d mostram, respectivamente, as distribuições normalizadas dos diâmetros Feret máximo (ou apenas Feret) mínimo (MinFeret). Verifica-se que, embora possua maior proporção de flocos mais altos, a amostra de titanita apresenta flocos de menores dimensões laterais, seguida pela turmalina e espodumena. O gráfico 3D apresentado na Figura 38b mostra os valores dos parâmetros de tamanho para cada floco analisado.

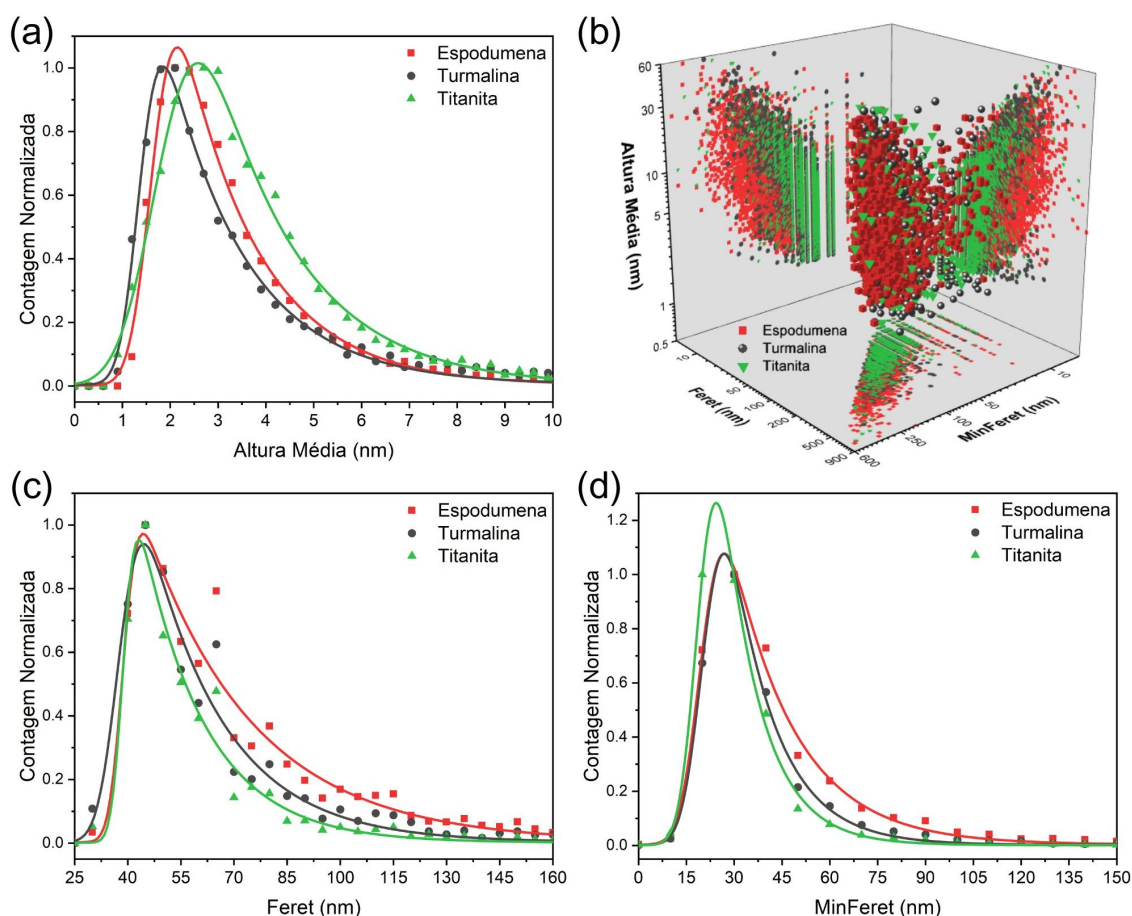


Figura 38 – Gráfico 3D e distribuições normalizadas dos flocos para os três minerais. (a,c,d) Distribuições normalizadas da altura média, Feret e Feret mínimo. (b) Gráfico 3D dos parâmetros para cada floco.

Embora as distribuições da Figura 38 nos forneçam informações importantes sobre o tamanho dos flocos, elas não são suficientes para determinar um outro aspecto relevante,

o formato. No entanto, com base nos trabalhos de Chacham *et al.* [68] e Santos *et al.* [60], podemos utilizar certas relações entre os comprimentos característicos (altura h , Feret e MinFeret) e o volume (V) dos flocos para obter informações a respeito do formato dos mesmos. Para tal, utilizaremos três razões de aspecto adimensionais dadas pelas seguintes relações:

$$r_h = \frac{h}{\sqrt[3]{V}} \quad r_{\text{MinF}} = \frac{\text{MinFeret}}{\sqrt[3]{V}} \quad r_{\text{Feret}} = \frac{\text{Feret}}{\sqrt[3]{V}} \quad (4.1)$$

e o logaritmo natural das mesmas. As Figuras 39a,b,c mostram as três distribuições normalizadas dos valores do módulo do logaritmo natural das razões adimensionais r_h , r_{MinF} e r_{Feret} , respectivamente.

De acordo com Chacham *et al.* [68], a distribuição do logaritmo natural de um certo parâmetro de tamanho dos flocos pode ser caracterizada por uma distribuição gaussiana. Observando as distribuições, percebe-se que estas se assemelham à gaussianas, mas com assimetrias, como a presença de caudas. Por esta razão, utilizamos a função gaussiana exponencialmente modificada (EMG - *Exponentially modified Gaussian*) para ajustar os dados, como proposto por Santos *et al.* [60]. A função EMG é dada por:

$$f(x; \mu, \sigma, \lambda) = \frac{\lambda}{2} e^{\frac{\lambda}{2}(2\mu + \lambda\sigma^2 - 2x)} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{\mu + \lambda\sigma^2 - x}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] \quad (4.2)$$

em que erf é a função erro, λ a taxa de decaimento exponencial, μ a média e σ a variância da gaussiana. As distribuições da Figura 38 também foram ajustadas pela função EMG.

A Figura 39d mostra uma representação em vetores topológicos para cada mineral em que os eixos representam as razões de aspecto adimensionais e os valores mais prováveis (moda) das mesmas são os componentes de cada vetor. Neste gráfico, podemos verificar que a espodumena e a turmalina apresentaram razões de aspecto relacionadas a altura muito próximas e menores que a titanita, mas como a espodumena apresentou as maiores razões relacionadas aos diâmetros Feret, ela representa o mineral com maior aspecto "2D" dentre os materiais estudados. Já a titanita apresenta maior aspecto "3D", visto que ela possui a maior razão de altura e as menores razões de Feret e MinFeret.

Para facilitar este tipo de análise, o gráfico da Figura 39e apresenta os vetores topológicos construídos a partir das relações entre as razões adimensionais. O eixo Z é representado pela razão r_h/r_{Feret} , e está relacionado ao aspecto 3D, pois maiores valores indicam maior volumosidade dos flocos. A razão r_{MinF}/r_h representa o eixo X, e se relaciona com uma medida do aspecto 2D, pois maiores valores indicam que a altura do floco é muito menor que seu menor diâmetro lateral, característica de flocos bidimensionais. Já o eixo Y é definido pela razão $r_{\text{Feret}}/r_{\text{MinF}}$, e diz respeito ao aspecto 1D dos flocos, visto que este eixo representa a relação entre os diâmetros laterais, de modo que quanto maior o

valor mais alongado é o formato dos flocos. Os valores da moda de cada razão de aspecto e das relações entre essas razões estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Moda das razões de aspecto adimensionais r_{MinF} , r_{Feret} e r_h , e relações entre as mesmas para cada mineral estudado.

Mineral	Razões de aspecto			Relações		
	r_{MinF}	r_{Feret}	r_h	r_{MinF}/r_h	r_{Feret}/r_{MinF}	r_h/r_{Feret}
Espodumena	2,809	4,330	0,237	11,875	1,541	0,055
Turmalina	2,622	3,851	0,242	10,820	1,469	0,063
Titanita	2,250	3,425	0,274	8,208	1,523	0,080

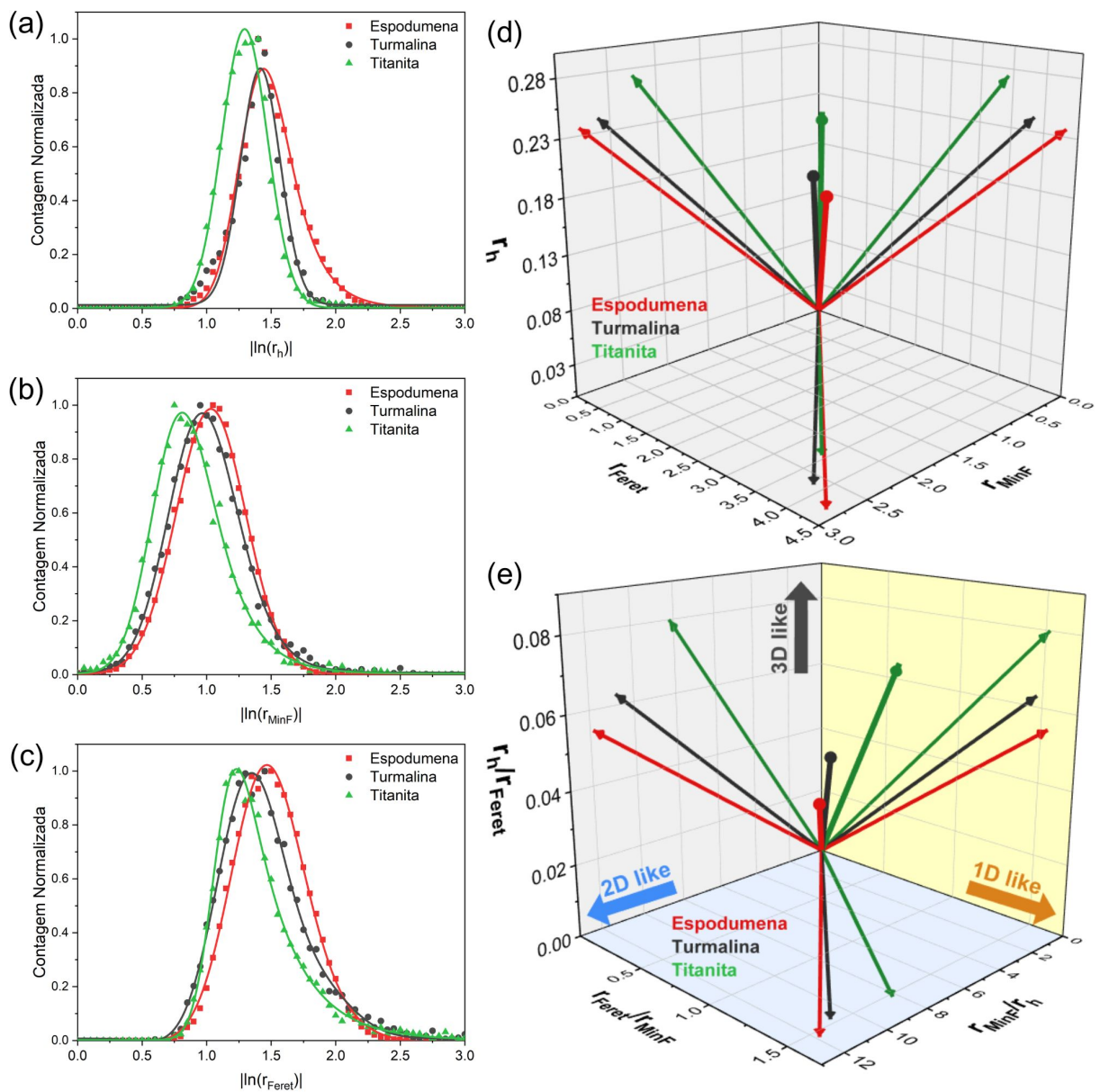


Figura 39 – (a-c) Distribuições normalizadas do módulo do logaritmo natural de r_h , r_{MinF} e r_{Feret} , respectivamente, para cada mineral. (d) Vetores topológicos plotados a partir da moda das distribuições das razões de aspecto. (e) Vetores topológicos das relações entre pares das razões adimensionais.

Como discutido anteriormente, dentre os minerais estudados, os flocos de espodumena rosa são os mais "bidimensionais", e os flocos de titanita verde os mais "tridimensionais". Em relação aos diâmetros Feret, todos os materiais apresentaram valores de r_{Feret}/r_{MinF} bem próximos, em torno de 1.5, o que indica que, no geral, uma das dimensões laterais é cerca de 50% maior que a outra. Embora estes materiais não sejam do tipo van der Waals, isto é, formado pelo empilhamento de camadas atômicas, o processo de esfoliação em fase líquida apresentou resultados comparáveis a materiais como grafeno e talco [60].

4.4 EFM com Variação de Temperatura

4.4.1 Turmalina, Grafeno e Talco

As primeiras medidas de EFM com variação de temperatura foram realizadas ao ar com a sonda RFESP, da Bruker, com frequência de ressonância de 68 kHz. A taxa de varredura foi de 0,9 Hz e a tensão aplicada na sonda foi de 5 V. As imagens de topografia e fase de EFM relativa ao substrato de Si dopado obtidas em três temperaturas (ambiente, 80°C e 140°C) para os flocos de turmalina, grafeno e talco estão apresentadas na Figura 40.

Ao observarmos as imagens, podemos verificar que, devido às limitações do equipamento e à dilatação térmica de certos componentes do mesmo, as regiões não são precisamente iguais, apresentando algumas pequenas variações entre elas. Para evitar maiores erros e distorções devido aos pequenos deslocamentos das regiões de varredura, buscamos garantir que as diferenças no número de flocos entre as imagens de um mesmo material fossem menores que 5%. De modo geral, isto não foi um problema, visto que as deposições são, de certo modo, uniformes em toda a região central do substrato, o que significa que flocos perdidos nos deslocamentos são compensados por outros flocos das novas regiões abrangidas.

Analisando as imagens de fase da Figura 40, verifica-se que não há qualquer variação aparente do deslocamento de fase dos flocos. A Figura 41 apresenta, respectivamente, as distribuições normalizadas da altura média e fase relativa (diferença entre a fase dos flocos e do substrato), e o gráfico da fase relativa em função do logaritmo natural da altura média para os flocos dos três materiais. Pelas distribuições de fase, podemos observar que a amostra de talco apresentou uma variação mínima, mas positiva em relação ao aumento da temperatura. Já as amostras de turmalina e grafeno apresentaram uma variação negativa em relação à temperatura, em que a fase relativa média diminuiu quando T aumentou. A Tabela 7 apresenta os valores da moda das distribuições de fase das medidas ao ar.

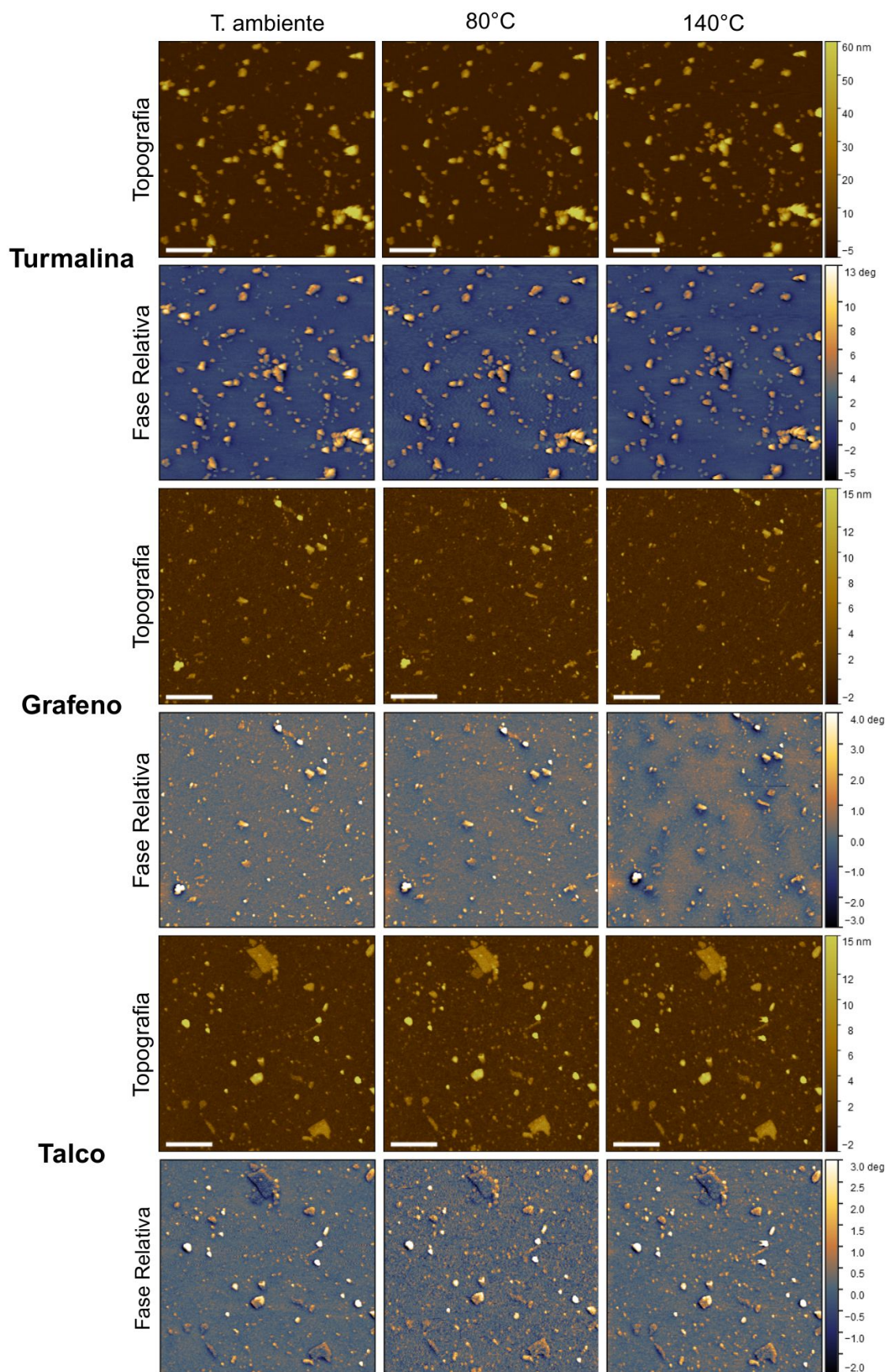


Figura 40 – Topografia e fase de EFM relativa ao substrato para as medidas com variação de temperatura ao ar de flocos de turmalina, grafeno e talco. As barras de escala são de 1 μm.

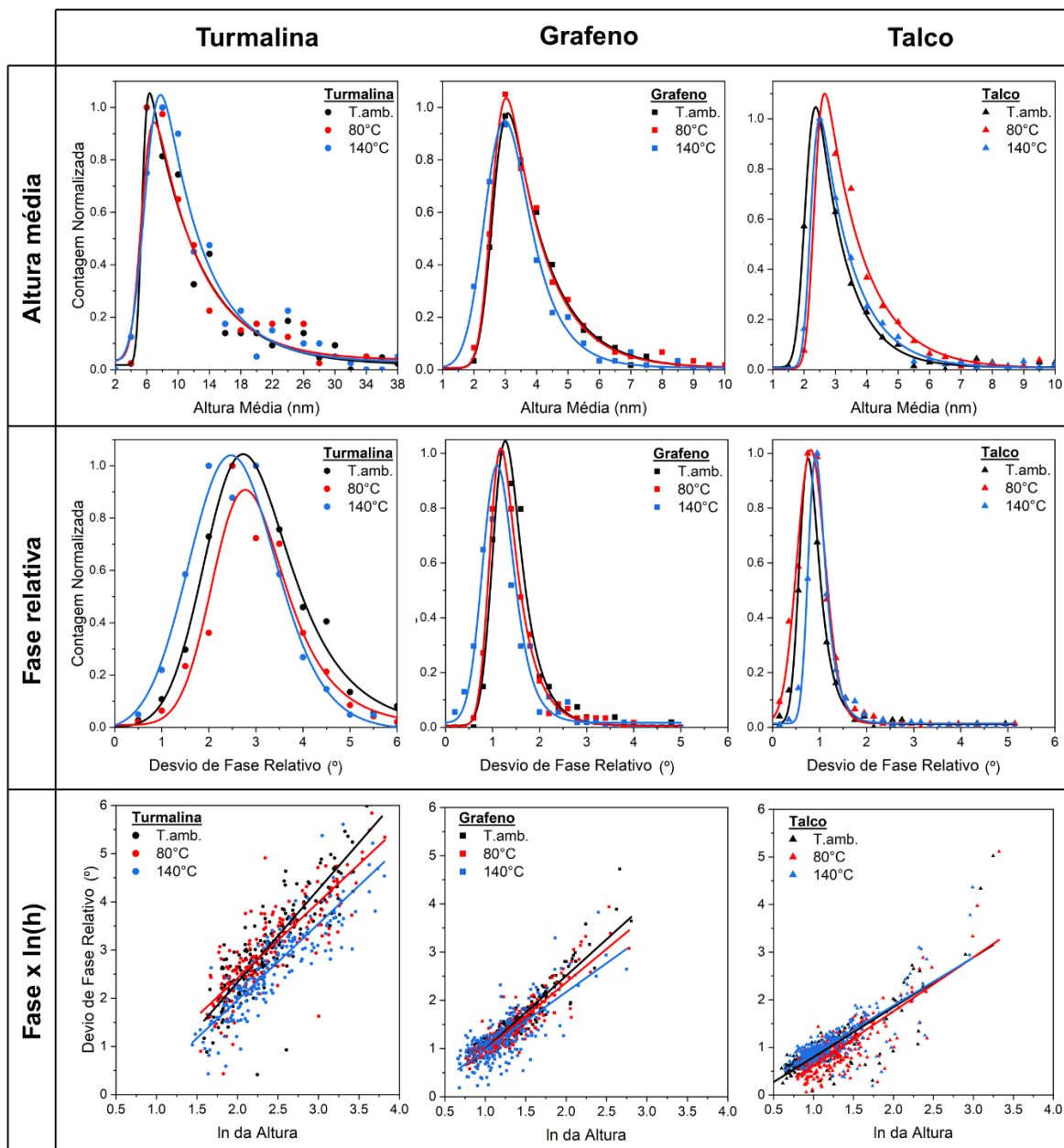


Figura 41 – Distribuições normalizadas de altura média e fase de EFM relativa, e gráficos da fase relativa em função do logaritmo da altura média para turmalina, grafeno e talco.

Tabela 7 – Moda das distribuições de fase para cada material e temperatura das medidas de EFM ao ar.

Material	Fase relativa (deg)		
	T.amb.	80°C	140°C
Turmalina	2.778	2.733	2.470
Grafeno	1.271	1.176	1.096
Talco	0.761	0.815	0.918

Em relação à turmalina, o gráfico de fase X ln da altura nos mostra que existe uma clara redução da fase relativa até para os menores focos. Já para o grafeno, os

dados são inconclusivos, de modo que um maior conjunto de flocos mais altos seria ideal para determinar se o comportamento observado é realmente inerente do material, ou apenas devido a um número insuficiente de flocos analisados. O mesmo argumento pode ser utilizado para o talco, embora este material não tenha apresentado o mesmo comportamento.

4.4.2 Ciclo 1: Turmalina Negra em Silício Dopado

De acordo com Olmos *et al.* [69], as moléculas de gás presentes no ar adsorvem na superfície dos cristais de turmalina e neutralizam os efeitos da piroeletricidade neste material. Por esta razão, medidas em atmosfera de N_2 foram feitas na amostra de turmalina negra em silício dopado sem óxido, realizando um ciclo de temperatura.

A Figura 42 apresenta as imagens de topografia, fase de EFM e fase de EFM relativa ao substrato de Si para a amostra de turmalina em atmosfera inerte, realizada em duas etapas, a primeira, subindo a temperatura, e, em seguida, reduzindo. As medidas foram feitas em quatro temperaturas: 30, 80, 140 e 200 °C. Uma sonda modelo FESP, da Bruker, com frequência de ressonância de 58 kHz, foi utilizada, com uma tensão de 8 V aplicada na sonda durante a segunda passagem.

A partir das imagens de fase de EFM, verifica-se que a fase do substrato também muda com a variação da temperatura. Já pelas imagens de fase relativa, podemos observar uma leve diferença do contraste dos flocos de turmalina com o substrato a medida que a temperatura varia, mostrando que estes variam de maneira distinta. Essas mudanças nos mostram que, com o aumento da temperatura, o substrato polariza cada vez menos, e os flocos de turmalina também, mas em taxas diferentes.

As distribuições de altura média, fase de EFM e fase relativa, junto aos gráficos de fase relativa X ln da altura média estão plotados, respectivamente, na Figura 43. Na distribuição de fases de EFM com a temperatura aumentando, percebe-se que a variação da fase dos flocos diminui com a temperatura, mas não de forma linear, o que já havíamos percebido pelas imagens de fase. Entretanto, podemos perceber que também há um estreitamento dos picos com o aumento da temperatura, indicando que os flocos de turmalina estão polarizados mais uniformemente. O mesmo efeito é verificado com a temperatura diminuindo, mas de forma mais sutil.

Através dos gráficos de fase X ln da altura, podemos verificar, de maneira bastante direta, que a diminuição da diferença de fase entre os flocos e o substrato acontece para flocos de todas as alturas, mas de maneira mais acentuada para os flocos mais altos, com uma tendência a assumirem valores cada vez mais próximos dos flocos mais baixos. Diferente das medidas ao ar, o gráfico da fase X ln da altura das medidas em atmosfera inerte não apresentou comportamento linear, não sendo possível ajustá-los com uma reta.

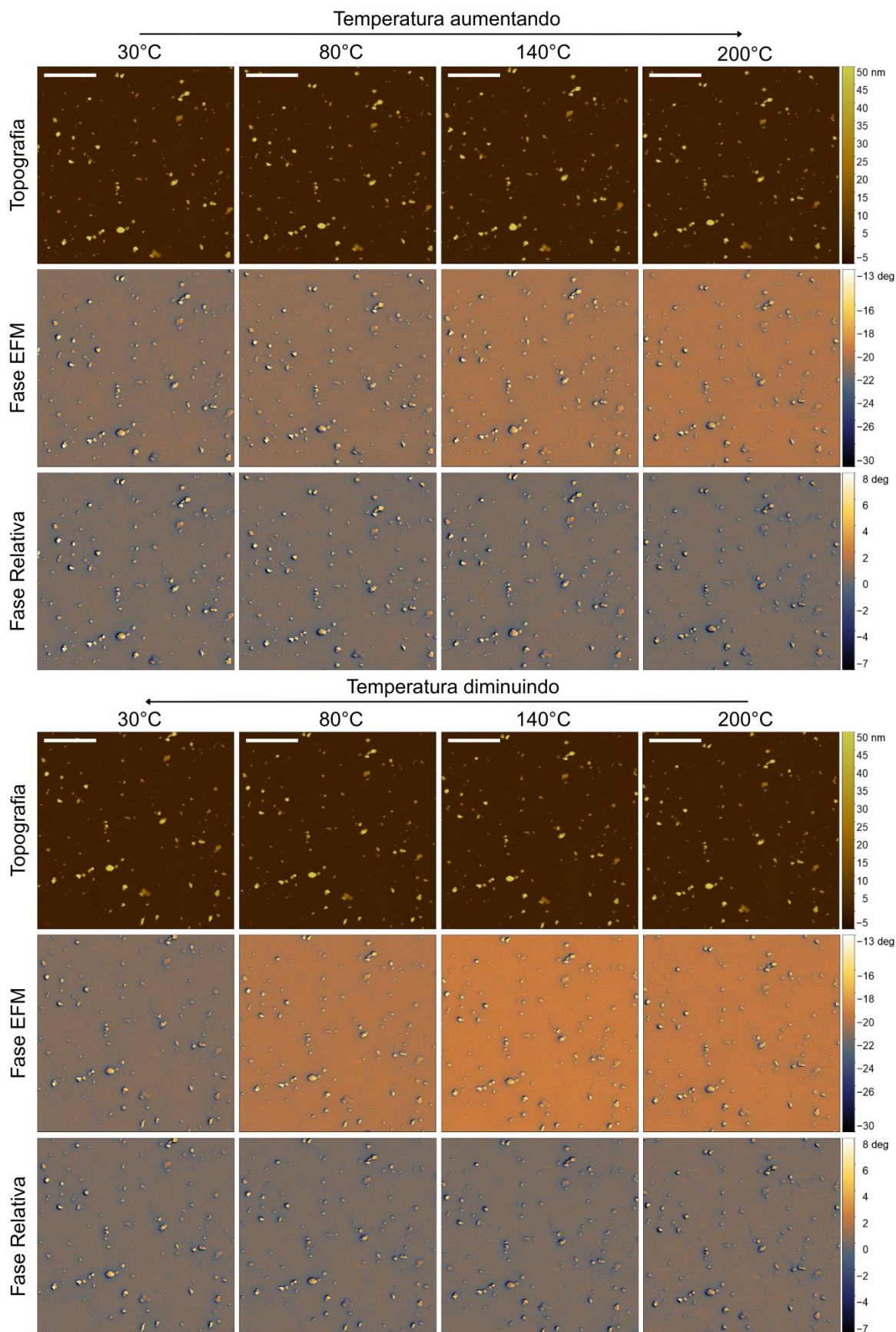


Figura 42 – Topografia, fase de EFM e fase relativa ao substrato de Si das medidas dos flocos de turmalina em atmosfera de N₂ com variação de temperatura. As barras de escala são de 2 μm.

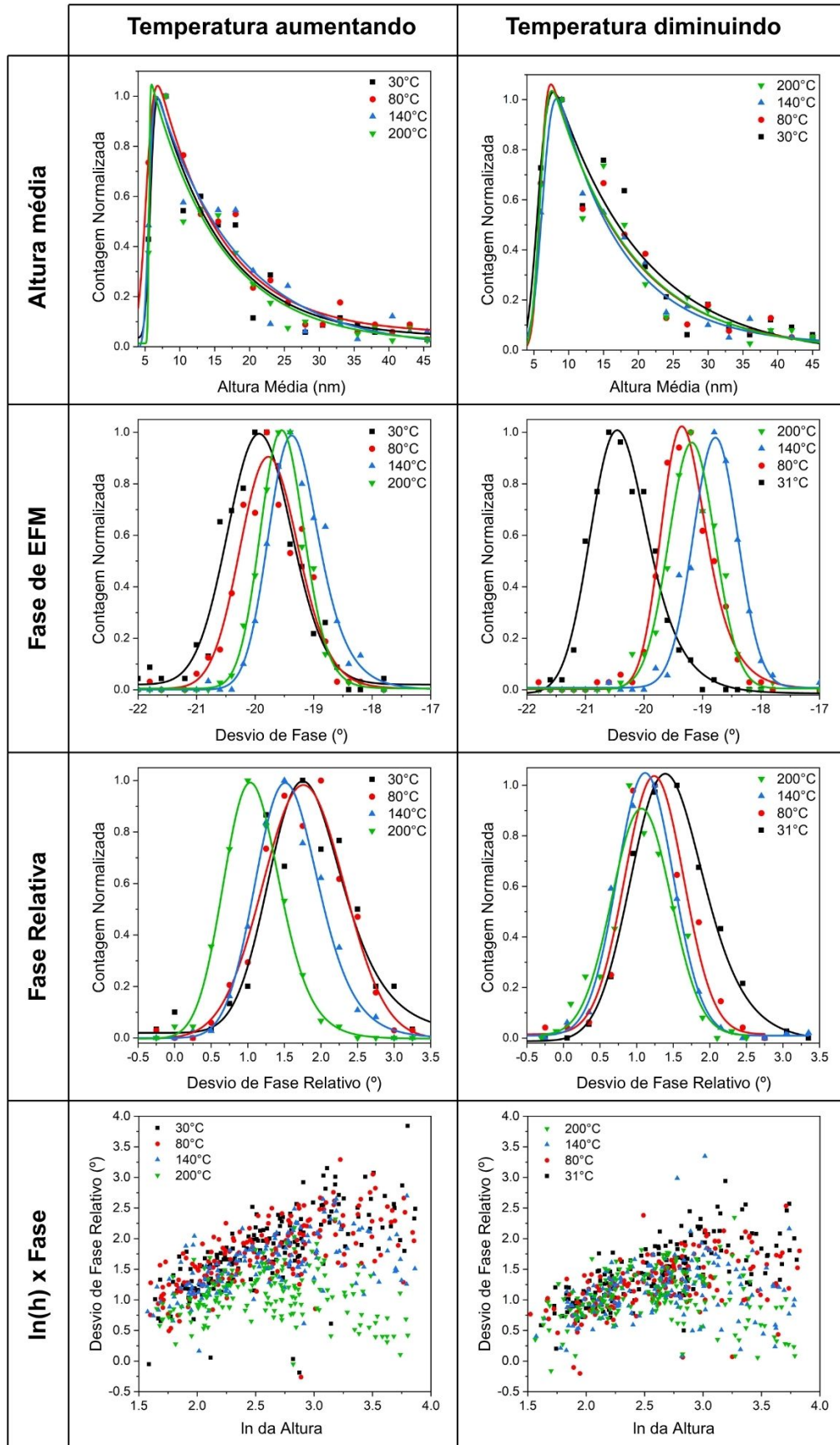


Figura 43 – Distribuições normalizadas de altura média, fase de EFM e fase relativa ao substrato de Si, e gráficos da fase relativa em função do logaritmo natural da altura média dos flocos de turmalina.

A Figura 44a apresenta os valores da moda das distribuições de fase de EFM do substrato de Si e dos flocos de turmalina para as temperaturas de todo o ciclo, e a Figura 44b mostra a moda das distribuições de fase relativa, isto é, a diferença entre a fase dos flocos e do substrato. Como podemos perceber, o comportamento da fase dos flocos mimetiza o do substrato, mas, diferente de outros materiais, como o grafeno (ver subseção 4.4.4), a diferença entre os dois varia significativamente entre as medidas. É importante observar que, ao final do ciclo de medidas, após retornar à temperatura inicial, 30°C, a fase do substrato retorna ao valor inicial, mas os flocos de turmalina apresentam um desvio de fase maior que o medido no início do ciclo, indicando uma maior polarização mesmo após o resfriamento. Outro ponto a ser observado é que, à 200°C, a fase do substrato varia entre as duas medidas realizadas nesta temperatura, mas a diferença entre o substrato e os flocos permanece constante, mostrando que essa medida só varia quando há uma variação prévia de temperatura.

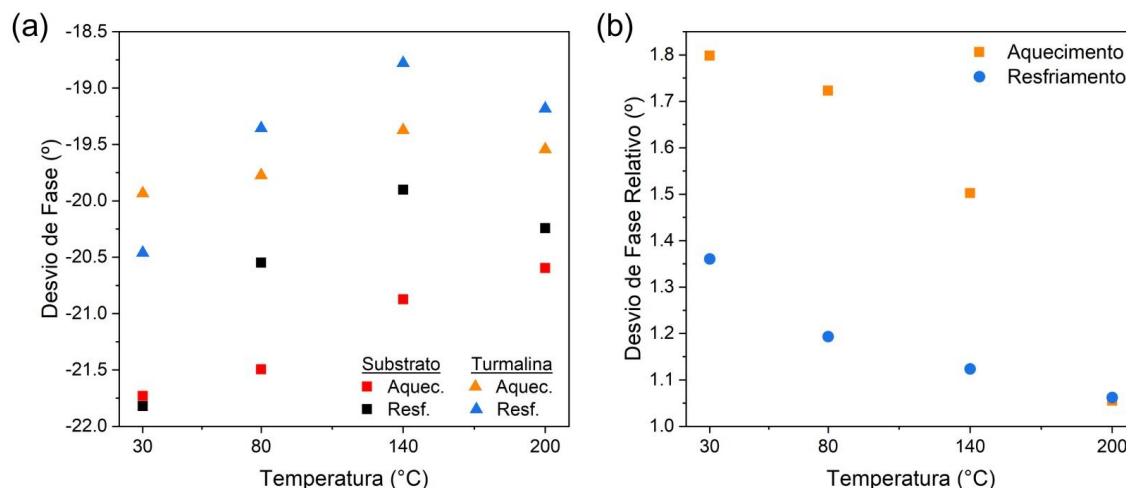


Figura 44 – (a) Moda das distribuições de fase de EFM do substrato de Si e dos flocos de turmalina. (b) Moda das distribuições de fase relativa dos flocos de turmalina.

4.4.3 Ciclo 2: Turmalina Negra em HOPG

Para estudar a influência do substrato no fenômeno observado, e também melhorar o sinal de EFM, repetimos as medidas do ciclo de temperaturas em uma amostra de turmalina depositada em substrato de HOPG. As imagens de topografia, fase de EFM e fase de EFM relativa ao substrato das medidas do ciclo em atmosfera de N_2 estão apresentadas na Figura 45. Como o substrato de HOPG é irregular, a escala de cores das imagens de topografia foi definida para garantir a melhor visualização dos flocos, mas pode não representar a altura real dos mesmos. Nestas medidas, a sonda utilizada foi uma NSC36/Al-BS, da Mikromarsh, com frequência de ressonância de 97 kHz. A tensão aplicada na sonda durante a segunda passagem foi de 7 V.

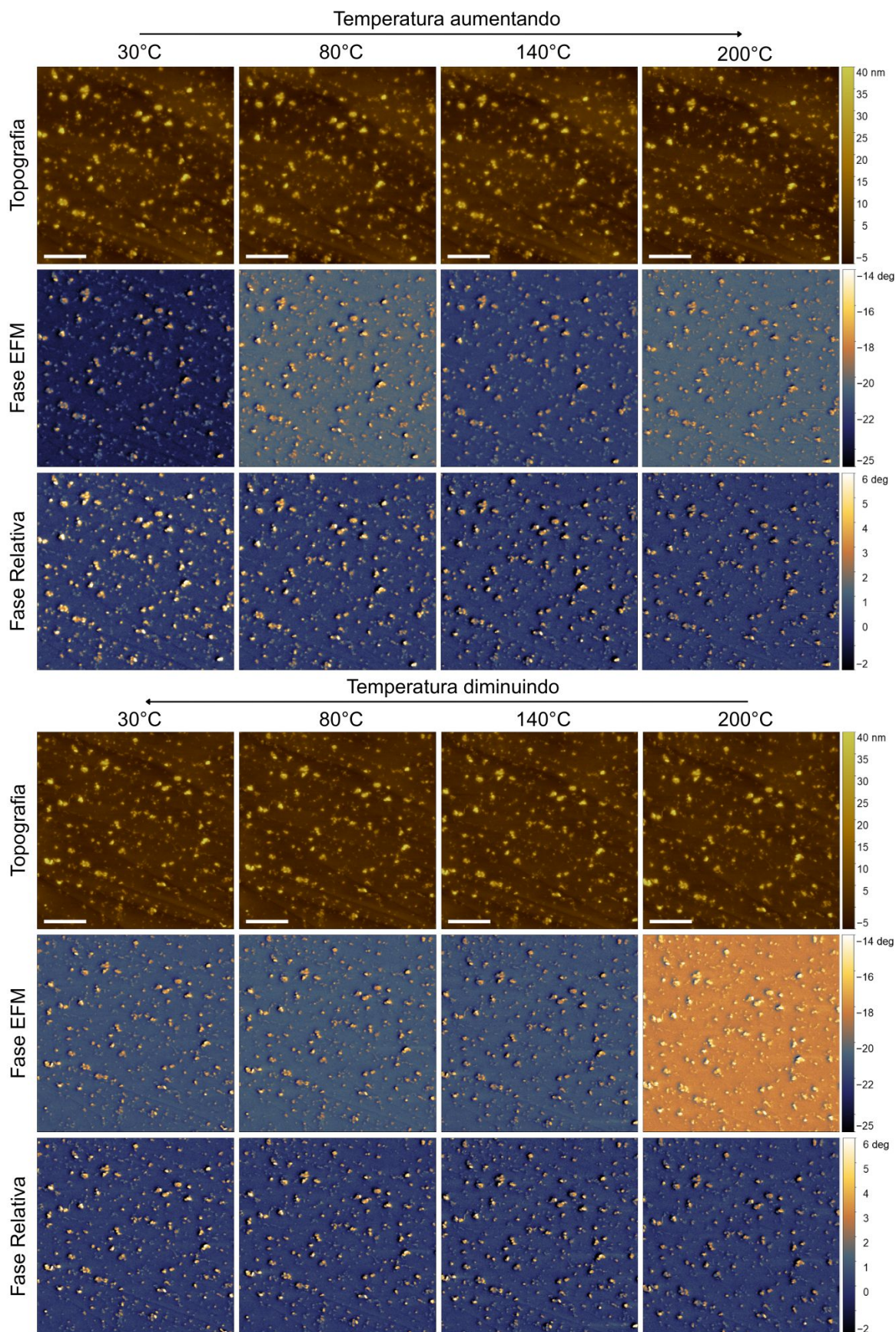


Figura 45 – Topografia, fase de EFM e fase relativa ao substrato de HOPG das medidas dos flocos de turmalina em atmosfera de N₂ com variação de temperatura. As barras de escala são de 1 μm.

Na Figura 46 podemos observar as distribuições normalizadas da fase de EFM e da fase relativa dos flocos de turmalina em substrato de HOPG para as etapas de aquecimento e resfriamento do ciclo de medidas. O comportamento observado nas distribuições de fase de EFM dos flocos em HOPG é semelhante ao verificado no substrato de silício, em que o desvio de fase diminui à medida que a temperatura aumenta.

A redução da fase relativa (diferença entre a fase do substrato e a fase dos flocos) também é observada no substrato de HOPG, sendo mais intensa na etapa de aquecimento da amostra, com uma variação de aproximadamente um grau entre as medidas em 30 e 200 °C. No resfriamento da amostra, a variação de fase foi consideravelmente menor, com um aumento significativo entre 200 e 140 °C, e pequenas variações nas medidas seguintes.

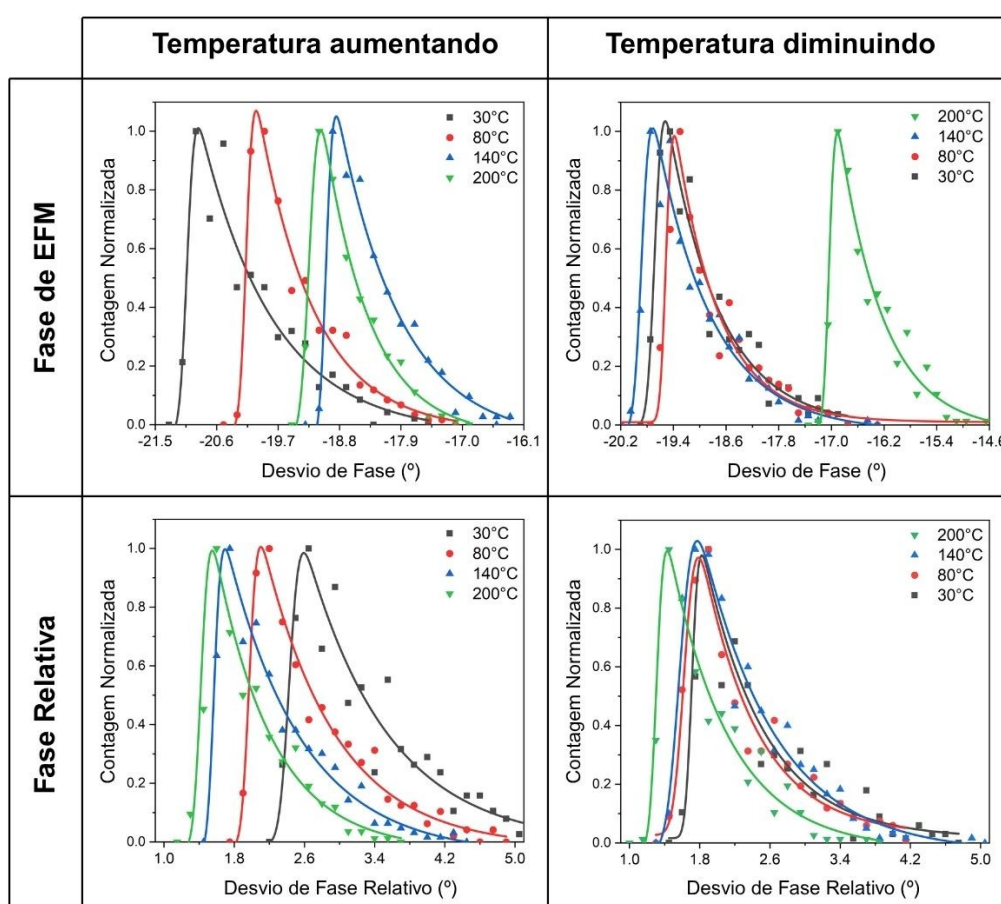


Figura 46 – Distribuições normalizadas de fase de EFM e fase relativa ao substrato de HOPG dos flocos de turmalina.

Os valores da moda das distribuições de fase de EFM do substrato e dos flocos de turmalina estão apresentados na Figura 47a. Podemos observar que o comportamento dos flocos segue o do substrato, assim como no substrato de silício, mas, diferente do que ocorreu no outro ciclo, a fase do HOPG não retornou ao seu valor inicial após o ciclo de aquecimento e resfriamento. Na Figura 47b, verifica-se que a diferença entre a fase dos flocos e do substrato de HOPG também não retorna ao valor inicial, assim como observado

com o silício, mantendo a característica da variação desta medida ser mais acentuada no aquecimento, e menos no resfriamento.

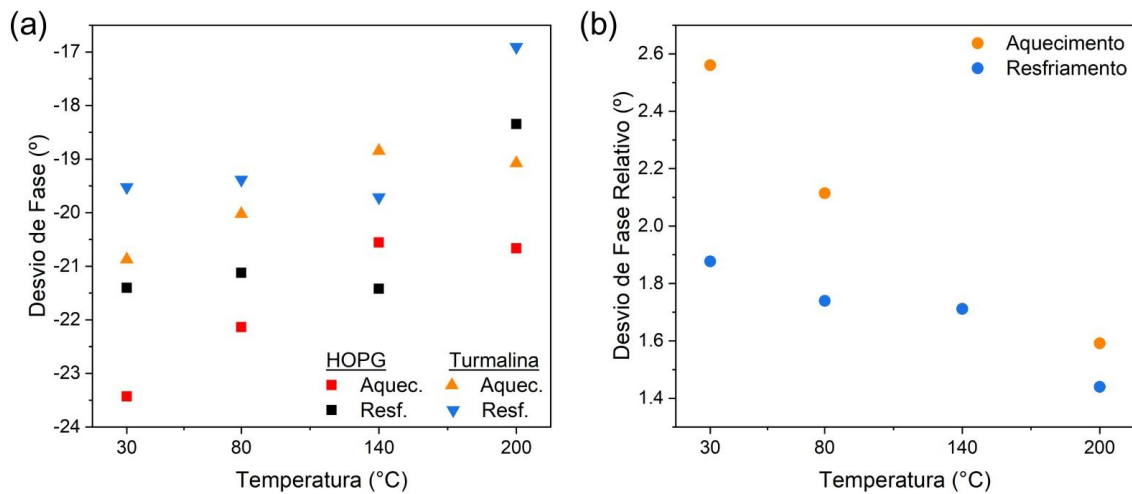


Figura 47 – (a) Moda das distribuições de fase de EFM do substrato de HOPG e dos flocos de turmalina. (b) Moda das distribuições de fase relativa dos flocos de turmalina.

4.4.4 Ciclo 3: Grafeno em Silício Dopado

Novas medidas com variação de temperatura em atmosfera inerte foram realizadas na amostra de grafeno esfoliado e depositado em substrato de silício dopado sem óxido. Desta vez, cinco medidas foram feitas em sequência em dois valores de temperatura, seguindo a seguinte ordem: 40, 200, 40, 200 e 40 °C. As imagens de topografia e fase de EFM relativa estão apresentadas na Figura 48. A sonda utilizada foi a mesma do ciclo 2, descrito na subseção anterior.

Pelas imagens de fase, podemos observar, pelo contraste dos flocos de grafeno com o substrato, que a diferença entre a fase dos mesmos é menor nas medidas à 200°C, e maior nas medidas subsequentes à 40°C. Estas diferenças são sutis, mas podem ser visualizadas de maneira mais intensa nos flocos de maior área. A princípio, este comportamento é o mesmo observado nos flocos de turmalina, mas bem menos intenso.

A Figura 49a apresenta a distribuição normalizada da fase de EFM dos flocos de grafeno. Nela, podemos observar que, na primeira medida à 200°C, os flocos polarizam mais que nas medidas à 40°C, entretanto, a polarização é menor na segunda medida à 200°C. Este comportamento mimetiza o que ocorre com o substrato, como podemos ver na Figura 49c, que apresenta a moda das distribuições de fase de EFM dos flocos e do silício. Percebe-se que, nas medidas na temperatura mais baixa, após o aquecimento e resfriamento, a fase do substrato se mantém na mesma faixa, assim como foi observado nas medidas do ciclo 2, também realizadas em silício.

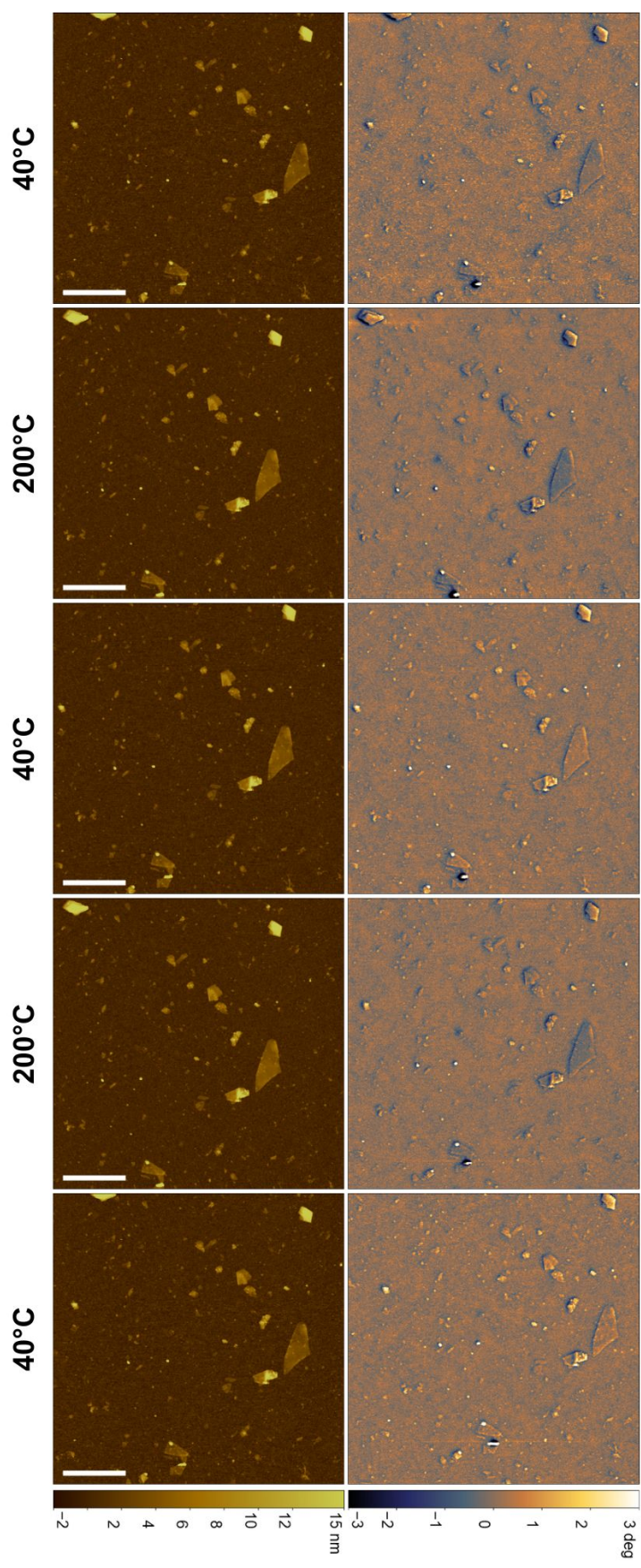


Figura 48 – Topografia e fase de EFM relativa ao substrato de Si das medidas dos flocos de grafeno em atmosfera de N₂ com ciclos de temperatura. As barras de escala são de 1 μm.

Em relação à fase relativa entre os flocos e o substrato, podemos observar, nas Figuras 49b e d, que a variação do desvio de fase é mínima entre a primeira medida à 40°C e as medidas à 200°C, de modo que a maior diferença entre elas é cerca 0,05°, muito abaixo das variações observadas para os flocos de turmalina. No entanto, a diferença entre as fases dos flocos de grafeno e o substrato de silício aumenta quando a medida é feita novamente à 40°C, com uma variação de pouco mais que 0,15° entre a primeira e a última medida nesta temperatura. Este comportamento diverge do observado para a turmalina, que apresentou uma diminuição da fase relativa ao retornar para a temperatura inicial.

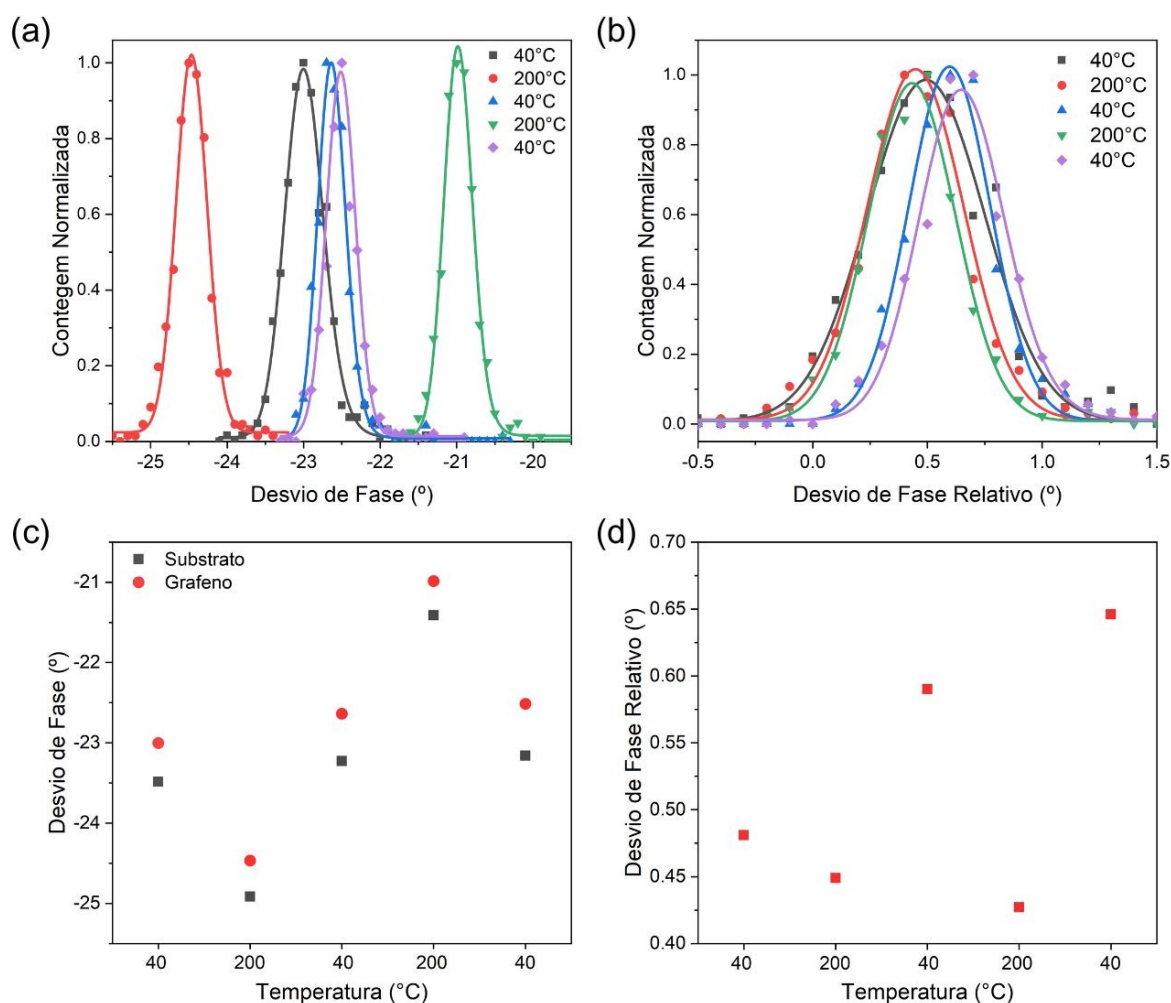


Figura 49 – Distribuições normalizadas de (a) fase de EFM e (b) fase relativa dos flocos de grafeno em substrato de silício. Moda das distribuições de (c) fase de EFM do substrato e dos flocos de grafeno e (d) fase relativa dos flocos de grafeno.

5 Conclusão

Neste trabalho utilizamos dois métodos de esfoliação em fase líquida, assistida por ultrassom e por agitação/cisalhamento, combinados com o método de esfoliação assistida por solventes, para a produção de nanomateriais a partir de três minerais: espodumena rosa, turmalina negra e titanita verde. Observando o aspecto das soluções obtidas por LPE, verificamos que as esfoliações feitas no misturador apresentaram coloração escura, o que não foi verificado nas soluções de banho ultrassônico. Medidas de MEV e EDS confirmaram que a contaminação por partículas de aço devido à degradação do rotor do misturador é responsável por esta tonalidade escurecida das soluções. Por esta razão, a esfoliação por cisalhamento foi considerada um método inadequado para os minerais estudados, podendo este resultado ser estendido para outros minerais de estrutura e dureza semelhantes.

Utilizamos as técnicas de MEV, EDS, microscopia óptica e espectroscopia Raman para a caracterização das estruturas de maior tamanho, chamadas de *bulk*, resultantes dos processos de esfoliação. Nesta etapa, observamos a influência das propriedades mecânicas, como dureza e presença de direções preferenciais de fratura/clivagem, no formato dos cristais pós esfoliação. Os grãos esfoliados de espodumena, que possui alto nível de dureza e apresenta clivagem perfeita, apresentaram formato alongado e estreito, com planos bem definidos. Já a turmalina, que não possui direções preferenciais de clivagem, resultou em grãos sem formato ou planos definidos. A titanita, que possui o menor grau de dureza entre os minerais estudados e clivagem boa, apresentou os menores cristais *bulk* pós esfoliação, mesmo com um menor tempo de ultrassom.

Medidas de AFM das nanoestruturas obtidas por LPE foram feitas em amostras de todos os minerais esfoliados em banho ultrassônico e centrifugados. Dentre todos os materiais, a espodumena apresentou o maior nível de deposição, e a titanita o pior. As imagens de topografia foram utilizadas para a obtenção de distribuições estatísticas das amostras, onde verificamos que os flocos de titanita apresentaram um aspecto mais tridimensional, isto é, maior proporção entre sua menor e maior dimensão, enquanto a espodumena apresentou o aspecto mais bidimensional. Os flocos de turmalina alcançaram resultados mais próximos da espodumena, o que, a princípio, não era esperado, vide ausência de direções preferenciais de clivagem e maior grau de dureza entre os minerais estudados.

A turmalina negra possui propriedades como piroeletricidade e piezoeletricidade. Por esta razão, medidas de EFM em diferentes temperaturas foram realizadas para observar a influência da temperatura nas propriedades elétricas deste material, e em outros materiais, grafeno e talco também esfoliados por LPE, para fins de comparação. As medidas feitas

ao ar não apresentaram variações significativas no desvio de fase de EFM em relação ao substrato, mas indicaram um possível comportamento desta grandeza, que apresentou uma tendência a diminuir quando a temperatura aumenta. O talco não apresentou este comportamento, mas o grafeno sim, porém em menor intensidade.

Como as moléculas de ar, em especial as moléculas de água, podem mascarar o efeito da piroeletricidade [69], novas medidas de EFM foram feitas em atmosfera inerte de gás N_2 . Nestas medidas, verificamos novamente o comportamento descrito anteriormente, mas com maior intensidade, e observamos que, após o resfriamento da amostra de turmalina em substrato de silício dopado, o desvio de fase do substrato retorna ao valor inicial, mas o dos flocos do mineral aumentam, indicando uma maior polarização. Variações semelhantes foram observadas em substrato de HOPG, entretanto, como a medida de fase do substrato pós resfriamento não retornou ao seu valor pré aquecimento, não podemos avaliar as mudanças nos valores absolutos do desvio de fase dos flocos, mas apenas nas variações relativas, que, novamente, apresentaram uma redução da diferença entre as fases dos flocos e do substrato com o aumento da temperatura, e aumento desta diferença com o resfriamento da amostra, permanecendo menor mesmo após retornar à temperatura inicial.

Medidas dos flocos de LPE de grafeno em substrato de silício foram feitas em atmosfera de N_2 para verificar se o comportamento da turmalina seria observado neste material. O que verificamos foi que, medidas em temperaturas mais altas reduzem a diferença entre as fases dos flocos e do substrato, mas com intensidade muito menor que os flocos de turmalina. Entretanto, ao retornarmos à temperatura inicial, o desvio de fase do substrato ficou muito próximo do medido inicialmente, mas a fase relativa do grafeno em relação ao substrato aumentou, o que indica que os flocos estão polarizando menos, apresentando um comportamento oposto ao observado na turmalina.

Referências

- [1] Gao, Enlai, Shao Zhen Lin, Zhao Qin, Markus J. Buehler, Xi Qiao Feng e Zhiping Xu: *Mechanical exfoliation of two-dimensional materials*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 115:248–262, 2018, ISSN 0022-5096. Citado na página 11.
- [2] El-Kady, Maha M., Iqbal Ansari, Charu Arora, Nidhi Rai, Sanju Soni, Dakeshwar Kumar Verma, Priyanka Singh e Alaa El Din Mahmoud: *Nanomaterials: A comprehensive review of applications, toxicity, impact, and fate to environment*. Journal of Molecular Liquids, 370:121046, 2023, ISSN 0167-7322. Citado na página 11.
- [3] Tan, Chaoliang, Xiehong Cao, Xue Jun Wu, Qiyuan He, Jian Yang, Xiao Zhang, Junze Chen, Wei Zhao, Shikui Han, Gwang Hyeon Nam, Melinda Sindoro e Hua Zhang: *Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials*. Chemical Reviews, 117(9):6225–6331, 2017. PMID: 28306244. Citado na página 11.
- [4] Paton, Keith, Eswaraiah Varrla, Claudia Backes, Ronan Smith, Umar Khan, Arlene Gallagher, Conor Boland, Mustafa Lotya, Oana Istrate, Paul King, Tom Higgins, Sebastian Barwich, Pawel Puczkarski, Iftikhar Ahmad, M. Möbius, Henrik Pettersson, Edmund Long, Joao Coelho e Jonathan Coleman: *Scalable production of large quantities, defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids*. Nature materials, 13, abril 2014. Citado na página 11.
- [5] Nicolosi, Valeria, Manish Chhowalla, Mercouri Kanatzidis, Michael Strano e Jonathan Coleman: *Liquid Exfoliation of Layered Materials*. Science (New York, N.Y.), 340:1226419, junho 2013. Citado na página 11.
- [6] Backes, Claudia, Thomas M. Higgins, Adam Kelly, Conor Boland, Andrew Harvey, Damien Hanlon e Jonathan N. Coleman: *Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation*. Chemistry of Materials, 29(1):243–255, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 17.
- [7] Huo, Chengxue, Zhong Yan, Xiu Feng Song e Haibo Zeng: *2D materials via liquid exfoliation: a review on fabrication and applications*. Science Bulletin, 60, novembro 2015. Citado na página 11.
- [8] Li, Zheling, Robert J. Young, Claudia Backes, Wen Zhao, Xun Zhang, Alexander A. Zhukov, Evan Tillotson, Aidan P. Conlan, Feng Ding, Sarah J. Haigh, Kostya S. Novoselov e Jonathan N. Coleman: *Mechanisms of Liquid-Phase Exfoliation for the Production of Graphene*. ACS Nano, 14(9):10976–10985, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03916>, PMID: 32598132. Citado na página 11.

- [9] Shen, Jianfeng, Jingjie Wu, Man Wang, Pei Dong, Jingxuan Xu, Xiaoguang Li, Xiang Zhang, Junhua Yuan, Xifan Wang, Mingxin Ye, Robert Vajtai, Jun Lou e Pulickel M. Ajayan: *Surface Tension Components Based Selection of Cosolvents for Efficient Liquid Phase Exfoliation of 2D Materials*. *Small*, 12(20):2741–2749, 2016. Citado na página 11.
- [10] Smith, Ronan J., Paul J. King, Mustafa Lotya, Christian Wirtz, Umar Khan, Sukanta De, Arlene O’Neill, Georg S. Duesberg, Jaime C. Grunlan, Gregory Moriarty, Jun Chen, Jiazhao Wang, Andrew I. Minett, Valeria Nicolosi e Jonathan N. Coleman: *Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions*. *Advanced Materials*, 23(34):3944–3948, 2011. Citado na página 11.
- [11] Coleman, Jonathan N., Mustafa Lotya, Arlene O’Neill, Shane D. Bergin, Paul J. King, Umar Khan, Karen Young, Alexandre Gaucher, Sukanta De, Ronan J. Smith, Igor V. Shvets, Sunil K. Arora, George Stanton, Hye Young Kim, Kangho Lee, Gyu Tae Kim, Georg S. Duesberg, Toby Hallam, John J. Boland, Jing Jing Wang, John F. Donegan, Jaime C. Grunlan, Gregory Moriarty, Aleksey Shmeliov, Rebecca J. Nicholls, James M. Perkins, Eleanor M. Grieveson, Koenraad Theuwissen, David W. McComb, Peter D. Nellist e Valeria Nicolosi: *Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials*. *Science*, 331(6017):568–571, 2011. Citado na página 11.
- [12] Kedawat, Garima, Pawan Kumar, Kanika Nagpal, Sharon J. Paul, V. N. Singh, Sampath Satheesh Kumar e Bipin Kumar Gupta: *New Insights into the Triton X-100 Induced Chemical Exfoliation of MoS₂ to Derive Highly Luminescent Nanosheets*. *ChemistrySelect*, 4(20):6219–6226, 2019. Citado na página 11.
- [13] Harvey, Andrew, John B Boland, Ian Godwin, Adam G Kelly, Beata M Szydłowska, Ghulam Murtaza, Andrew Thomas, David J Lewis, Paul O’Brien e Jonathan N Coleman: *Exploring the versatility of liquid phase exfoliation: producing 2D nanosheets from talcum powder, cat litter and beach sand*. *2D Materials*, 4(2):025054, março 2017. Citado na página 11.
- [14] Kaur, Harneet e Jonathan N. Coleman: *Liquid-Phase Exfoliation of Nonlayered Non-Van-Der-Waals Crystals into Nanoplatelets*. *Advanced Materials*, 34(35):2202164, 2022. Citado na página 11.
- [15] Khoshdel Salakjani, Nasim, Pritam Singh e Aleksandar Nikoloski: *Production of Lithium -A Literature Review Part 1: Pretreatment of Spodumene*. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 41, julho 2019. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 16.

- [16] Song, Yunfeng, Tianyu Zhao, Lihua He, Zhongwei Zhao e Xuheng Liu: *A promising approach for directly extracting lithium from alfa-spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate*. Hydrometallurgy, 189:105141, agosto 2019. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 16.
- [17] Gao, Tian ming, Na Fan, Wu Chen e Tao Dai: *Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): Technology, resources, environment and cost*. China Geology, 6(1):137–153, 2023, ISSN 2096-5192. Citado na página 12.
- [18] Dessemond, Colin, Francis Lajoie-Leroux, Gervais Soucy, Nicolas Laroche e Jean François Magnan: *Revisiting the Traditional Process of Spodumene Conversion and Impact on Lithium Extraction: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy*, páginas 2281–2291. Springer, Cham, janeiro 2018, ISBN 978-3-319-95021-1. Citado na página 12.
- [19] Zhang, Ming, Ekhard Salje, Simon Redfern, Ulrich Bismayer e Lee Groat: *Intermediate structures in radiation damaged titanite (CaTiSiO₅): A Raman spectroscopic study*. Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal, 25:115402, fevereiro 2013. Citado 3 vezes nas páginas 12, 16 e 50.
- [20] Frost, B.Ronald, Kevin Chamberlain e John Schumacher: *Sphene (titanite): Phase relations and role as a geochronometer*. Chemical Geology, 172:131–148, janeiro 2000. Citado na página 12.
- [21] Lameiras, Fernando Soares, E. Nunes e J. Leal: *Backgrounds for the Industrial Use of Black Tourmaline Based on Its Crystal Structure Characteristics*. Ferroelectrics, 377:107–119, setembro 2010. Citado na página 12.
- [22] Ruan, Dong, Na Na, Zhenjun Zhang e Xinming Xia: *Structure and Properties of Regenerated Cellulose/Tourmaline Nanocrystal Composite Films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 42:367 – 373, fevereiro 2004. Citado na página 12.
- [23] Liang, Jinsheng, Jun ping MENG, Guangchuan Liang, Yan wen FENG e Yan Ding: *Preparation and photocatalytic activity of composite films containing clustered TiO₂ particles and mineral tourmaline powders*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China - TRANS NONFERROUS METAL SOC CH, 16, junho 2006. Citado na página 12.
- [24] Song, Dan, Lu Wang, Weikai Sun, Yingjie Zhang, Bingham Xie, Ying Zhao, Wei Wang, Peizhi Wang, Jun Ma e Wei Cheng: *Tourmaline triggered biofilm transformation: Boosting ultrafiltration efficiency and fouling resistance*. Water Research, 264:122212, agosto 2024. Citado na página 12.

- [25] Tijing, Leonard, A. Amarjargal, Zhe Jiang, Michael Ruelo, Hem Pant, Chan Hee Park, Dong Won Kim, Dong Lee e Cheol Kim: *Antibacterial tourmaline nanoparticles/polyurethane hybrid mat containing silver nanoparticles fabricated by electrospinning and UV photoreduction*. Current Applied Physics, Accepted, janeiro 2012. Citado na página 12.
- [26] Tijing, Leonard, Michael Ruelo, A. Amarjargal, Hem Pant, Chan Hee Park, Dong Kim e Cheol Kim: *Antibacterial and superhydrophilic electrospun polyurethane nanocomposite fibers containing tourmaline nanoparticles*. The Chemical Engineering Journal, 197:41–48, julho 2012. Citado na página 12.
- [27] Yeredla, Rakesh e Huifang Xu: *Incorporating Strong Polarity Minerals of Tourmaline with Semiconductor Titania to Improve the Photosplitting of Water*. Journal of Physical Chemistry C - J PHYS CHEM C, 112, dezembro 2007. Citado na página 12.
- [28] Wang, Chaohui, Qian Chen, Tengting Guo e Lian Zhang: *Preparation and adsorption properties of nano-graphene oxide/tourmaline composites*. Nanotechnology Reviews, 10:1812–1826, novembro 2021. Citado na página 12.
- [29] Wang, Chaohui, Qian Chen, Tengting Guo e Qiang Li: *Environmental effects and enhancement mechanism of graphene/tourmaline composites*. Journal of Cleaner Production, 262:121313, março 2020. Citado na página 12.
- [30] Shiyu, Zhang, Jun Sun, Di Hu, Chao Xiao, Qiqi Zhuo, JianJun Wang, Chuanxiang Qin e Lixing Dai: *Large Sized Graphene Oxide/Modified Tourmaline Nanoparticles Aerogel with Stable Honey-comb-like Structure for High-efficiency PM2.5 Capture*. Journal of Materials Chemistry A, 6, julho 2018. Citado na página 12.
- [31] Lang, Sidney: *A 2400 year history of pyroelectricity: from Ancient Greece to exploration of the solar system*. British Ceramic Transactions, 103:65–70, abril 2004. Citado na página 14.
- [32] Zhao, Chang chun, Li bing Liao e Jie Xing: *Correlation between intrinsic dipole moment and pyroelectric coefficient of Fe-Mg tourmaline*. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 21:105–112, fevereiro 2014. Citado na página 14.
- [33] Kishore, Ravi e Shashank Priya: *A Review on Low-Grade Thermal Energy Harvesting: Materials, Methods and Devices*. Materials, 11:1433, agosto 2018. Citado na página 14.
- [34] Zhang, Ding, Heting Wu, Chris Bowen e Ya Yang: *Recent Advances in Pyroelectric Materials and Applications*. Small, 17:2103960, outubro 2021. Citado na página 14.

- [35] Zong-Zhe, Jin, Ji Zhi-Jiang, Liang Jin-Sheng, Wang Jing e Sui Tong-Bo: *Observation of spontaneous polarization of tourmaline*. Chinese Physics, 12:222, janeiro 2003. Citado na página 14.
- [36] Zhou, Guojun, Hao Liu, Chen Kairen, Xinghui Gai, Changchun Zhao, Libing Liao, Kun Shen, Zhenjun Fan e You Shan: *The origin of pyroelectricity in tourmaline at varying temperature*. Journal of Alloys and Compounds, 744, fevereiro 2018. Citado na página 15.
- [37] Oliveira, Raquel, Daniel Vasconcelos, Vinicius Barros, Helen Khoury e Susana Souza: *Characterization of alfa-spodumene to OSL dosimetry*. Radiation Physics and Chemistry, 95:141–144, fevereiro 2014. Citado na página 15.
- [38] Pommier, C., Bonner Denton e R. Downs: *Raman Spectroscopic Study of Spodumene (LiAlSi₂O₆) Through the Pressure-Induced Phase Change From C2/c to P21/c*. Journal of Raman Spectroscopy, 34:769 – 775, outubro 2003. Citado na página 15.
- [39] Ferraz, G.M., J.R.B. Paião, S. Watanabe e Susana Souza: *Synthetic spodumene polycrystals as a TL dosimetric material*. Radiation Measurements - RADIAT MEAS, 43:387–391, fevereiro 2008. Citado na página 15.
- [40] Lishi, Ma, Li Ping e Cao Yong: *First-principles calculations of electronic structures and optical, phononic, and thermodynamic properties of monoclinic alfa-spodumene*. Ceramics International, 43, fevereiro 2017. Citado na página 15.
- [41] Choubey, Pankaj, Min seuk Kim, Rajiv Srivastava, Jae chun Lee e Jin Young Lee: *Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources*. Minerals Engineering, 89:119–137, abril 2016. Citado na página 16.
- [42] Speer, J. A. e G. V. Gibbs: *The crystal structure of synthetic titanite, CaTiOSiO₄, and the domain textures of natural titanites*. American Mineralogist, 61(3-4):238–247, abril 1976, ISSN 0003-004X. Citado na página 16.
- [43] Chavalekvirat, Panwad, Wisit Hirunpinyopas, Krittapong Deshsorn, Kulpavee Jitapunkul e Pawin Iamprasertkun: *Liquid Phase Exfoliation of 2D Materials and Its Electrochemical Applications in the Data-Driven Future*. Precision Chemistry, 2:300–329, março 2024. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- [44] Shchukin, Dmitry G., Ekaterina Skorb, Valentina Belova e Helmut M \ddot{o} hwald: *Ultrasound Cavitation at Solid Surfaces*. Advanced Materials, 23(17):1922–1934, 2011. Citado na página 17.

- [45] Rae, James, Muthupandian Ashokkumar, Olivier Eulaerts, Clemens von Sonntag, Jacques Reisse e Franz Grieser: *Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions*. Ultrasonics Sonochemistry, 12(5):325–329, 2005, ISSN 1350-4177. Citado na página 17.
- [46] Gutiérrez, M. e A. Henglein: *Preparation of colloidal semiconductor solutions of MoS₂ and WSe₂ via sonication*. Ultrasonics, 27(5):259–261, 1989, ISSN 0041-624X. Citado na página 17.
- [47] Islam, Mohammad, Shaila Afroj, Mohammad Abbas Uddin, Daria Andreeva, Kostya Novoselov e Nazmul Karim: *Graphene and CNT-Based Smart Fiber-Reinforced Composites: A Review*. Advanced Functional Materials, 32:2205723, agosto 2022. Citado na página 18.
- [48] Moreira, Silvino, Patricia Silveira, Aline Norberto Ferreira, Dérica Tavares, Adriano Dorigan, Gabriella Ramos, Indiara Pinheiro, Larissa Souza e Eduardo Alves: *XX Simpósio de Manejo de Doenças de Plantas Proteção de Cultivos*. Universidade Federal de Lavras, 2022, ISBN 978-65-00-59327-3. Citado na página 19.
- [49] Goldstein, Joseph I., Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, A. D. Romig, Charles E. Lyman, Charles Fiori e Eric Lifshin: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*. Springer New York, 2ª edição, 1992, ISBN 978-1-4612-7653-1. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 21.
- [50] *Scanning Electron Microscopy*, 2025. https://millwiki.mse.gatech.edu/index.php?title=Scanning_Electron_Microscopy, Acesso em: 3 jul. 2025. Citado na página 21.
- [51] Roque, Rita: *X-ray imaging using 100 um thick Gas Electron Multipliers operating in Kr-CO₂ mixtures*. Tese de Doutorado, Faculty of Sciences and Technology, University of Coimbra, junho 2018. Citado na página 22.
- [52] Liu, Kunxiang, Qi Zhao, Bei Li e Xia Zhao: *Raman Spectroscopy: A Novel Technology for Gastric Cancer Diagnosis*. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 10:856591, março 2022. Citado na página 23.
- [53] 3.2. *Raman spectroscopy*. <https://sisu.ut.ee/heritage-analysis/32-raman-spectroscopy/>, Acesso em: 4 jul. 2025. Citado na página 23.
- [54] Mironov, Victor: *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. Russian Academy of Sciences, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- [55] *Tip Surface Interaction*. https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/afm/tip_surface_interaction.php, Acesso em: 8 jul. 2025. Citado na página 26.

- [56] *Lateral Force Microscopy (LFM)*. <https://www.parksystems.com/en/products/research-afm/AFM-modes/Nanomechanical-Modes/lateral-force-microscopy--lfm->, Acesso em: 8 jul. 2025. Citado na página 27.
- [57] Magonov, Sergei: *Chapter 10 - VISUALIZATION OF POLYMERS AT SURFACES AND INTERFACES WITH ATOMIC FORCE MICROSCOPY*. Em Nalwa, Hari Singh (editor): *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, páginas 393–430. Academic Press, Burlington, 2001, ISBN 978-0-12-513910-6. Citado na página 29.
- [58] *Electrostatic Force Microscopy (EFM)*. <https://www.parksystems.com/en/products/research-afm/AFM-modes/Electrical-Modes/electrostatic-force-microscopy--efm->, Acesso em: 9 jul. 2025. Citado na página 30.
- [59] Fernandes, Thales, Douglas Miquita, Eder Soares, Adelina Santos, Luiz Caçado e Bernardo Neves: *A semi-automated general statistical treatment of graphene systems*. 2D Materials, 7, março 2020. Citado na página 36.
- [60] Santos, Joyce, Mariana Prado, Helane Moraes, Samuel Sousa, Elisangela Silva-Pinto, Luiz Caçado e Bernardo Neves: *Topological vectors as a fingerprinting system for 2D-material flake distributions*. npj 2D Materials and Applications, 5:51, maio 2021. Citado 4 vezes nas páginas 36, 53, 54 e 56.
- [61] Germinario, C. e C. Grifa: *Image Analysis in Forensic Mineralogy*, páginas 291–311. Springer International Publishing, Cham, 2023, ISBN 978-3-031-08834-6. Citado na página 38.
- [62] Filippov, Lev, Saeed Farrokhpay, Lichau Lyo e Inna Filippova: *Spodumene Flotation Mechanism*. Minerals, 9:372, junho 2019. Citado na página 43.
- [63] Buzatu, Andrei e Nicolae Buzgar: *THE RAMAN STUDY OF SINGLE-CHAIN SILICATES*. Analele Stiintifice ale Universitatii “Al. I. Cuza” din Iasi. Seria Geologie, LVI:107–125, janeiro 2010. Citado 3 vezes nas páginas 46, 47 e 48.
- [64] Sharma, Shiv K. e Bruno Simons: *Raman study of crystalline polymorphs and glasses of spodumene composition quenched from various pressures*. American Mineralogist, 66(1-2):118–126, fevereiro 1981. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 47.
- [65] Gasharova, Biliana, Borianna Mihailova e Ludmil Konstantinov: *Raman spectra of various types of tourmaline*. European Journal of Mineralogy, 9(5):935–940, setembro 1997. Citado na página 48.

- [66] Makreski, Petre e Gligor Jovanovski: *Minerals from Macedonia: XXIII. Spectroscopic and structural characterization of schorl and beryl cyclosilicates*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 73(3):460–467, 2009, ISSN 1386-1425. Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences - Sensu Latu. Citado na página 48.
- [67] Łodziński, M., Roman Wrzalik e Maciej Sitarz: *Micro-Raman spectroscopy studies of some accessory minerals from pegmatites of the Sowie Mts and Strzegom-Sobótka massif, Lower Silesia, Poland*. Journal of Molecular Structure, 744-747:1017–1026, junho 2005. Citado na página 50.
- [68] Chacham, Hélio, Joyce Santos, Flávia Pacheco, Diego Lopez, Rozana Martins, Jessica Del’Boccio, Eder Soares, Rodrigo Altoé, Clascidia Furtado, Flavio Plentz, Bernardo Neves e Luiz Cançado: *Controlling the Morphology of Nanoflakes Obtained by Liquid-Phase Exfoliation: Implications for the Mass Production of 2D Materials*. ACS Applied Nano Materials, 3, dezembro 2020. Citado na página 54.
- [69] Martin Olmos, Cristina, Adam Stieg e James Gimzewski: *Electrostatic force microscopy as a broadly applicable method for characterizing pyroelectric materials*. Nanotechnology, 23:235701, maio 2012. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 69.