

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Marco Túlio Fonseca Rodrigues

**Estudos Físico-Químicos da Formação de Filmes
Finos de Carbon Black Assistida por Vórtice**

Belo Horizonte
2013

UFMG/ICEX/DQ.937^a
D.519^a

Marco Túlio Fonseca Rodrigues

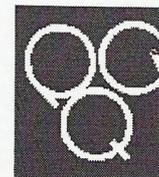
**Estudos Físico-Químicos da Formação de Filmes Finos de
Carbon Black Assistida por Vórtice**

Dissertação apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da Uni-
versidade Federal de Minas Gerais como requisito
parcial para a obtenção do grau de Mestre em
Química Físico-Química.

Belo Horizonte
2013

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICE_x
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



**"Estudos Físico-Químicos da Formação de Filmes Finos de "Carbon Black"
Assistida por Vórtice"**

Marco Túlio Fonseca Rodrigues

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Glaura Goulart Silva

Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG

Henrique

Prof. Luis Henrique Mendes da Silva
UFV

Pedro L. M. Barbosa

Prof. Pedro Licínio de Miranda Barbosa
UFMG

Belo Horizonte, 22 de fevereiro de 2013.

R696e Rodrigues, Marco Túlio Fonseca
2013 Estudos físico-químicos da formação de filmes finos
D de carbon black assistida por vórtice / Marco Túlio
 Fonseca Rodrigues. 2013.
 xiii, 67 f. : il.

Orientador: Glaura Goulart Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Filmes finos - Teses
3. Energia - Armazenamento - Teses 4. Colóides -
Teses I. Silva, Glaura Goulart, Orientadora II.
Título.

CDU 043

*A Arnaldo Fonseca,
por despertar em mim a curiosidade necessária.*

Agradecimentos

Um muito obrigado

- à Profa. Glaura, por todas as oportunidades, toda a confiança e todos os ensinamentos ao longo desses anos;
- to Prof. Ajayan, for the opportunity of working in his group;
- ao Rodrigo e à Hállen, por toda a ajuda;
- to Kaushik, Shaiju and Leela, for all I could learn from them;
- aos meus pais e irmãos, pelo infinito amor;
- aos meus familiares, por todo o carinho;
- à Lauroca, por tudo;
- à Raquel e ao Luís, por me acolherem, pelas noites na varanda e, principalmente, pelas lasanhas;
- à Mei, ao Limão e ao Marcelo, incansáveis companheiros de exílio;
- aos amigos Fox, Top, Mix e El, velhos de guerra;
- ao Pim, Vi, Maguim, Vitim, João, Cascão e Taliba, pelas risadas e pelos cafés;
- ao Mateus, pela cerveja semanal via Skype;
- ao Leandro, "porque amigo que é amigo...";
- a Uóli, Gambá, Gui, Nati, Poly, Jet, Pato, Cobrao e companhia, por serem bróder;
- to Ken, Preeya, Renuka, Sehmus, Jaime, Esam, Tsanka, Zi'Ang, Ali, Adnan, Fernando, Danny, Eleazar, Kunttal, Kalaga, Hemtej, Ashok, Suzana, Mayra, Daniel and Rafael, for being the best part of my time in Houston;

- to Maria, mi querida, for taking care of everybody in MEMS.

“I’d like to be situated like Lord Kelvin - free to do research as I wish”.

– Irving Langmuir

CONTEÚDO

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xi
Resumo	xii
Abstract	xiii
1 Introdução	1
1.1 Retenção de Partículas em uma Interface	4
1.1.1 Critérios de Flotação	4
1.1.2 Formalismo Termodinâmico	6
1.2 Filmes Interfaciais	10
1.3 Teoria de Solubilidade	14
1.4 Supercapacitores	19
2 Materiais e Métodos	22
2.1 Instrumentação	22
2.2 Carbon Black	23
2.2.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho	24

2.2.2	Difração de Raios X	25
2.3	Preparo de Dispersões	25
2.4	Preparo de Filmes Finos	27
2.4.1	Material do béquer e limpeza do substrato	27
2.4.2	Medida da área lateral dos filmes	28
2.4.3	Análise espectral da subfase	28
2.4.4	Pesagem dos filmes	28
2.5	Correção de Volume de Gota	29
3	Resultados e Discussão	31
3.1	Experimentos de Controle e Agitação	33
3.2	Análise da Subfase	33
3.3	Análise da Área Lateral dos Filmes	37
3.4	Morfologia dos Filmes	41
3.4.1	Microscopia Óptica	41
3.4.2	Microscopia de Força Atômica	42
3.5	Modelagem do Desequilíbrio Energético	43
3.6	Supercapacitores	48
3.6.1	Preparo de Supercapacitores	48
3.6.2	Medidas Eletroquímicas	50
3.7	Aplicação da Técnica a Outros Materiais de Carbono	52
3.7.1	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas	52
3.7.2	Nanotubos de Carbono de Parede Simples e Grafeno	55
3.7.3	Razões para a descontinuidade de filmes	56

4 Conclusões	58
Perspectivas	60
Bibliografia	61

LISTA DE FIGURAS

1.1	Imagens de amostras de <i>carbon black</i> obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão: a) detalhe de uma partícula primária, mostrando os vários domínios grafíticos que a compõem (adaptado de [5]); b) agregado contendo várias partículas primárias ([6]).	2
1.2	Preparo de filmes finos de <i>carbon black</i> : a) uma dispersão do CB em um solvente orgânico é gotejada sobre a água em agitação; b) forma-se um filme na interface água-ar; c) o filme pode ser coletado em um substrato imerso na fase aquosa; d) o filme obtido apresenta alta transparência.	4
1.3	Filmes de <i>carbon black</i> coletados em diferentes substratos: a) aço inoxidável; b) papel filtro; c) quartzo; d) vidro.	5
1.4	Ângulo de contato θ de uma partícula esférica situada em uma interface hipotética água-óleo (baseado em [23]).	7
1.5	a) ilustração do estado (1), no qual a partícula ocupa uma posição na interface; b) ilustração do estado (2), no qual a partícula encontra-se completamente imersa na fase aquosa; c) valores de ΔG_{dW} em função do ângulo de contato para uma situação em que $r = 10$ nm, $\gamma_{OW} = 50$ mN m ⁻¹ e $T = 297,0$ K (adaptado de [23]); d) energias de deslocamento da partícula de (c), para $\theta=100^\circ$, para a água (esquerda) e para o óleo (direita). A magnitude do trabalho necessário em ambos os casos mostra que a partícula está confinada na interface.	9

1.6	Esquema sobre a técnica de Langmuir-Blodgett para obtenção de filmes finos: a) subfase contendo uma barreira móvel, responsável pela aplicação da pressão lateral; b) moléculas anfifílicas retidas sobre a superfície formando um filme coeso após a compressão da barreira; c) obtenção de filme fino com espessura molecular pela retirada do substrato da subfase.	12
1.7	Imagens de Microscopia Óptica de filmes preparadas com partículas de sílica sem tratamento (a) e funcionalizadas com grupos butóxido (b), decóxido (c) e dodecóxido (d) (adaptado de [33]).	15
1.8	Representação da esfera de solubilidade no espaço de Hansen. O ponto 1 representa o soluto e o ponto 2 é um possível solvente. A dissolução ocorre quando R_{12} é menor que R_o (adaptada de [44]).	18
2.1	Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra de <i>carbon black</i> : a) agregados de CB; b) partículas primárias, apresentando estruturas em camadas.	23
2.2	Espectro de absorção no infravermelho para o <i>carbon black</i>	24
2.3	a) Difratoograma para o <i>carbon black</i> ; b) Ampliação de uma região do difratoograma para evidenciar o pico pouco intenso relacionado a (101).	25
2.4	Fórmulas estruturais planas dos solventes empregados para dispersar o <i>carbon black</i>	26
3.1	Fotografia de um filme de <i>carbon black</i> formado na interface água-ar pela sonicação de uma dispersão aquosa de CB. Originalmente o filme era contínuo e recobria toda a superfície. As rachaduras vistas na foto ocorreram após manipulação do recipiente.	31
3.2	Análise espectrofotométrica da subfase após o gotejamento de uma dispersão em acetona: a) Espectro de absorção da subfase típico na região do UV-visível após a adição de diferentes volumes de dispersão $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$. Valores de absorvância em 499 nm em função do volume gotejado para dispersões de concentração $0,05$ (b), $0,10$ (c) e $0,20$ (d) mg mL^{-1}	35

- 3.3 a) Curva analítica correlacionando a absorvância em 499 nm com a concentração de *carbon black* em dispersões aquosas; b) Fator de transporte normalizado em função da concentração de dispersões em acetona utilizadas no experimento. O maior valor foi tomado como unitário. 36
- 3.4 Área lateral normalizada dos filmes em função do volume gotejado para dispersões de acetona de concentrações 0,10 (a) e 0,20 (b) mg mL⁻¹; c) Área lateral do filme em função da concentração da dispersão para um mesmo volume de 0,10 mL gotejado. 38
- 3.5 Reprodutibilidade no valor da área lateral dos filmes: a) filme típico preparado formado utilizando 0,30 mL de uma dispersão de CB em acetona com concentração de 0,20 mg mL⁻¹; b) Áreas laterais para 5 amostras preparadas sob as mesmas condições. As áreas foram normalizadas, atribuindo-se valor unitário à média. 39
- 3.6 a) Dependência área lateral dos filmes com a natureza do solvente empregado para dispersar o *carbon black*; b) Dependência da área lateral com o volume da gota gerada pela seringa, para diferentes solventes e para agulhas de diferentes calibres. Em todos os casos os filmes foram preparados utilizando-se 0,10 mL de dispersão com concentração 0,20 mg mL⁻¹. As barras de erro representam o desvio padrão calculado para cada ponto a partir de pelo menos 3 medições (5 para a maioria). 40
- 3.7 Evolução da morfologia do filme em função das condições de preparo empregando dispersões de CB em acetona: a) 0,40 mL de dispersão 0,20 mg mL⁻¹; b) 0,80 mL de dispersão 0,20 mg mL⁻¹; c) 0,10 mL de dispersão 0,30 mg mL⁻¹; d) adição suficiente de dispersão para fazer com que o filme recubra toda a interface. Todas as imagens foram obtidas com magnificação de 50x e são representativas da morfologia geral do filme. 42
- 3.8 Imagens de Microscopia de Força Atômica para filmes preparados pelo gotejamento de 0,10 mL de dispersões de CB em diferentes solventes e concentrações: a) acetona 0,10 mg mL⁻¹; b) acetona 0,15 mg mL⁻¹; c) acetona 0,20 mg mL⁻¹; d) acetona 0,30 mg mL⁻¹; e) 2-propanol 0,20 mg mL⁻¹; f) THF 0,20 mg mL⁻¹. 44

-
- 3.9 No seio da dispersão, as partículas de *carbon black* mantêm-se separadas por efeito de estabilização pelas moléculas do solvente (representadas na cor verde). Após o gotejamento da dispersão sobre a subfase, moléculas de água (em vermelho) entram em contato com o CB e a solvatação menos efetiva por parte da água leva à agregação dessas partículas. 46
- 3.10 Esquema da geometria planar utilizada na construção dos supercapacitores. O eletrólito é aplicado sobre o corte entre os eletrodos. 49
- 3.11 Caracterização do supercapacitor preparado com eletrodos de CB produzidos a partir do gotejamento de 0,10 mL de dispersão 0,20 mg mL⁻¹ em acetona: a) voltamogramas nas velocidades de varredura 1, 20, 60 e 100 mV s⁻¹; b) ciclagem galvanostática de carga/descarga com densidade de corrente de 46 mA g⁻¹ em janela de 1 V; c) estabilidade eletroquímica após dez mil ciclos, a 28 mA g⁻¹ em janela de 0,5 V. 50
- 3.12 Filmes de nanotubo de carbono de paredes múltiplas preparados usando 0,20 mL de dispersões com concentração 0,06 mg mL⁻¹, usando como solvente: a) acetona; b) 1-metil-2-pirrolidona. 53
- 3.13 Imagens de Microscopia de Força Atômica de filmes de nanotubo de carbono de paredes múltiplas, preparados usando 0,20 mL de dispersões com concentração 0,20 mg mL⁻¹ em acetona. Em (a) a área de varredura é de 5 x 5 μm e em (b), de 10 x 10 μm. 55
- 3.14 a) Agregados de nanotubo de parede simples retidos sobre a interface após o gotejamento de 0,60 mL de dispersão 0,23 mg mL⁻¹ em acetona; b) Ilustração de um fluido rotacional, exibindo movimento de rotação de uma fração da superfície, em adição ao movimento circular global. O espaçamento das linhas de fluxo na figura não reflete o perfil real de velocidades tangenciais. 56

LISTA DE TABELAS

- 3.1 Espessura e rugosidade medidas para filmes preparados a partir de diferentes dispersões de *carbon black*. 43
- 3.2 Parâmetros de Hansen para algumas amostras de *carbon black* e para os solventes estudados. Os índices D, P e H denotam que o parâmetro modela interações apolares, polares e ligações de hidrogênio, respectivamente. 47
- 3.3 Desequilíbrio energético (Δ_{CB}) entre a água e os solventes estudados, calculado de acordo com a Equação 3.5, para as três amostras de *carbon black*. 48

Resumo

O propósito deste trabalho foi estudar uma nova técnica que possibilita a formação de filmes finos de *carbon black* em poucos minutos. O procedimento consiste na adição controlada de uma dispersão estável do material de carbono sobre a superfície da água, perturbada por um vórtice. Foi observado que a presença do vórtice possibilita a obtenção de filmes com maior homogeneidade. Foi realizada, ainda, uma investigação físico-química dos diversos fatores que influenciam as propriedades dos filmes. Os filmes obtidos podem ser coletados em virtualmente qualquer substrato hidrofílico e apresentam boa condutividade elétrica e alta transparência. Como exemplo de aplicação, filmes com cerca de 200 nm de espessura foram utilizados como eletrodos de supercapacitor.

Abstract

In this work a new self-assembly technique is presented, allowing the fast formation of *carbon black* thin films. It consists in the controlled addition of a stable carbon material's dispersion over the water surface, disturbed by a vortex. The vortex, although not essential for the film formation, was found to drastically improve film homogeneity. A physical chemical study concerning how several parameters could be used to tune film properties was also conducted. The self-assembled films, which can be picked up in any hydrophilic substrate, showed a good electrical conductivity and a high optical transparency. As an application example, films about 200 nm thick were employed as supercapacitor electrodes.

Introdução

Os avanços recentes no campo da eletrônica ocasionaram um aumento nos esforços para a produção consistente de filmes finos que apresentem boa condutividade eletrônica e alta transparência. Filmes nanométricos com essas características podem ser aplicados com várias funções em alguns dispositivos, como displays [1], sensores e armazenadores de energia [2]. Entre os materiais investigados para esse tipo de aplicação, há um destaque para as nanoestruturas de carbono, como os nanotubos e o grafeno.

O carbono é um dos mais versáteis elementos químicos. As diferentes hibridizações que podem ser assumidas por seus orbitais de fronteira propiciam a existência de uma miríade de nanoestruturas que diferem entre si não só pela conectividade, mas também pela organização tridimensional. Essa possibilidade de variação no comportamento químico, somada a propriedades inerentes de materiais nanométricos, favorece a formação de estruturas interessantes dos pontos de vista tecnológico e científico, como o *carbon black*, o grafeno, o fullereno e os nanotubos.

O *carbon black* (CB) é uma forma nanoparticulada do carbono produzida pela combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos na fase vapor [3, 4]. Durante a síntese, os átomos de carbono e radicais aromáticos gerados a altas temperaturas se combinam em estruturas planares que tendem a se associar em camadas, na forma de cristalitos grafíticos [4]. Esses cristalitos fundem-se com orientação aleatória em um arranjo compacto, formando estruturas quase esféricas, chamadas partículas primárias. Um exemplo de partícula primária visualizada com um Microscópio Eletrônico de Transmissão pode ser visto na Figura 1.1a. A presença dos planos grafíticos, com orientação variando dentro da partícula pode ser diretamente observada na micrografia. As partículas primárias tendem a se

aglomerar, assumindo arquiteturas tridimensionais complexas, como a mostrada na Figura 1.1b. As dimensões das partículas primárias são dependentes do pro-

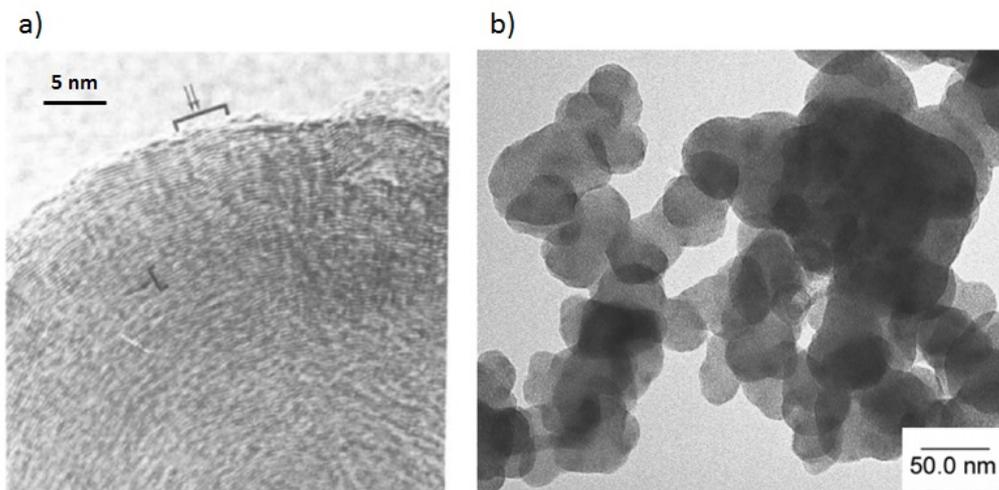


Figura 1.1: Imagens de amostras de *carbon black* obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão: a) detalhe de uma partícula primária, mostrando os vários domínios grafíticos que a compõem (adaptado de [5]); b) agregado contendo várias partículas primárias ([6]).

cesso de produção, podendo variar de 10 a 100 nm [4], e influenciam diretamente as propriedades finais do material. O *carbon black* pode ser encontrado em duas formas gerais de agregados, chamados *low-structure* e *high-structure*. No *CB low-structure* as partículas primárias tendem a se aglomerar em estruturas compactas e mais bem empacotadas, enquanto que no *high-structure* a agregação leva à formação de estruturas bastante ramificadas [7]. Partículas primárias menores tendem a assumir a forma de *high-structure* [3].

Os *carbon black* podem apresentar uma ampla faixa de valores de condutividade elétrica e área superficial. A condutividade pode variar entre 10^{-1} e 10^2 S cm^{-1} [3] e a área superficial apresentada situa-se entre 25 e 2000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [4]. A condução elétrica se origina do transporte através dos domínios grafíticos dos cristalitos e por tunelamento eletrônico entre partículas primárias próximas. Já a porosidade é atribuída não só à superfície externa dos agregados, mas também aos poros existentes nos aglomerados de partículas primárias [3]. A dependência de ambas as propriedades com a morfologia dos agregados explica a possibilidade de obtenção de valores tão variados. Naturalmente, a estrutura ramificada do *CB high-structure* favorece altos valores de condutividade elétrica e de área superficial.

A versatilidade desse nanomaterial permite sua aplicação em diversos sistemas. O *carbon black* tem sido aplicado como carga em compósitos poliméricos [8, 9, 10] e em eletrodos de bateria [11, 12], em ambos os casos visando um aumento na condutividade elétrica. Além disso, a combinação de baixa resistividade elétrica e elevada área superficial permite o emprego do CB como material ativo em supercapacitores [3, 13, 14, 15, 16, 17].

Apesar de o *carbon black* ser pesquisado há vários anos em diferentes áreas, há poucos relatos de formação de filmes finos desse material. Alguns trabalhos reportam a preparação de filmes pela técnica *layer-by-layer* [18] assistida por polieletrólitos. Nesses casos [19, 20], os filmes obtidos consistem em blendas laminares de compósitos poliméricos contendo CB, com espessuras de pelo menos 200 nm. Além disso, em um trabalho recente [14] empregou-se tintas a base de *carbon black* para literalmente imprimir eletrodos para supercapacitores, mas com espessuras superiores a 1 μm .

É relatada na literatura a formação de filmes finos de diferentes tipos de materiais, tais como grafeno, sílica e nanopartículas de ouro, pela agregação sobre uma interface. Nesse caso, as partículas que formarão o filme podem tanto estar dispersas em uma das fases em contato, como podem ser adicionadas por fontes externas. Em geral, esses processos geram estruturas bem ordenadas, mas são lentos, requisitando horas de trabalho experimental.

O objetivo do presente trabalho é investigar uma técnica de formação de filmes finos de *carbon black* utilizando a interface água-ar, perturbada pela presença de um vórtice, como substrato. Além da proposição de uma técnica inédita que possibilita a obtenção de filmes de nanomateriais de carbono em poucos minutos, o trabalho visa executar um estudo físico-químico sobre os diversos fatores que influenciam o regime de crescimento desses filmes.

O funcionamento geral da técnica proposta é ilustrado na Figura 1.2. Uma dispersão de CB em um solvente orgânico adequado é gotejada sobre a superfície da água contida em um béquer, sob agitação contínua (a). Após a colisão da gota com a interface água-ar, um filme fino é formado (b) e cresce lateralmente com a adição contínua de mais gotas. Após o processo de formação, o filme pode ser coletado em qualquer substrato hidrofílico (c), fornecendo estruturas condutoras e com alta transparência (d). Como as propriedades dos filmes dependem apenas das condições de preparo, filmes idênticos podem ser coletados em diferentes substratos, como mostrado na Figura 1.3, de acordo com a aplicação desejada.

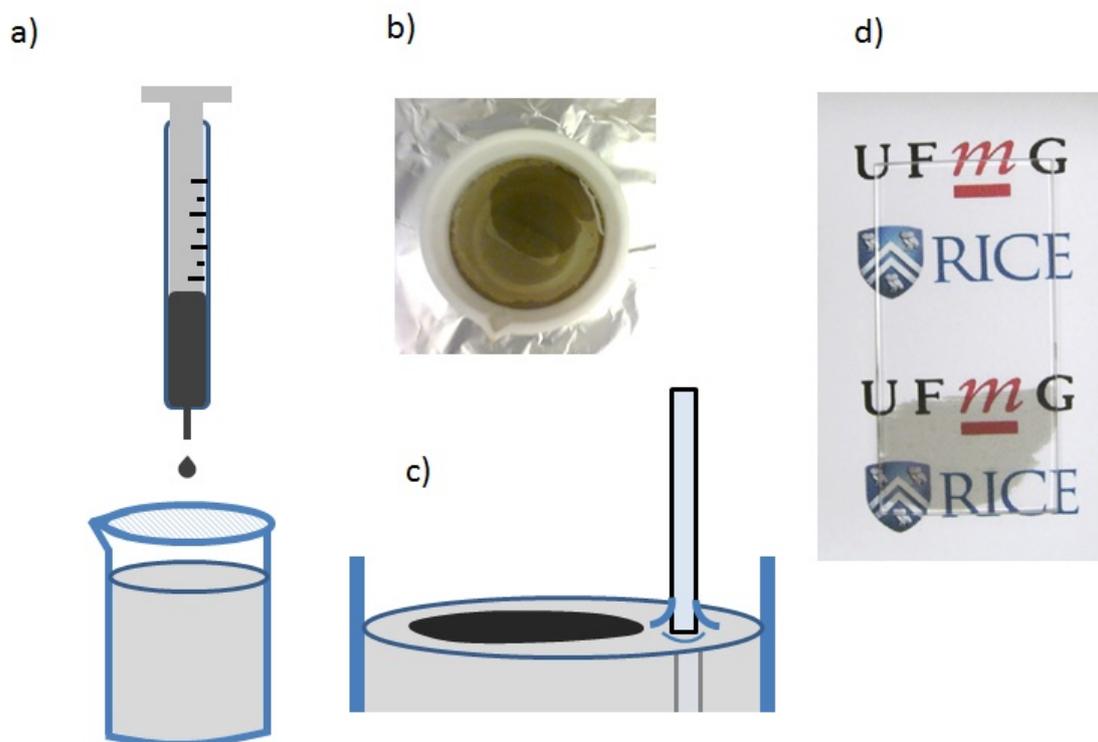


Figura 1.2: Preparo de filmes finos de *carbon black*: a) uma dispersão do CB em um solvente orgânico é gotejada sobre a água em agitação; b) forma-se um filme na interface água-ar; c) o filme pode ser coletado em um substrato imerso na fase aquosa; d) o filme obtido apresenta alta transparência.

Ao longo deste capítulo, vários pontos teóricos relevantes para a discussão dos princípios da técnica estudada são apresentados. No Capítulo 2 as condições experimentais são detalhadas e algumas informações gerais sobre o CB utilizado neste trabalho são mostradas. Os resultados experimentais e seu tratamento teórico são apresentados no Capítulo 3. Por fim, o Capítulo 4 contém as conclusões do trabalho.

1.1 Retenção de Partículas em uma Interface

1.1.1 Critérios de Flotação

Geralmente o primeiro critério utilizado para determinar se uma partícula sólida flutua ou não sobre uma dada fase líquida é a análise das densidades envolvidas.

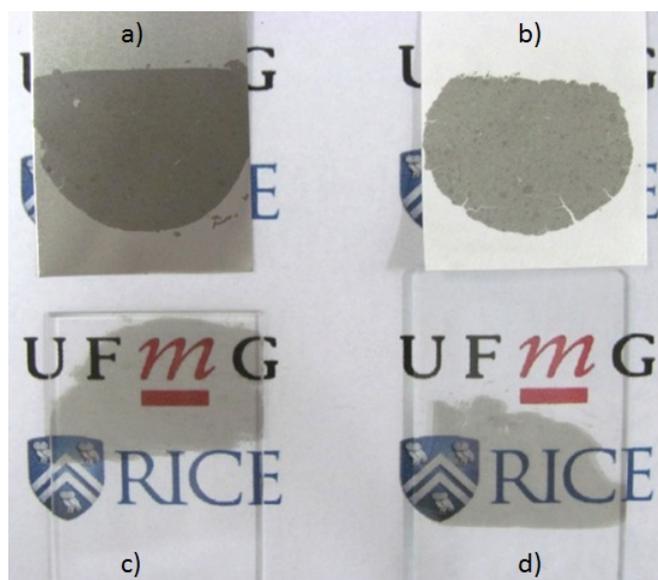


Figura 1.3: Filmes de *carbon black* coletados em diferentes substratos: a) aço inoxidável; b) papel filtro; c) quartzo; d) vidro.

No caso de o sólido apresentar densidade inferior ao líquido, seu peso será menor que o empuxo originado pelo deslocamento de um volume do líquido, de modo que o corpo tende a flutuar. Entretanto, o empuxo que sustenta a flutuação de corpos por diferença de densidade não é a única força que contribui para a manutenção de uma partícula sobre uma superfície líquida.

No interior de uma fase líquida, as moléculas tendem a estar circundadas por todos os lados sem que haja direcionamento preferencial das interações atrativas. Assim, em um intervalo de tempo muito maior que o tempo médio de vibrações moleculares, cada molécula interage, em média, com a mesma intensidade em todas as direções [21]. Ao se aproximar da interface entre o líquido e outra fase fluida, no entanto, as moléculas experimentam vizinhanças diferentes da existente no seio da fase, de modo que a intensidade das interações passa a apresentar alguma direcionalidade.

Em uma interface entre um líquido e um fluido qualquer, as interações entre as moléculas do líquido são sempre mais favoráveis que as existentes entre essas mesmas moléculas e as da outra fase. A redução na intensidade das interações atrativas experimentadas pelas moléculas do líquido situadas na interface faz com que elas apresentem um excesso de energia com relação às moléculas no interior da fase. O balanço de interações nas moléculas da interface dá origem a uma força

resultante com sentido para a fase líquida, que atua exercendo uma compressão na fase líquida, reduzindo assim o excesso de energia associado à existência da interface. Naturalmente, a força resultante será tanto maior quanto maior for a área de contato interfacial. A existência dessa força resultante é o que dá origem à tensão superficial e a minimização da área interfacial é consequência dela.

Assim, qualquer fase líquida tende a assumir uma forma que minimize a energia em excesso associada à existência de uma interface. Qualquer alteração da superfície em equilíbrio altera essa energia e, portanto, requer a execução de trabalho. Por argumentos análogos, qualquer alteração na extensão linear da interface é resistida por uma força, relacionada à força resultante mencionada acima. Em ambas as situações a tensão superficial é a constante de proporcionalidade entre duas grandezas: entre o trabalho necessário para obter uma variação na área da superfície e também entre a força necessária à mudança da linha de contato da superfície.

Tomando novamente o caso da flotação de um corpo sólido sobre uma fase líquida, mesmo que a densidade do sólido seja maior que a do líquido, a partícula só irá submergir completamente no caso de seu peso superar a soma entre o empuxo e a força necessária para deformar a superfície para que a partícula a atravesse. Assim, a tensão superficial da fase líquida em questão também é determinante ao se estabelecer os critérios de flotação de um corpo sólido. Em geral essa contribuição é importante apenas quando as partículas envolvidas possuem pouca massa. Como exemplo, mesmo materiais mais densos que a água, como *carbon black* ($\rho \approx 1,8 \text{ g cm}^{-3}$)[14] e nanotubos de carbono ($\rho > 1,3 \text{ g cm}^{-3}$)[22], podem ser retidos na interface entre água e ar, desde que se apresentem em um estado de agregação leve o bastante para que não superem a força resistiva decorrente da tensão superficial.¹

1.1.2 Formalismo Termodinâmico

Uma vez definida a possibilidade de que haja retenção de partículas na interface, resta analisar o quão favorável é a ocorrência desse fenômeno. Uma partícula esférica situada na interface entre água e óleo² é mostrada na Figura 1.4. Sua

¹Em algumas situações os termos superfície e interface são intercambiáveis. Ao longo do presente trabalho ambos os termos serão utilizados quando o sistema em questão envolver a interface entre ar e um líquido qualquer.

²Apesar de o raciocínio ser desenvolvido considerando a interface entre água e uma fase hipotética de óleo, os argumentos utilizados e as conclusões obtidas são genéricos e permanecem aplicáveis para qualquer interface entre dois fluidos.

posição de equilíbrio vertical na interface depende do equilíbrio mecânico entre o peso da partícula e a soma do empuxo e das forças interfaciais em questão. Ambas as forças que resistem ao peso possuem magnitude dependente da fração da área da partícula que está em contato com cada uma das fases. Como o empuxo depende da densidade da fase fluida e do volume desta que é deslocado pela partícula, ambas as fases contribuem individualmente com o empuxo total exercido sobre a partícula. Além disso, a extensão na qual cada fase é deformada pela presença da partícula (que determina a magnitude da força associada à tensão interfacial entre água e óleo) depende do grau de imersão desta em cada fase.

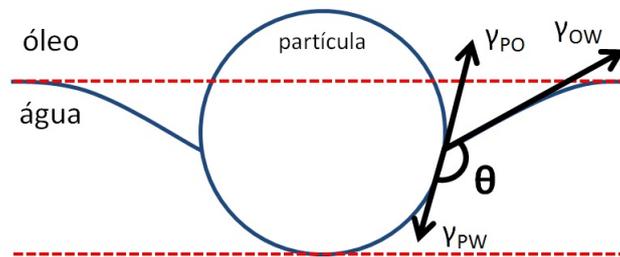


Figura 1.4: Ângulo de contato θ de uma partícula esférica situada em uma interface hipotética água-óleo (baseado em [23]).

O estado de imersão da partícula pode ser convenientemente descrito por meio do ângulo de contato trifásico (θ), indicado na Figura 1.4, definido como o ângulo formado entre a reta tangente à superfície do sólido e a reta tangente à interface água-óleo no ponto em que as três fases se encontram. O ângulo de contato pode ser escrito em termos das tensões interfaciais envolvidas no equilíbrio da partícula sólida por meio da equação de Young,

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{PO} - \gamma_{PW}}{\gamma_{OW}} \quad (1.1)$$

onde γ representa a tensão interfacial e os índices PO, PW e OW representam, respectivamente, as interfaces partícula-óleo, partícula-água e água-óleo. Para $\theta = 90^\circ$, a partícula está igualmente imersa em ambas as fases. Para ângulos menores que 90° a partícula apresenta uma superfície maior imersa na fase aquosa do que no óleo, enquanto que o contrário se observa para ângulos obtusos. O ângulo de contato é, portanto, uma medida da interação relativa entre a partícula e cada uma das fases que compõem a interface perturbada.

Para analisar o quão favorável é a retenção de partículas na interface, deve-se analisar duas situações distintas, como mostrado nas Figuras 1.5a-b. No estado (1) a partícula encontra-se ocupando sua posição de equilíbrio vertical na interface, com um ângulo de contato θ (1.5a). Como mencionado anteriormente, o trabalho necessário para alterar a área de uma dada superfície é dado por $dw = \gamma dA$. Como a variação da energia livre de Gibbs equivale ao trabalho máximo diferente de expansão-compressão desempenhado pelo sistema, a energia livre de superfície é $G = \gamma A$. Assim, a energia de superfície do estado (1) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} G^{(1)} &= \gamma_{OW}A_{OW}^{(1)} + \gamma_{PW}A_{PW}^{(1)} + \gamma_{PO}A_{PO}^{(1)} \\ A_{PW}^{(1)} + A_{PO}^{(1)} &= A_P \end{aligned} \quad (1.2)$$

onde A_P é a área superficial total da partícula e os demais termos A com diferentes índices representam as áreas das respectivas interfaces, mantendo a nomenclatura definida anteriormente.

No estado (2) a partícula encontra-se totalmente imersa na fase aquosa (Figura 1.5b) e a energia livre de Gibbs de superfície é dada por

$$\begin{aligned} G_W^{(2)} &= \gamma_{OW}A_{OW}^{(2)} + \gamma_{PW}A_{PW}^{(2)} \\ A_{PW}^{(2)} &= A_P \end{aligned} \quad (1.3)$$

A diferença entre os valores $G^{(1)}$ e $G_W^{(2)}$ indica, portanto, a energia necessária para transportar a partícula, inicialmente em equilíbrio vertical na interface, para a fase aquosa. Assim define-se a energia de deslocamento para a fase aquosa (ΔG_{dW}):

$$\begin{aligned} \Delta G_{dW} &= G_W^{(2)} - G^{(1)} \\ \Delta G_{dW} &= \gamma_{OW}[(A_{OW}^{(2)} - A_{OW}^{(1)}) - A_{PO}^{(1)}\cos\theta] \end{aligned} \quad (1.4)$$

Como mostrado na Equação 1.4, a magnitude da energia depende da tensão interfacial água-óleo e do grau de imersão da partícula em cada uma das fases (por meio das frações da área total da partícula e do ângulo de contato).

Os argumentos desenvolvidos até aqui são gerais o bastante para se aplicarem a partículas com qualquer geometria. Entretanto, sabendo-se calcular as frações

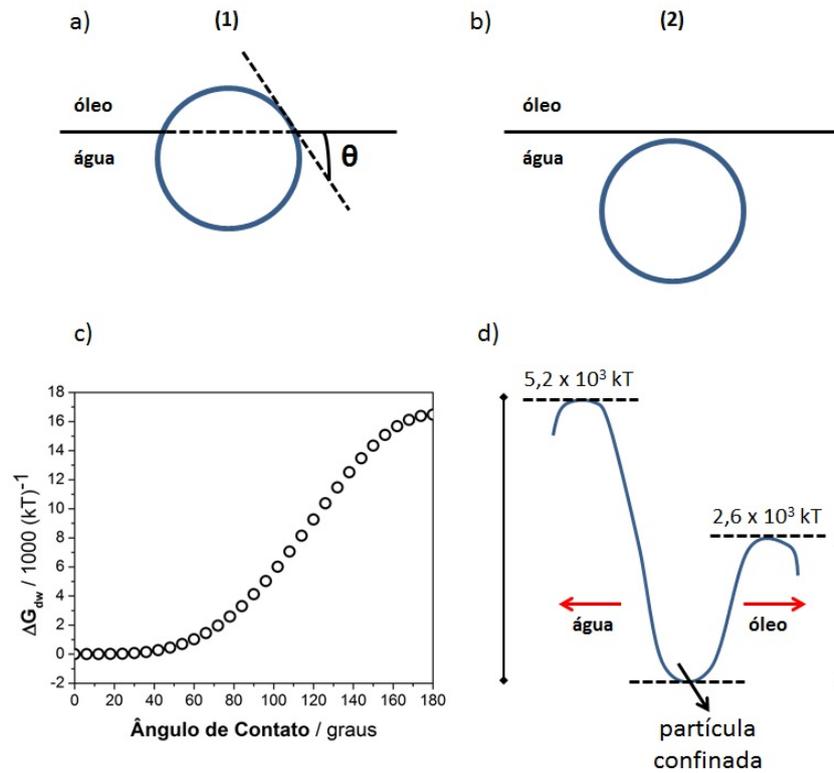


Figura 1.5: a) ilustração do estado (1), no qual a partícula ocupa uma posição na interface; b) ilustração do estado (2), no qual a partícula encontra-se completamente imersa na fase aquosa; c) valores de ΔG_{dw} em função do ângulo de contato para uma situação em que $r = 10 \text{ nm}$, $\gamma_{OW} = 50 \text{ mN m}^{-1}$ e $T = 297,0 \text{ K}$ (adaptado de [23]); d) energias de deslocamento da partícula de (c), para $\theta=100^\circ$, para a água (esquerda) e para o óleo (direita). A magnitude do trabalho necessário em ambos os casos mostra que a partícula está confinada na interface.

de área contidas na Equação 1.4, a energia de deslocamento pode ser calculada. No caso específico de partículas esféricas,

$$\Delta G_{dw} = \pi r^2 \gamma_{OW} (1 - \cos \theta)^2 \quad (1.5)$$

A partir da Equação 1.5, vê-se que ΔG_{dw} é sempre positivo. Assim, é sempre necessário ceder energia ao sistema para que a partícula seja transportada para o seio da fase aquosa. O mesmo formalismo se aplica para o transporte para o óleo e o resultado, igualmente, é de que a energia de deslocamento é também

sempre positiva. A energia de deslocamento para a fase aquosa (em unidade de milhares de kT), em função do ângulo de contato de equilíbrio, é mostrada na Figura 1.5c. Vê-se, como esperado a partir da Equação 1.5, que o valor de ΔG_{dW} depende fortemente do ângulo de contato, apresentando um aumento contínuo com o aumento de θ . O uso de múltiplos de kT como unidade permite traçar uma comparação interessante. Vê-se pela curva que, em uma dada temperatura T, apenas para valores extremos de ângulo de contato trifásico (aproximadamente abaixo de 10°) a energia térmica média disponível ao sistema é suficiente para atingir a energia de deslocamento. Portanto, para valores intermediários de θ , o deslocamento ocorre apenas com o fornecimento deliberado de energia ao sistema. O confinamento da partícula na interface, nessas condições, é esquematizado na Figura 1.5d. O raciocínio é também aplicável no sentido inverso. Assim como ΔG_{dW} é sempre positivo, o transporte de uma partícula do seio de uma das fases para a interface ocorre com liberação de energia e conseqüente redução da energia livre do sistema.

1.2 Filmes Interfaciais

Na seção anterior mostrou-se que, para ângulos de contato não-extremos, a retenção de partículas na interface entre dois fluidos contribui para a redução da energia livre do sistema. No entanto, a utilização desse fenômeno para a obtenção de filmes contínuos depende da existência de interações atrativas entre as partículas individuais, de modo que elas tendam a se associar em uma estrutura coesa. Além disso, a redução na energia livre de superfície do sistema ocorre independentemente da origem das partículas retidas, estejam elas inicialmente contidas em umas das fases ou sejam elas introduzidas no sistema por meios externos. Como mostrado na seção anterior, a deposição na interface de partículas originalmente contidas na fase aquosa ocorre com liberação de energia e conseqüente estabilização do sistema. Por outro lado, efeito equivalente poderia ser obtido pela retenção de partículas advindas de uma fonte externa. Ambos os cenários têm sido empregados na preparação de filmes finos.

Biswas e colaboradores [24] mostraram que a elevada tensão interfacial entre água e clorofórmio favorece o transporte de grafeno da fase orgânica para a interface entre os líquidos, na forma de um filme contínuo. Neste trabalho, o grafeno foi previamente disperso em clorofórmio. Após a adição de água, o sistema bifásico formado foi sonicado, para promover um contato maior entre as fases. Foi ob-

servada a formação de um filme contínuo e bastante coeso de grafeno, motivado pela redução na energia livre de superfície do sistema. Similarmente, Cava e colaboradores [25] demonstraram a formação de filmes de nanotubos de carbono na interface água-tolueno após a separação de fases de uma emulsão. No trabalho de Zhu e colaboradores [26], filmes de grafeno são formados na interface água-ar após a redução lenta do óxido de grafeno no seio da fase aquosa, utilizando hidrazina como agente redutor. Nesse caso, tanto a redução da tensão interfacial quanto correntes convectivas oriundas do aquecimento da solução favoreceram o deslocamento de grafeno para a superfície da solução aquosa.

No caso de as partículas serem adicionadas à interface vindas de fontes externas, o exemplo mais notável são os filmes preparados pela técnica de Langmuir-Blodgett.

Irving Langmuir e Katherine Blodgett investigaram extensamente a formação de filmes com espessura monomolecular sobre a superfície da água [27]. O trabalho desenvolvido por eles focava no estudo de moléculas anfifílicas, que tendiam a se espalhar sobre a superfície da água (chamada de subfase) e a assumir uma conformação bem definida na interface água-ar. Em termos gerais, a técnica de Langmuir-Blodgett consiste em dissolver a molécula de interesse em um solvente orgânico adequado e espalhar a solução sobre uma superfície aquosa de grande extensão. Nesse processo, as moléculas espalham-se, tendendo a ocupar o máximo de espaço possível da interface e formam uma estrutura coesa apenas após a aplicação de uma pressão lateral externa, por movimentação de uma barreira móvel (Figura 1.6a-b). Um filme contínuo da estrutura formada sobre a superfície da água pode ser obtido após a imersão e retirada de um substrato adequado através da interface água-ar, como mostrado na Figura 1.6c. Ao longo de todo o processo a pressão deve ser mantida constante. Como o filme na superfície possui espessura de apenas uma molécula, um controle fino na espessura do filme coletado pode ser realizado com a imersão de um mesmo substrato repetidas vezes. Além disso, a orientação das moléculas em camadas consecutivas pode ser também controlada [28].

Alguns trabalhos recentes investigaram a utilização da técnica de Langmuir-Blodgett para materiais de carbono. Cote e colaboradores [29] estudaram os efeitos da aplicação de pressão lateral sobre folhas de grafeno oxidado situadas em uma superfície aquosa. Foi observado que a presença de grupos oxigenados nas laterais das folhas gerava repulsão coulombiana entre partículas adjacentes, o que levou

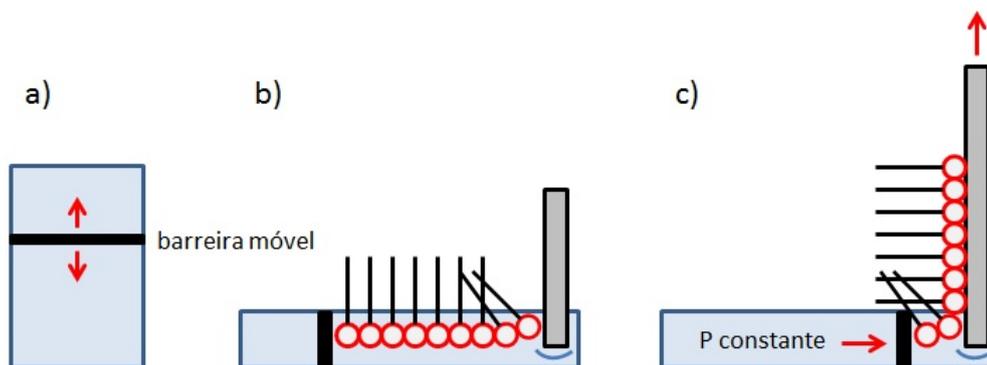


Figura 1.6: Esquema sobre a técnica de Langmuir-Blodgett para obtenção de filmes finos: a) subfase contendo uma barreira móvel, responsável pela aplicação da pressão lateral; b) moléculas anfifílicas retidas sobre a superfície formando um filme coeso após a compressão da barreira; c) obtenção de filme fino com espessura molecular pela retirada do substrato da subfase.

à formação de estruturas bastante estáveis sobre a interface água-ar, mesmo com o aumento da pressão lateral. Além disso, a presença de grupos sobre o plano basal do grafeno impedia o empilhamento das folhas, por semelhante mecanismo de repulsão eletrostática. Li e colaboradores [30, 31] mostraram que filmes de alta qualidade de grafeno e de nanotubos de carbono de parede simples podem ser obtidos por essa técnica. Nesses trabalhos, os materiais de carbono foram dispersos em 1,2-dicloroetano e o filme foi preparado após o espalhamento das dispersões sobre água. Em ambos os casos, filmes bastante coesos e com boa condutividade elétrica foram obtidos após a aplicação de uma pressão lateral de magnitude otimizada.

A produção de filmes pela técnica de Langmuir-Blodgett requer o uso de equipamento específico e, como dito acima, a formação de estruturas compactas é em geral obtida apenas com a aplicação de uma pressão lateral. Outros procedimentos foram propostos para obter filmes contínuos sem aplicação de força externa, utilizando-se apenas das interações atrativas entre as partículas retidas na interface. Filmes, também com espessura de uma única partícula, foram preparados, por exemplo, com látex de poliestireno [32], partículas de sílica contendo ou não grupos funcionais [33, 34], nanopartículas de ouro funcionalizadas [35] e nanopartículas de seleneto de cádmio [36].

Nesses procedimentos as partículas são inicialmente dispersas em um solvente orgânico, em geral mantidas estáveis por interações eletrostáticas repulsivas oriundas de suas cargas superficiais. A dispersão é então adicionada sobre a interface adequada, em muitos casos por gotejamento. A adição gota a gota é necessária para garantir que as partículas espalhem-se isoladamente ao longo da interface.

Uma vez que as partículas estão retidas na interface, a obtenção do filme é condicionada à ocorrência de uma aproximação lateral entre elas. No caso de haver interações atrativas intensas, esse processo ocorre espontaneamente; caso a repulsão seja dominante, entretanto, algum fator deve contribuir ativamente para a redução das interações repulsivas entre elas, de modo a favorecer uma aproximação e agregação lateral [37]. A redução na intensidade dessas interações pode ser obtida de diferentes maneiras.

Um dos métodos [37, 38] consiste no crescimento de filmes finos na interface água-ar com a fase aquosa contendo uma elevada força iônica. Assim, uma vez que as partículas estão retidas na superfície e parcialmente imersas na fase aquosa, os íons em solução atuam no sentido de blindar as cargas superficiais das partículas, reduzindo a repulsão entre elas e, conseqüentemente, favorecendo a ocorrência de aproximação.

Nagayama [32] propôs o conceito de "filme líquido" para explicar a aproximação lateral de partículas com a evaporação do solvente utilizado como meio de dispersão. Após a adição de um volume da dispersão de partículas sobre um substrato, o solvente evapora lentamente. Com a redução do nível do solvente, cada vez mais partículas tendem a se aproximar da interface com o substrato. Em dado momento, entretanto, a altura da camada de solvente torna-se menor que a espessura das partículas, dando origem a uma curvatura na superfície superior do líquido. Forças capilares originam-se dessa curvatura, levando ao desenvolvimento de forças laterais que têm como consequência a aproximação de partículas adjacentes. Após a secagem completa do solvente, um filme contínuo é obtido. Como mostrado por Grzybowski e colaboradores [39], essas forças capilares são tão mais intensas quanto maior a curvatura da superfície líquida e, por conseguinte, dependem das dimensões das partículas que a deformam.

Filmes contínuos com elevado grau de ordenamento podem ser obtidos a partir de partículas que inicialmente se repelem, mas a etapa de aproximação lateral entre elas demanda tempos da ordem de horas. Estruturas interfaciais coesas podem ser obtidas em tempo menor, desde que a aproximação entre as partículas ocorra

rapidamente. Entretanto, uma dinâmica de aproximação acelerada pode ter como consequência uma redução no grau de ordenamento do filme. Esse fenômeno foi, por exemplo, estudado por Kondo e colaboradores [33].

Nesse trabalho a intensidade das interações atrativas foi controlada alterando-se a extensão de grupos alcóxidos lineares ligados à superfície de partículas de sílica (diâmetro médio de $1\ \mu\text{m}$). Assim, foram preparados filmes de sílica não modificada e de partículas funcionalizadas com grupos butóxido, decóxido e dodecóxido. Os grupos funcionais alteram a intensidade da atração entre as partículas por dois mecanismos. O primeiro deles consiste em um impedimento estérico proporcionado pelos grupos funcionais, sendo esse efeito tanto maior quanto maior a extensão do grupo. Além disso, o grupo funcional altera a posição de equilíbrio vertical das partículas, uma vez que modifica sua interação com cada uma das fases, alterando seu ângulo de contato na interface (ver Seção 1.1). A intensidade e o alcance efetivo de interações atrativas e repulsivas dependem do meio em que se situa a partícula [33, 34, 37, 40], de modo que uma mudança na fração da superfície das partículas em contato com cada uma das fases leva a alterações nas intensidades totais das interações de ambas as naturezas.

O efeito global no caso do trabalho de Kondo e colaboradores [33] é uma redução na atração entre partículas adjacentes de sílica com o aumento da cadeia do grupo funcional. Quanto menor as forças de atração, maior é a probabilidade de que as partículas disponham-se em um arranjo ordenado, mais favorável energeticamente. Isso pode ser explicitamente observado na Figura 1.7. A atração máxima ocorre com a sílica não-modificada e tem como consequência a formação de filmes porosos e com elevada rugosidade. Um aumento na extensão dos grupos alcóxido favorece uma aproximação lateral mais lenta e leva a estruturas continuamente mais ordenadas (Figuras 1.7 b, c e d, respectivamente). No limite, uma estrutura como a mostrada na Figura 1.7d é obtida, com baixa rugosidade e com espessura de uma única partícula praticamente em toda a sua extensão.

1.3 Teoria de Solubilidade

O controle e a otimização de vários processos dependem da capacidade de prever as condições ideais para formar uma mistura estável entre dois ou mais componentes. Considerando a variação da energia livre de Gibbs como critério de espontaneidade de processos em equilíbrio, o ΔG de mistura entre dois compostos é dado por

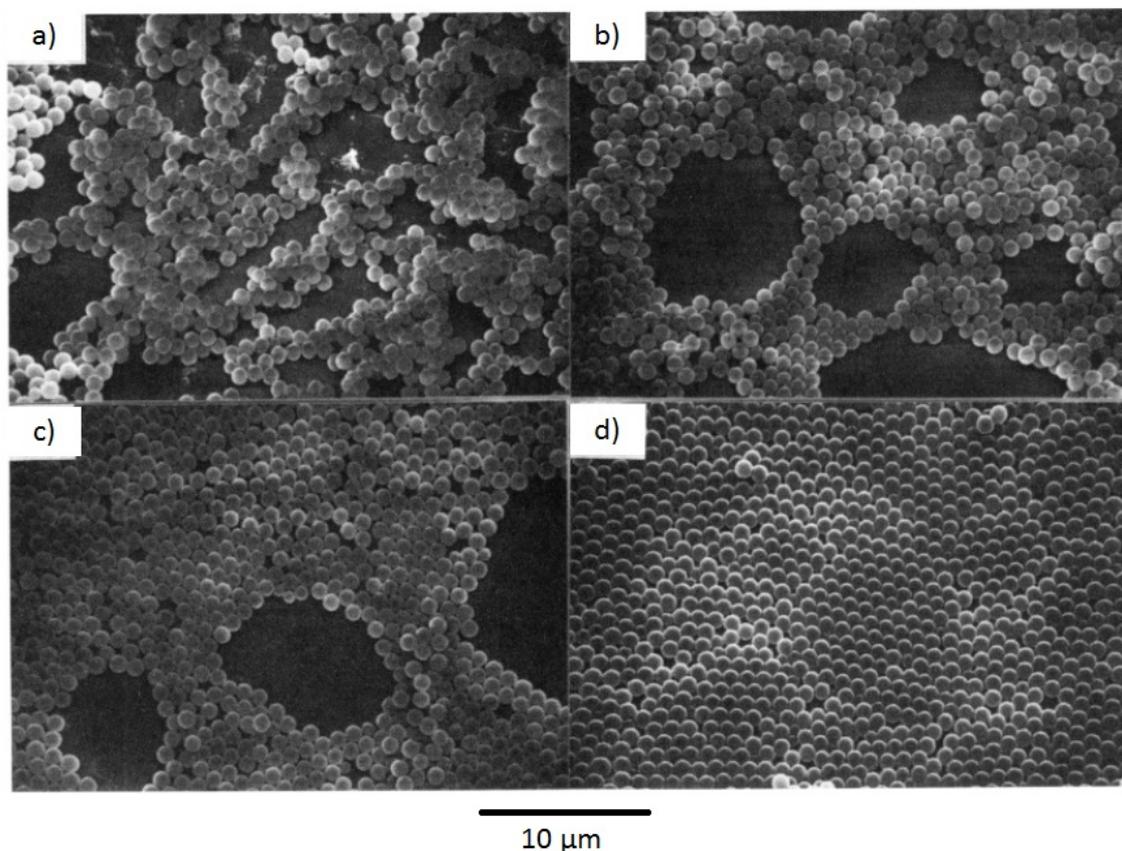


Figura 1.7: Imagens de Microscopia Óptica de filmes preparadas com partículas de sílica sem tratamento (a) e funcionalizadas com grupos butóxido (b), decóxido (c) e dodecóxido (d) (adaptado de [33]).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.6)$$

onde ΔH é a variação de entalpia que acompanha o processo, ΔS a variação da entropia do sistema e o índice m indica que as variações em questão se relacionam ao processo de mistura. A contribuição entálpica está essencialmente relacionada com a magnitude das interações intermoleculares que ocorrem na mistura em comparação com as interações características de cada componente isolado. Já o termo entrópico relaciona-se a alterações configuracionais (como mudanças na organização geral do sistema por efeito do contato entre os componentes da mistura e mudanças nos graus de liberdade translacionais das espécies envolvidas) e na distribuição eletrônica entre os níveis quânticos termicamente acessíveis. A sol-

ubilização é favorável quando os componentes e as condições são tais que $\Delta G_m \leq 0$. Como o processo de dissolução depende da intensidade das interações favoráveis entre o soluto e o solvente, na Seção 3.5 o formalismo desenvolvido na presente seção será aplicado na modelagem das interações entre o *carbon black* e os diferentes solventes estudados.

O grande interesse no estudo de processos de solubilização de polímeros levou ao desenvolvimento de uma teoria de solubilidade que permitisse a otimização na escolha de bons solventes. No caso dessas macromoléculas, a grande extensão da cadeia faz com que o aumento na entropia do sistema seja pequeno e, com isso, o termo entálpico é o mais significativo para determinar a ocorrência de dissolução. Portanto, um modelo adequado para a solubilidade de polímeros deve ser capaz de descrever com boa aproximação as variações de energia ocasionadas pela mistura.

A energia necessária para afastar as moléculas de um líquido é uma medida direta da energia com que elas interagem. Assim, a energia de vaporização (ΔE_{vap}) é um bom parâmetro para descrever a intensidade das interações coesivas entre moléculas idênticas, já que essas interações são tão mais intensas quanto maior o valor de ΔE_{vap} . Além disso, essa grandeza pode ser correlacionada com valores de calor de vaporização medidos experimentalmente. A razão entre a energia de vaporização e o volume molar é definida como a densidade de energia coesiva (CED) de um composto. A partir do conceito da CED define-se o parâmetro de Hildebrand, δ_t , como

$$\delta_t = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{\Delta E_{vap}}{V}} \quad (1.7)$$

Para uma mistura binária, o parâmetro de Hildebrand se relaciona [41] com ΔH_m pela relação

$$\frac{\Delta H_m}{V} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 \quad (1.8)$$

onde δ_1 e δ_2 são os parâmetros de Hildebrand para os dois componentes da mistura e Φ_1 e Φ_2 são as respectivas frações volumétricas dos componentes para um volume total V . As suposições feitas para desenvolver a Equação 1.8 têm como consequência a previsão de valores estritamente positivos para ΔH_m , de modo que há incertezas razoáveis no cálculo da variação de entalpia quando o valor for próximo de zero [42].

Pela Equação 1.8, vê-se que a mistura é favorecida por uma minimização no valor positivo de ΔH_m , de modo que a pequena contribuição negativa do termo entrópico ($-T\Delta S$) possa direcionar o sinal de ΔG_m . A variação de entalpia de mistura é tanto menor quanto menor for a diferença entre os valores dos parâmetros de Hildebrand de cada componente.

A utilização dos parâmetros de Hildebrand consegue descrever bem a solubilização de polímeros apolares, mas falha na descrição de misturas com componentes polares [43]. Interações polares são mais específicas que as apolares, além de apresentarem grande diferença energética dependendo da identidade dos grupos em questão. Essa especificidade é ainda mais patente em moléculas capazes de formar ligações de hidrogênio. Assim, essas interações fortes podem favorecer a mistura entre dois componentes sem que os valores de δ_t sejam necessariamente próximos. Um modelo mais robusto, portanto, deve incluir e mensurar explicitamente a contribuição dessas interações polares.

Outro modelo, formulado por Hansen [43], considera que o δ_t pode ser decomposto em três parâmetros para descrever as interações entre as moléculas: δ_D , δ_P e δ_H , que descrevem respectivamente as interações de van der Waals, as interações polares e as ligações de hidrogênio. Os parâmetros de Hansen se relacionam com a CED por

$$\delta_t = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{\Delta E_{vap}}{V}} = \delta_t^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (1.9)$$

Com o formalismo de Hansen, a Equação 1.8 se modifica para

$$\frac{\Delta H_m}{V} = [(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2] \Phi_1 \Phi_2 \quad (1.10)$$

Os valores de δ_D e δ_P para os solventes são em geral calculados segundo modelos teóricos. Já δ_H é usualmente determinado de modo a ajustar a Equação 1.9 com valores experimentais de calor de vaporização [43].

Uma vez determinados os parâmetros de Hansen para os solventes, os parâmetros para diferentes polímeros podem ser determinados experimentalmente. Isso pode ser feito de diversas maneiras [42] e uma delas envolve o uso da *esfera de solubilidade*. A solubilidade do polímero deve ser testada com relação a vários solventes. Todos os solventes são representados por um ponto em um espaço tridi-

mensional onde cada um dos eixos representa um dos três parâmetros de Hansen. As coordenadas de cada ponto, portanto, equivalem aos parâmetros de Hansen do respectivo solvente. Após testar os solventes, toma-se aqueles capazes de dissolver o polímero e traça-se uma esfera que os contenha. O ponto central da esfera é determinado e representa, então, os parâmetros para o polímero em questão.

Esse procedimento é ilustrado na Figura 1.8. Solventes cujos pontos no espaço de Hansen distam do polímero por uma distância R_{12} menor que o raio R_o da esfera são considerados bons solventes. Os demais, situados fora da esfera, não são capazes de dissolver o polímero³. Na prática o limiar de solubilidade não é tão bem definido e algumas inconsistências são em geral observadas para solventes cujos pontos se situam muito próximos da superfície da esfera.

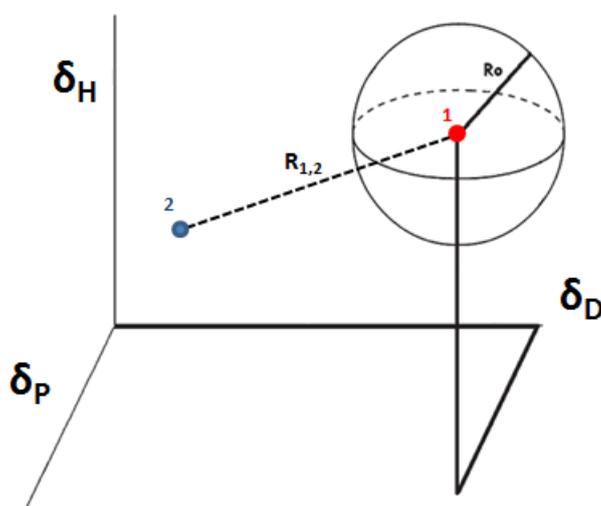


Figura 1.8: Representação da esfera de solubilidade no espaço de Hansen. O ponto 1 representa o soluto e o ponto 2 é um possível solvente. A dissolução ocorre quando R_{12} é menor que R_o (adaptada de [44]).

Apesar de o formalismo de Hansen ter sido inicialmente desenvolvido para descrever a solubilidade de polímeros, diversos trabalhos recentes estenderam essa

³A distância R_{12} entre dois pontos 1 e 2 no espaço tridimensional definido pelos eixos mostrados na Figura 1.8 é dada por

$$R_{12}^2 = [(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2] \quad (1.11)$$

Interessante notar que os termos quadráticos na Equação 1.10 essencialmente reproduzem essa expressão.

abordagem para nanotubos de carbono [42, 44, 45, 46]. Trabalhos concernentes à dinâmica dos nanotubos em solução mostraram que eles apresentam grande comprimento de persistência [47], de modo que o ganho entrópico com a dispersão deve ser ainda mais reduzido que no caso dos polímeros. O modelo de Hansen mostrou-se capaz de estabelecer critérios para a escolha de solventes que possibilitem boa dispersibilidade desses nanomateriais, ainda que algumas inconsistências tenham sido reportadas [42], acenando para a possibilidade da existência de interações específicas altamente favoráveis entre os nanotubos e certos grupos orgânicos contidos nos solventes. Mais interessante ainda, a previsão teórica de que a mistura de dois não-solventes situados em lados opostos da esfera de Hansen pode configurar um bom solvente foi confirmada experimentalmente para nanotubos [45], possibilitando o preparo de dispersões com concentrações entre as mais altas relatadas na literatura. No caso de nanotubos oxidados, a esfera de solubilidade se torna mais difusa, evidenciando a heterogeneidade dos produtos obtidos após tratamento oxidante com ácidos [45]. Apesar disso, a progressão esperada, de aumento nos valores dos parâmetros δ_P e δ_H , além de redução no valor de δ_D , foi observada, devido à inclusão de grupos oxigenados nas paredes externas dos tubos.

1.4 Supercapacitores

Capacitores eletroquímicos de dupla-camada, ou supercapacitores, são dispositivos cujo armazenamento de energia baseia-se na separação de carga na interface entre os eletrodos e o eletrólito. Como o funcionamento desses dispositivos está intimamente relacionado com a migração dos íons do eletrólito pelos poros do material ativo dos eletrodos, os supercapacitores possibilitam a obtenção de bom desempenho mesma em potências elevadas, além de alta reversibilidade [3]. Essas propriedades tornam essa classe de dispositivos atrativa para aplicações que vão desde o uso em veículos elétricos até corretores de flutuação de corrente [48]. O desempenho dos supercapacitores é quantificado pela grandeza capacitância, definida como sendo a constante de proporcionalidade entre a carga armazenada e o potencial elétrico aplicado. No Sistema Internacional de Unidades a capacitância é medida em farads (F).

Materiais nanoestruturados à base de carbono são especialmente adequados para a produção de eletrodos [3, 48, 49]. Uma elevada fração de átomos de carbono com hibridização sp^2 faz com que esses materiais sejam bons condutores eletrônicos. Além disso, a presença de blocos fundamentais com dimensões nanométricas

possibilita a obtenção de estruturas altamente porosas, o que resulta em elevada área superficial específica. Essas duas propriedades essenciais para a formação de supercapacitores tornam os materiais de carbono ainda mais adequados para esse tipo de aplicação quando considera-se que eles reúnem elevada estabilidade térmica e à corrosão, além de baixo custo.

Apresentar uma elevada área superficial, no entanto, não é o bastante para garantir a obtenção de altos valores de capacitância. O armazenamento de carga depende do acesso dos eletrólitos aos poros do material ativo do eletrodo, o que depende, por exemplo, da relação entre o raio iônico no eletrólito e o diâmetro de poro [3, 17].

A capacitância C do dispositivo é determinada pelas contribuições C_1 e C_2 das duplas camadas geradas em ambos os eletrodos. Considerando o capacitor como sendo uma associação em série dos dois eletrodos, a capacitância é dada por

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1.12)$$

Em particular, no caso de $C_1 = C_2$ o capacitor é dito simétrico e a expressão se resume a

$$\frac{1}{C} = \frac{2}{C_1} \quad (1.13)$$

Como o valor absoluto de capacitância depende da quantidade de material ativo presente nos eletrodos, é usual a utilização de valores de capacitância específica, normalizada por massa ou pela área dos eletrodos. Considerando-se um capacitor simétrico em que cada eletrodo possui uma massa m de material ativo, a capacitância gravimétrica específica total C_g é dada por

$$C_g = \frac{C_1}{4m} \quad (1.14)$$

É comum [2, 3, 15, 17, 50] reportar a capacitância específica por eletrodo (C'). Nesse caso, $C' = 4C_g$. Além da capacitância, outras grandezas são importantes para quantificar o desempenho dos supercapacitores. A energia armazenada e a taxa de descarga em função da quantidade de material ativo presente no dispositivo são

medidas pelas densidades de energia (E) e de potência (P), respectivamente, dadas por [3]

$$E = \frac{C_g V^2}{2} \quad P = \frac{V^2}{4R_{eq}} \quad (1.15)$$

onde V é a janela de potencial de operação do supercapacitor e R_{eq} , a resistência equivalente em série. A resistência total do dispositivo depende das propriedades individuais de cada fase e interface e é sumarizada no valor de R_{eq} .

Materiais e Métodos

Neste capítulo os procedimentos experimentais do trabalho são apresentados em detalhes. A preparação dos filmes finos é descrita e apresenta-se uma caracterização básica do *carbon black* utilizado no trabalho.

2.1 Instrumentação

Para os experimentos de absorção óptica na região do ultravioleta e do visível foi utilizado um espectrofotômetro UV-3600 (Shimadzu), com cubetas de poliestireno. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Experimentos longos de carga e descarga dos supercapacitores foram realizados em um ciclador BT-2000 (Arbin Instruments). Os filmes finos foram pesados em uma microbalança CAHN C-31 (Cahn Instruments, Inc.). Imagens de Microscopia Óptica dos filmes foram obtidas em um microscópio Bausch & Lomb, a partir de filmes coletados em placas de vidro. Espectros no Infravermelho foram obtidos no modo reflectância total atenuada (ATR) em um espectrômetro Nicolet, com 64 acumulações, utilizando o pó do CB sem secagem ou outro tratamento prévio. A difração de raios X foi realizada em um difratômetro Geigenflex (Rigaku), com o uso de fonte de cobalto $K\alpha$ ($\lambda = 0,1790$ nm), e ângulo de detecção 2θ entre 4° e 70° . Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram obtidas no modo de semi-contato em um microscópio MFP-3D-SA (Asylum Research), usando filmes coletados em placas de vidro. Utilizou-se uma sonda de silício (Olympus AC160TS, frequência de ressonância média 300 Hz, constante de mola média 42 N m⁻¹ e raio da extremidade de 9 ± 2 nm), com taxa de varredura de 0,7 Hz. As rugosidades (R_{RMS}) obtidas a partir das imagens de AFM foram calculadas como sendo o desvio padrão das alturas de todos os pixels que compõem as imagens com relação à altura média. Imagens de Microscopia Eletrônica de

Transmissão (TEM) foram obtidas em um microscópio Tecnai G2-20 (200 kV). O preparo de amostra para TEM consistiu no gotejamento de uma dispersão diluída do CB em acetona sobre uma grade de cobre.

2.2 Carbon Black

No presente trabalho foi utilizado o *carbon black* Black Pearls 2000, da Cabot. De acordo com dados do fabricante, as partículas primárias desse CB possuem diâmetro médio de 12 nm e a área superficial é de $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Em um trabalho anterior do grupo [7], a área superficial do CB foi medida aplicando-se o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para descrever a isoterma de adsorção de N_2 . Encontrou-se o valor $1680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, próximo ao informado pelo fabricante. Além disso, observou-se que a área superficial advém predominantemente de mesoporos (entre 2 e 50 nm), com uma contribuição menor de microporos ($< 2 \text{ nm}$). Na Figura 2.1 são apresentadas imagens de TEM do *carbon black*.

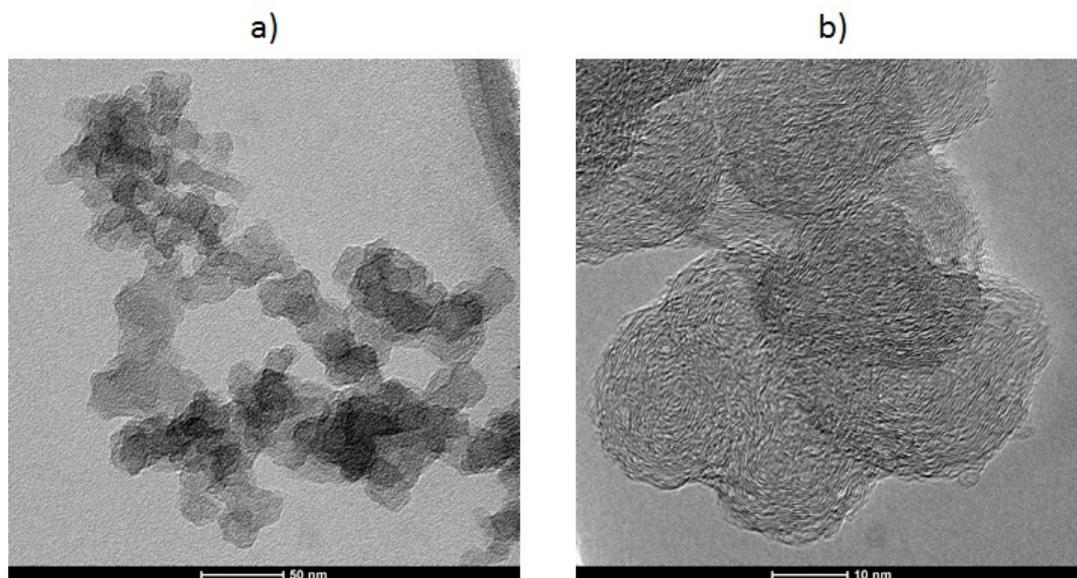


Figura 2.1: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra de *carbon black*: a) agregados de CB; b) partículas primárias, apresentando estruturas em camadas.

2.2.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

Em trabalho anterior do grupo, determinou-se a presença de pequenas quantidades ($\approx 4\%$) de grupos funcionais quimissorvidos na superfície do CB [7]. A Espectroscopia Vibracional no Infravermelho foi empregada para identificar a natureza dessas funcionalidades e o espectro é mostrado na Figura 2.2.

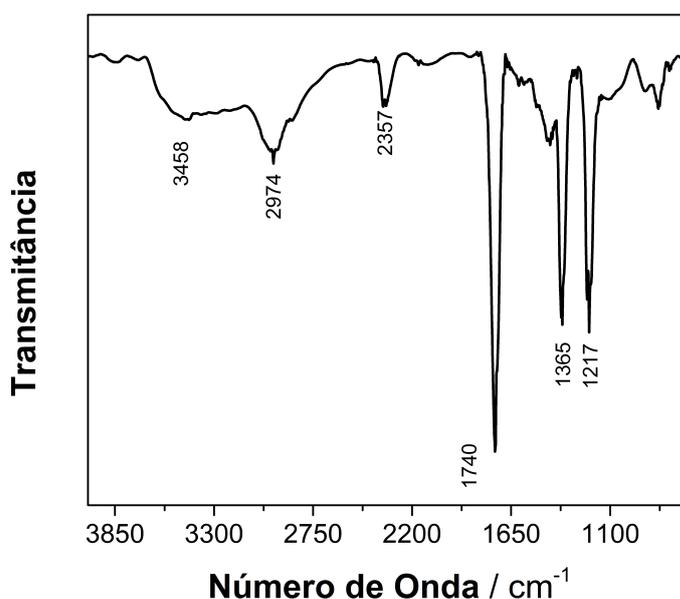


Figura 2.2: Espectro de absorção no infravermelho para o *carbon black*.

Pode-se considerar que as bandas observadas correspondem a absorções de modos normais de ligações C-H e de grupos oxigenados. A banda em 2357 cm^{-1} , no entanto, é relacionada à presença de $\text{CO}_{2(g)}$ e ocorre como artefato do equipamento utilizado. As bandas em alta frequência provavelmente estão associadas ao estiramento da ligação C-H de alquenos e alquinos. A absorção alargada entre 2500 e 2850 cm^{-1} pode estar relacionada à deformação angular da ligação O-H de hidroxilas fenólicas. As demais bandas se originam do estiramento de grupos carbonila ou carboxila (1740 cm^{-1}) e da ligação C-O de diferentes grupos oxigenados (1365 e 1217 cm^{-1}) [51]. Esses diferentes grupos oxigenados surgem no processo de produção do *carbon black* e, em alguns casos específicos, procedimentos posteriores podem ser realizados para aumentar sua quantidade [52].

2.2.2 Difração de Raios X

No Capítulo 1 foi dito que as partículas primárias são formadas pela união de vários cristalitos grafiticos, dispostos em orientação aleatória. A existência desses domínios grafiticos foi avaliada por difração de raios X e o difratograma obtido é mostrado na Figura 2.3.

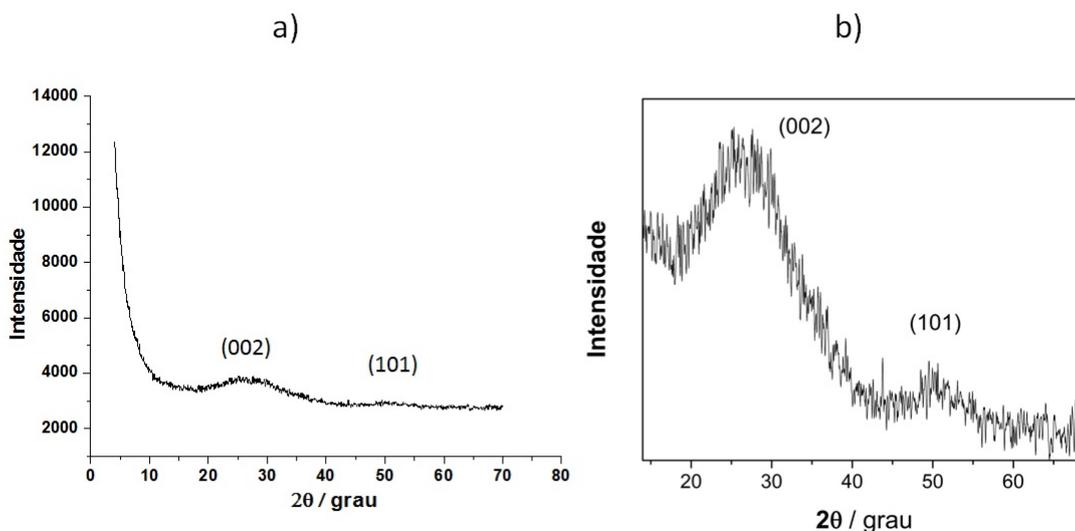


Figura 2.3: a) Difratograma para o *carbon black*; b) Ampliação de uma região do difratograma para evidenciar o pico pouco intenso relacionado a (101).

O difratograma apresenta dois picos de difração alargados, correspondentes aos planos (002) (em $2\theta = 27^\circ$) e (101) (em $2\theta = 50^\circ$) do grafite. A distância interplanar medida para a difração por (002), que identifica a separação entre camadas grafiticas adjacentes, foi de $d_{002} = 3,92 \text{ \AA}$. Esse valor é bem superior ao tabelado para grafite de alta cristalinidade, que é $3,35 \text{ \AA}$ [7]. Com isso, vê-se que, apesar da observação de camadas na Figura 2.1b, a estrutura do *carbon black* utilizado assemelha-se à de carbonos desordenados [7].

2.3 Preparo de Dispersões

As dispersões de *carbon black* foram preparadas adicionando-se a massa apropriada de CB a 20,0 mL de solvente, seguido de sonicação em banho por pelo menos 2 horas. As concentrações utilizadas no trabalho foram de 0,05, 0,10, 0,20 e 0,30 mg mL⁻¹. Os solventes utilizados, cujas fórmulas estruturais planas

são mostradas na Figura 2.4 foram 2-propanol, acetona, tetraidrofurano (THF), N,N-dimetilformamida (DMF) e 1-metil-2-pirrolidona (NMP). Todos os solventes foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados como recebidos. Em todos os casos, as dispersões obtidas não apresentavam sedimentação visível e eram estáveis por períodos superiores a 30 dias.

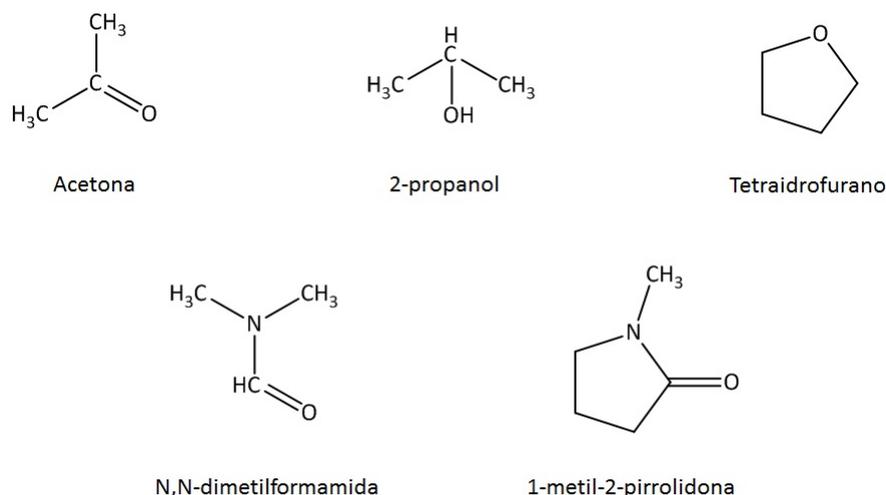


Figura 2.4: Fórmulas estruturais planas dos solventes empregados para dispersar o *carbon black*.

Para os padrões de CB (2,3; 3,0; 4,5 e 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) preparados para medidas de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-vis), um volume de 20,0 mL de uma solução 1% m/m do surfactante Triton X-100 em água foi utilizado como solvente. O CB foi introduzido com uma micropipeta a partir de uma dispersão em acetona com concentração 0,20 mg mL^{-1} e a mistura foi sonicada por 5 horas. A razão de utilizar uma dispersão como fonte de *carbon black* é que a concentração dos padrões é muito baixa, de modo que volumes muito grandes de solução seriam necessários para utilizar massas passíveis de pesagem confiável para atingir as concentrações desejadas.

Inicialmente houve a tentativa de preparar os padrões em água deionizada. Porém, parte do material de carbono permanecia retida sobre a superfície da água (pelas razões discutidas na Seção 1.1), mesmo após várias horas de sonicção, de modo que a concentração real de CB disperso na água era indeterminada. Soluções de um surfactante com concentração acima da *concentração micelar crítica* apresentam uma tensão superficial muito baixa, de modo que os agregados de *carbon black* não são mais mantidos na interface água-ar. Assim, foi possível dispersar

todo o material adicionado. Experimentos mostraram que a presença de surfactante e de uma baixa quantidade de acetona nos padrões não interfere no perfil de absorção óptica na região de interesse.

2.4 Preparo de Filmes Finos

Os filmes finos foram preparados em béqueres de Teflon[®] (Cole Parmer Inst.), utilizando 45,0 mL de água deionizada como subfase, mantida sob agitação a 400 RPM. As dispersões foram gotejadas sobre a água utilizando-se seringas com capacidade de 1,00 mL, graduadas a cada 0,01 mL. Tipicamente os volumes utilizados situam-se entre 0,10 e 0,90 mL. Na maior parte dos experimentos foram utilizadas agulhas com calibre 21 (21G^{1/2}). Especificamente no caso de estudos sobre o crescimento lateral dos filmes (Seção 3.3), foram também utilizadas agulhas com calibre 16, 18 e 20¹.

Durante o gotejamento, a ponta da agulha foi mantida a 16 mm da superfície estática da subfase (a distância efetiva muda para 14 mm com agitação, devido à curvatura da superfície ocasionada pelo vórtice). A agitação foi promovida por uma barra magnética de secção octogonal, com dimensões 9 x 25 mm.

Após a formação do filme fino, ele podia ser recolhido em qualquer substrato hidrofílico. Para tal, foi utilizado um braço mecânico (Asymtec) adaptado como *dip coater*, com velocidades controladas de imersão e retirada da subfase de 0,5 mm s⁻¹. A coleta do filme ocorre por efeitos capilares entre a subfase e o substrato. Quando o substrato é hidrofílico, é formado um menisco positivo com a água, que ascende e causa um deslocamento vertical do filme. Enquanto o substrato é retirado da subfase, a água escorre lentamente, deixando o filme aderido a ele.

2.4.1 Material do béquer e limpeza do substrato

O béquer utilizado como compartimento para a subfase deve ser de um material hidrofóbico. Materiais hidrofílicos, como vidro, levam à formação de um menisco positivo na interface com a água, que pode ocasionar o deslizamento e transferência do filme em formação para as paredes do béquer, prejudicando o experimento. Além de Teflon[®], béqueres de polipropileno foram também testados e renderam bons resultados.

¹Quanto maior o calibre da agulha, menores os seus diâmetros interno e externo.

Antes de serem utilizados para coletar os filmes, placas de vidro utilizadas como substrato foram limpas por sonicação em diferentes solventes. As placas foram sequencialmente sonicadas em acetona, metanol e 2-propanol, por 10 minutos em cada caso. Em seguida, elas foram secas à temperatura ambiente. Se o substrato não for bem limpo antes da imersão na subfase, pode ocorrer a transferência de moléculas de óleos para a superfície da água, que literalmente empurram o filme e impedem a coleta.

2.4.2 Medida da área lateral dos filmes

Como será discutido ao longo do Capítulo 3, a área lateral dos filmes de CB foi medida. Fotografias do filme flutuando sobre a subfase (como a da Figura 1.2b) foram obtidas, com o cuidado de manter a lente da câmera paralela ao plano da superfície da água para minimizar erros. As áreas dos filmes foram calculadas a partir dos valores conhecidos da área de secção dos béqueres utilizados. Em cada caso, a área lateral do filme era calculada com relação à área do béquer em que ele foi preparado e o valor real era obtido por conversão proporcional da razão entre as duas áreas e o valor real medido no béquer. As medidas de área foram realizadas com o uso do *software* ImageJ 1.45s.

2.4.3 Análise espectral da subfase

Durante o processo de formação de filmes finos, observou-se que a subfase adquiria uma coloração acinzentada após o gotejamento da dispersão, indicando que parte do CB estava sendo transportado para a subfase. Esse transporte foi avaliado pela absorção óptica na região do UV-vis após a adição de dispersões usando acetona. Alíquotas da subfase foram recolhidas e medidas logo após a formação do filme e o aspecto era de uma mistura homogênea, sem a sedimentação de material de carbono.

2.4.4 Pesagem dos filmes

O cálculo de capacitâncias gravimétricas específicas requer o conhecimento da massa do filme utilizado na construção do dispositivo. Para tal, os filmes foram pesados em uma microbalança. A pesagem foi realizada com uma fração do filme de dimensões conhecidas, que foi raspada do substrato com o auxílio de uma lâmina e cuidadosamente transferida para a balança, previamente tarada. A partir da massa e das dimensões da área pesada, um valor de densidade superficial foi calculado

e utilizado para determinar a massa de uma área do mesmo filme, empregada na construção do supercapacitor. Densidades entre 1 e 10 $\mu\text{g cm}^{-2}$ foram observadas, dependendo do modo de preparo dos filmes.

2.5 Correção de Volume de Gota

Na Seção 3.3 o volume de gota para as diferentes dispersões será utilizado na análise de resultados experimentais. Dado o uso de seringas de alto calibre e de solventes voláteis, a determinação de volume por pesagem direta da gota não é um método adequado.

A alteração da tensão superficial γ do solvente leva a alterações no volume da gota formada para um mesmo diâmetro $2r$ de capilar [54]. Um modelo simplista é dado pela lei de Tate

$$P = mg = 2\pi r\gamma \quad (2.1)$$

de acordo com a qual o volume da gota é determinado pelo peso máximo que pode ser suportado pela linha de contato da gota em formação com o resto do líquido.

Entretanto, o modelo de Tate falha gravemente ao desconsiderar efeitos de capilaridade durante o processo do desprendimento da gota. Parte do volume da gota tende a ficar retido nas bordas do capilar, de modo que o volume real da gota é menor que o previsto pela Equação 2.1, com diferenças que podem atingir 30%. Harkins e Brown [54] propuseram uma correção baseada em um fator de forma, levando-se em conta o diâmetro do capilar onde a gota é formada. Embora a correção tenha sido proposta para garantir o aumento da exatidão na determinação de tensões superficiais, no presente trabalho a correção foi utilizada no sentido inverso: determinação de volume conhecendo-se a tensão superficial.

Harkins e Brown [54] propuseram uma função dependente de um fator de correção adimensional dado pelo diâmetro do capilar dividido pela raiz cúbica da gota, de modo que o volume real deva satisfazer

$$P = mg = \rho Vg = 2\pi r\gamma f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right) \quad (2.2)$$

onde ρ é a densidade do líquido e $f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$ é o fator de correção.

A partir das tabelas para o valor do fator de correção contidas no trabalho de Harkins e Brown [54] determinou-se uma função de correção. Com o uso dessa função a Equação 2.2 pôde ser resolvida iterativamente utilizando os volumes previstos por Tate como tentativa inicial, resultando no valor correto de volume. Os valores obtidos para o fator de correção situaram-se entre 20 e 27%.

Resultados e Discussão

Na Seção 1.1 foi mostrado que a retenção de partículas em uma interface é favorecida pela ocorrência de uma redução na energia livre interfacial. Várias técnicas, como mostrado na Seção 1.2, utilizam-se desse fenômeno para produzir filmes finos dos mais variados materiais.

Na Figura 3.1 é mostrado um exemplo de partículas de CB retidas na interface água-ar. Inicialmente 2,00 mg de *carbon black* foram adicionados a 20,0 mL de água deionizada. Como já mencionado na Seção 2.3, parte desse material permaneceu retido na superfície da água, não se deslocando para o seio da fase líquida após várias horas de sonicação. Um fenômeno interessante foi a observação de que ainda mais CB se depositou na interface durante a sonicação, formando um filme coeso que recobria toda a interface água-ar. Isso pode ser compreendido em termos do formalismo apresentado na Seção 1.1.



Figura 3.1: Fotografia de um filme de *carbon black* formado na interface água-ar pela sonicação de uma dispersão aquosa de CB. Originalmente o filme era contínuo e recobria toda a superfície. As rachaduras vistas na foto ocorreram após manipulação do recipiente.

A energia de deslocamento para a subfase é sempre positiva e com valores muito superiores a kT . A constatação de que a energia fornecida ao sistema pelo banho de ultrassom foi insuficiente para promover a passagem do CB para a subfase fornece uma ideia da grandeza de ΔG_{dW} . O transporte de mais *carbon black* para a interface ocorre por efeito da agitação promovida pelo banho de ultrassom. A sonicação tem o efeito de desmembrar os aglomerados pesados, que inicialmente se sedimentam na fase aquosa, em agregados menores que, em um eventual contato com a superfície, são retidos, favorecendo a estabilização do sistema.

A partir dessas observações, pode-se estimar um valor de ângulo de contato trifásico (ver Seção 1.1) que favoreça a obtenção de uma alta energia de deslocamento. A medida direta de ângulos de contato de partículas em uma interface, porém, é bastante trabalhosa [55], ainda mais considerando-se as dimensões das partículas envolvidas no presente trabalho.

Quando uma dispersão de *carbon black* em um solvente orgânico é adicionada à subfase, parte do material de carbono fica retido na interface, como esperado. Entretanto, ao contrário do relatado em alguns trabalhos como mencionado na Seção 1.2, as partículas não se espalham sobre a interface, para uma posterior e lenta aproximação lateral. No caso do CB, a agregação é imediata, resultando na formação de um filme contínuo. Isso é indicativo da ocorrência de interações atrativas muito fortes entre as partículas de CB e, assim como dito sobre a Figura 1.7, pode levar à formação de estruturas heterogêneas.

De fato, a adição direta de um dado volume da dispersão à subfase leva à formação de um filme com várias heterogeneidades, evidenciadas pela presença de domínios com diferentes colorações. A homogeneidade pôde ser aumentada executando-se a introdução da dispersão por gotejamento, de modo a limitar o número de partículas primárias de CB que entram em contato ao colidir com a subfase. Porém, mesmo com a adição gota a gota, filmes heterogêneos eram obtidos. Experimentos sistemáticos realizados durante este estudo mostraram que a agitação constante poderia aumentar a homogeneidade.

Mesmo na presença de forças atrativas intensas entre as partículas de CB, observou-se que parte do material de carbono se transportava para a subfase, ao invés de ficar retido na interface. Esse fenômeno é importante para avaliar o rendimento da formação dos filmes, além de poder dar indícios dos critérios de agregação do CB. Além disso, com o gotejamento, formava-se um filme contínuo que tinha a área lateral aumentada continuamente com adição de dispersão.

3.1 Experimentos de Controle e Agitação

Experimentos realizados com béqueres transparentes e com a subfase estática mostraram que uma fase rica em CB formava-se logo abaixo da superfície da água, contendo a fração do *carbon black* que é transportada para a subfase. Posteriormente, parte dessas partículas poderia vir a ser retida na interface, de maneira desordenada. Interessante notar que para vários solventes foi observada a retenção de CB sobre a água, mas não quando NMP ou DMF eram utilizados.

Quando a subfase é mantida sob agitação ao longo de todo o processo, o CB transportado à água é imediatamente disperso por toda a fase aquosa. Além disso, a agitação parece diminuir a quantidade de partículas retidas na interface. O efeito global é a obtenção de estruturas mais homogêneas.

A diferença entre as tensões superficiais [56] entre a água da subfase e os diferentes solventes das dispersões faz com que a gota se espalhe sobre a superfície assim que toca a água. Uma consequência disso é que, quando há um filme sobre a água, ele é quebrado pelo solvente espalhado e é empurrado para as paredes do béquer. Posteriormente, a força radial exercida pelo vórtice promove a reunião dos fragmentos no centro da interface água-ar, dessa vez com as dimensões laterais maiores. Durante a colisão dos fragmentos com o béquer, pode ocorrer a sobreposição de áreas adjacentes do filme já formado, levando ao surgimento de regiões mais densas em meio ao filme (como será mostrado na Seção 3.4). Determinou-se que a agitação da subfase a 400 RPM possibilitava a obtenção de estruturas mais homogêneas, de modo que essas condições foram tomadas como padrão para todos os experimentos. Ainda que em alguns trabalhos a presença de um vórtice seja indispensável para a ocorrência de automontagem de partículas [57, 58, 59], no presente trabalho a formação de filme não é condicionada à agitação. O vórtice, no entanto, ajuda a direcionar a formação de filmes mais homogêneos.

A já citada não-ocorrência de formação de filme utilizando dispersões em DMF e NMP também foi observada na presença de agitação. Nesses casos alguns agregados grandes podiam ser vistos no fundo do béquer após cessar a agitação.

3.2 Análise da Subfase

Um espectro típico de absorção óptica no visível do *carbon black* em fase aquosa é apresentado na Figura 3.2a. A absorção é contínua e larga, sem a ocorrência de bandas bem definidas. Esse tipo de comportamento pode ser associado ao mecanismo π -plasmon, como tem sido usualmente atribuído para materiais de carbono sp^2 [60, 61], em decorrência de absorção coletiva de elétrons π . Cada um dos espectros na Figura 3.2a corresponde à absorção de alíquotas da subfase de preparações de filmes com diferentes volumes de uma mesma dispersão em acetona. É evidente a ocorrência de um acréscimo na absorção com o aumento do volume de dispersão empregado, o que indica um transporte contínuo de material para a subfase. Para investigar o regime de crescimento dos filmes, experimentos sistemáticos de absorção da subfase foram executados, utilizando-se dispersões de CB em acetona nas concentrações 0,05, 0,10 e 0,20 $mg\ mL^{-1}$. Para cada uma das concentrações o espectro de absorção foi obtido após a adição de diferentes volumes de dispersão. Como não há bandas bem definidas, a absorvância em 499 nm foi tomada como referência para todas as amostras. Os resultados são mostrados na Figura 3.2b-d. Nos três casos uma excelente correlação linear entre absorvância e volume empregado foi obtida e as inclinações foram diferentes em cada caso. Nos diagramas das Figuras 3.2b-d, a extrapolação das retas ajustadas aos pontos experimentais leva a valores não-nulos de absorvância. Isso pode estar relacionado com problemas na calibração do equipamento utilizado para a análise ou com o espalhamento de agregados de *carbon black* contidos na subfase. A hipótese do espalhamento é suportada pelo perfil ruidoso dos espectros na Figura 3.2a.

A análise dos resultados apresentados na Figura 3.2 depende da avaliação de como a intensidade de absorção do CB em meio aquoso se relaciona com a concentração de material de carbono na subfase. Assim, padrões de *carbon black* em solução 1% m/m de Triton-X 100 nas concentrações 2,30, 3,00, 4,50 e 6,00 $\mu g\ mL^{-1}$ foram estudados. Como mostrado na Figura 3.3, a correlação linear obtida indica que o sistema segue a Lei de Lambert-Beer nessa faixa de concentrações. Assim, os perfis lineares observados nas Figuras 3.2b-d, indicam a transferência contínua de material de carbono para a subfase com a adição de dispersão, com uma quantidade constante de material sendo transportada através da interface água-ar para cada gota de dispersão.

Para concentrações diferentes de dispersão, os valores de absorvância obtidos para a subfase após a adição de um mesmo volume diferem, o que indica que a

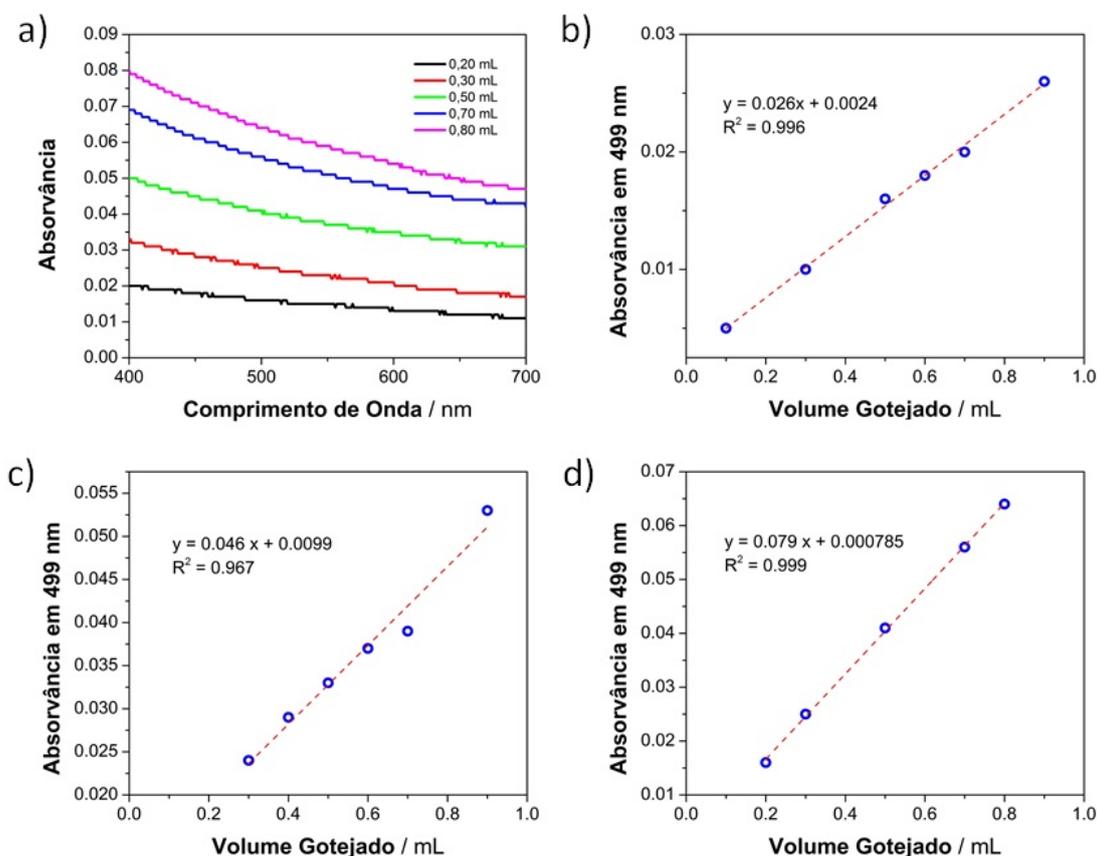


Figura 3.2: Análise espectrofotométrica da subfase após o gotejamento de uma dispersão em acetona: a) Espectro de absorção da subfase típico na região do UV-visível após a adição de diferentes volumes de dispersão $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$. Valores de absorvância em 499 nm em função do volume gotejado para dispersões de concentração $0,05$ (b), $0,10$ (c) e $0,20$ (d) mg mL^{-1} .

quantidade de CB por gota que se transfere para a fase aquosa é dependente da concentração. Essa mesma afirmação pode ser inferida pela observação de que as inclinações das retas ajustadas aos pontos experimentais nas Figuras 3.2b-d aumenta com o aumento da concentração da dispersão utilizada.

Após o gotejamento da dispersão sobre a subfase, a concentração c de material carbonoso na subfase pode ser descrita por

$$c = \frac{Kf(K)v}{V} \quad (3.1)$$

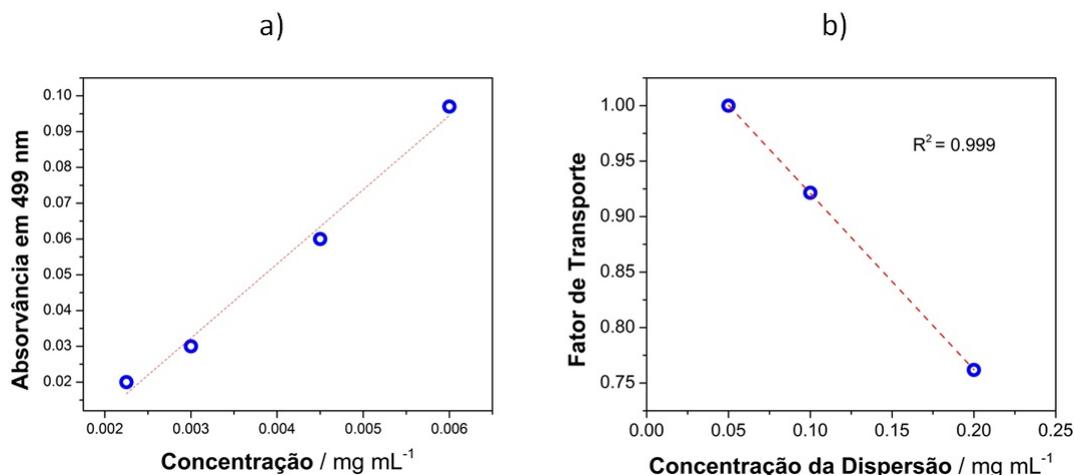


Figura 3.3: a) Curva analítica correlacionando a absorvância em 499 nm com a concentração de *carbon black* em dispersões aquosas; b) Fator de transporte normalizado em função da concentração de dispersões em acetona utilizadas no experimento. O maior valor foi tomado como unitário.

onde v é o volume gotejado da dispersão de concentração K , V é o volume total e $f(K)$ é o fator de transporte. O fator de transporte, parâmetro que está sendo proposto no presente trabalho, é uma constante que descreve a tendência de passagem do *carbon black* para a subfase e é assumido como sendo dependente da concentração da dispersão empregada no preparo dos filmes. Como o volume adicionado à subfase era sempre muito pequeno, o volume total foi aproximado pelo volume inicial da subfase.

A dependência entre a concentração de cromóforo e a absorvância é dada pela Lei de Lambert-Beer por

$$A_{499} = \epsilon l c \quad (3.2)$$

onde ϵ é o coeficiente de extinção, l é o caminho óptico e c , a concentração. A substituição de 3.1 em 3.2 resulta em

$$A_{499} = \frac{\epsilon l K f(K) v}{V} \quad (3.3)$$

A Equação 3.3 correlaciona a absorvância em 499 nm com o volume v da dispersão adicionada à subfase e o comportamento linear previsto é confirmado pelos

diagramas das Figuras 3.2b-d. Com os demais termos comuns a todos os experimentos, a inclinação de cada reta é proporcional à concentração da dispersão e ao fator de transporte. Uma avaliação semi-quantitativa do fator de transporte é mostrada na Figura 3.3b. Os valores de $f(K)$ foram avaliados tomando-se as inclinações das retas nas Figuras 3.2b-d e dividindo os números pela concentração da dispersão empregada. Os resultados assim obtidos foram posteriormente normalizados, atribuindo-se valor unitário ao maior valor de $f(K)$.

Pelo diagrama na Figura 3.3b, nota-se uma redução no fator de transporte com o aumento da concentração da dispersão empregada, e que a redução é linear dentro da faixa de concentrações investigadas. Considerando-se a definição desse parâmetro, conclui-se que há uma tendência reduzida ao transporte de CB através da interface para dispersões mais concentradas, com o conseqüente aumento da fração de CB que permanece retida na superfície da água cada vez que uma gota colide com ela. Como o crescimento do filme fino na interface consiste numa aglomeração direcionada de material carbonoso, o fator de transporte mostra que a agregação é mais provável a altas concentrações de dispersão. De fato, um acréscimo na concentração implica em uma redução na distância média entre partículas adjacentes, o que facilita a aproximação entre partículas de CB e, conseqüentemente, facilita a retenção na interface.

Apesar de a tendência de transporte através da interface sofrer uma redução com aumento na concentração, os valores de absorvância nas Figuras 3.2b-d são maiores para maiores concentrações, indicando um transporte efetivo de uma maior quantidade de partículas. Isso pode ser compreendido pela dependência da absorvância com a concentração na Equação 3.3. Assim, quanto maior o número de partículas contidas em uma gota de dispersão, mais partículas passam através da interface e se misturam à subfase.

3.3 Análise da Área Lateral dos Filmes

Como dito no início deste capítulo, os filmes de CB já são produzidos como estruturas contínuas assim que a gota de dispersão colide com a subfase. Além disso, a adição de mais gotas leva a um crescimento radial do filme, o que resulta em um aumento contínuo na área lateral. É justamente esse modo de crescimento que possibilita a obtenção de filmes com dimensões apreciáveis em poucos minutos. A dependência do regime de crescimento lateral dos filmes com diversos parâmetros foi avaliada. Os parâmetros explorados foram a concentração da dispersão, o

volume total de dispersão empregado na preparação do filme e o volume de cada gota.

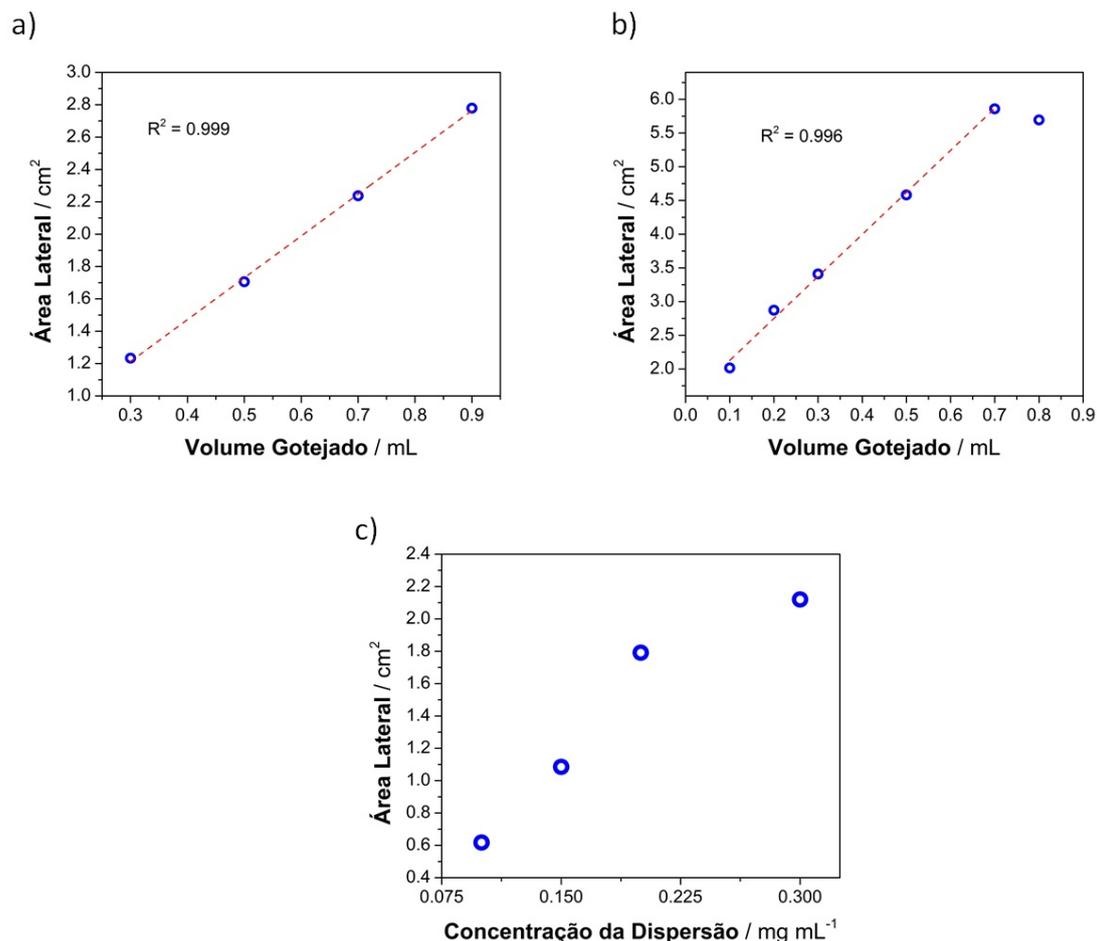


Figura 3.4: Área lateral normalizada dos filmes em função do volume gotejado para dispersões de acetona de concentrações 0,10 (a) e 0,20 (b) mg mL⁻¹; c) Área lateral do filme em função da concentração da dispersão para um mesmo volume de 0,10 mL gotejado.

A área dos filmes obtidos com o emprego de diferentes volumes de dispersão é apresentada nas Figuras 3.4a-b para as dispersões de CB em acetona com concentrações 0,10 e 0,20 mg mL⁻¹, respectivamente. A extrapolação das retas ajustadas aos pontos experimentais resulta em um valor de área diferente de zero. Em experimentos utilizando dispersões com baixas concentrações pôde-se observar que inicialmente forma-se um filme com estrutura pouco compacta, que posteriormente

evolui para a morfologia apresentada no presente trabalho. Assim, a área finita de extrapolação justifica-se por uma alteração no regime de crescimento dos filmes após a adição das primeiras gotas de dispersão. Além disso, como mostra a Figura 3.4c, para um mesmo volume de dispersão utilizado, filmes com maior área foram obtidos aumentando-se a concentração da dispersão. A discussão sobre o fator de transporte na Seção 3.2 indicava a retenção de uma fração maior de partículas na interface para concentrações mais elevadas. O acréscimo na taxa de crescimento lateral com o uso de dispersões mais concentradas é provavelmente reflexo desse aumento da deposição de partículas sobre a superfície da água. Um típico filme formado utilizando 0,30 mL de uma dispersão de CB em acetona com concentração de 0,20 mg mL⁻¹ é mostrado na Figura 3.5a. Como a área lateral do filme varia com as condições empregadas em sua preparação, um processo bem controlado deveria levar a valores consistentes de área para diferentes preparações. Como mostrado na Figura 3.5b, na preparação de cinco filmes sob as mesmas condições, a área lateral pôde ser reproduzida com 90% de precisão.

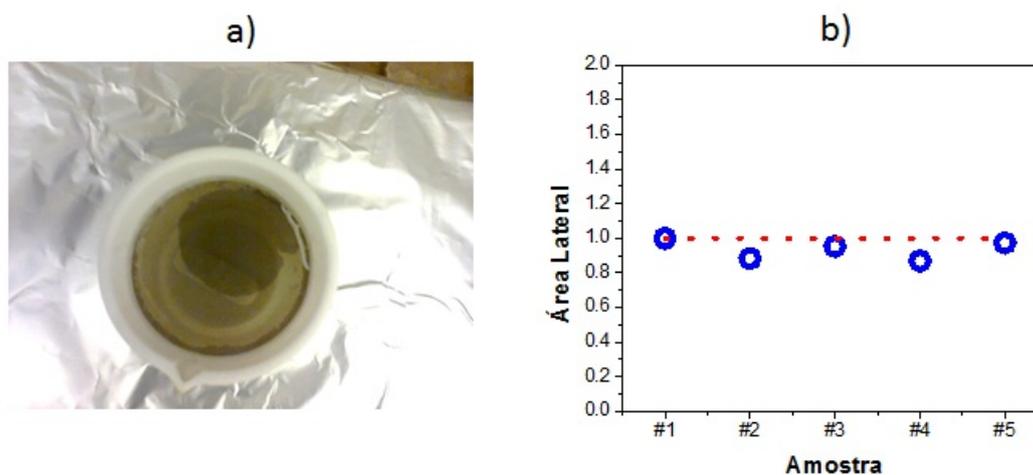


Figura 3.5: Reprodutibilidade no valor da área lateral dos filmes: a) filme típico preparado formado utilizando 0,30 mL de uma dispersão de CB em acetona com concentração de 0,20 mg mL⁻¹; b) Áreas laterais para 5 amostras preparadas sob as mesmas condições. As áreas foram normalizadas, atribuindo-se valor unitário à média.

Além da concentração de dispersões, a natureza do solvente tem influência nas dimensões laterais dos filmes produzidos, como mostrado na Figura 3.6a. Para um mesmo volume de dispersão utilizado na produção dos filmes, a área lateral obtida

dependia do solvente utilizado para dispersar o CB.

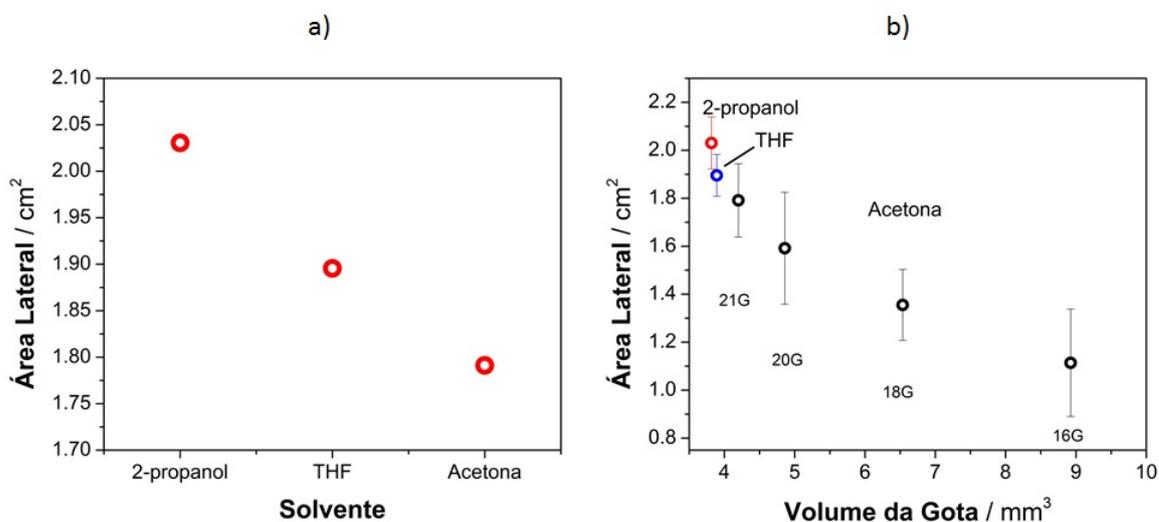


Figura 3.6: a) Dependência área lateral dos filmes com a natureza do solvente empregado para dispersar o *carbon black*; b) Dependência da área lateral com o volume da gota gerada pela seringa, para diferentes solventes e para agulhas de diferentes calibres. Em todos os casos os filmes foram preparados utilizando-se 0,10 mL de dispersão com concentração 0,20 mg mL⁻¹. As barras de erro representam o desvio padrão calculado para cada ponto a partir de pelo menos 3 medições (5 para a maioria).

Como o volume da gota gerada pela seringa depende da tensão superficial do solvente utilizado (ver Seção 2.5), a diferença na taxa de crescimento dos filmes pode ser devido a uma alteração no volume de dispersão que colide com a subfase em cada caso.

Na Figura 3.6b é mostrada a progressão da área lateral com o volume da gota para diferentes condições de preparo de filme. Em todos os casos o mesmo volume de dispersões de mesma concentração foi empregado. Pode-se observar que a área dos filmes preparados por diferentes solventes decresce com o aumento do volume da gota. Para confirmar se a progressão era consistente, o mesmo procedimento foi aplicado para gotas de uma mesma dispersão de acetona geradas por seringas de diferentes calibres, como também mostrado na Figura 3.6b.

A constatação de que a progressão ainda era observada nos pontos experimentais mostra que o regime de crescimento dos filmes é dependente do volume de gota que colide com a subfase e quanto maior o volume da gota, menor a área.

Em todos os casos, como a concentração da dispersão era idêntica, a distância média entre as partículas contidas em cada gota era a mesma. Entretanto, com gotas mais volumosas, a quantidade de partículas que atinge a superfície da água é maior. Aparentemente essa quantidade maior favorece o transporte para sub-fase, em acordo com o sugerido na Seção 3.2, o que resulta em menores taxas de crescimento lateral para os filmes.

3.4 Morfologia dos Filmes

3.4.1 Microscopia Óptica

A morfologia dos filmes, aderidos a uma placa de vidro, foi investigada por Microscopia Óptica. Como mostrado nas Figuras 3.7a-c, os filmes são em geral bastante porosos e apresentam morfologia dendrítica. Essa morfologia está em excelente acordo com a relatada por Kondo e colaboradores [33] para partículas de sílica sem tratamento e é justificada pela existência de forças atrativas muito intensas entre as partículas que formam o filme.

Nas Figuras 3.7a-c pode-se observar a existência de regiões mais densas em meio à estrutura geral porosa. Essas regiões originam-se durante a compressão parcial do filme pelas paredes do béquer após a adição de uma gota (como antecipado na Seção 3.1) e são pequenos pontos de heterogeneidade no filme.

O grau de empacotamento dos filmes depende do modo de preparo. As Figuras 3.7a-b diferem no volume de uma mesma dispersão empregado na preparação do filme (maior em b). Com o emprego de maiores volumes, a área lateral do filme formado é maior, de modo que o filme como um todo sofre uma pequena compressão das paredes do béquer durante a agitação. Essa compressão tem como efeito uma redução na porosidade. Possivelmente a utilização de béqueres com diâmetro maior minimizaria alterações morfológicas entre filmes formados com diferentes volumes de uma mesma dispersão.

Na Figura 3.7c é mostrado um filme preparado com uma dispersão mais concentrada que no caso de 3.7a-b. Vê-se que estruturas ainda mais compactas são obtidas nesse caso, mesmo com o gotejamento de volumes pequenos de dispersão. Como em dispersões mais concentradas a distância média entre duas partículas de CB é menor, a agregação é mais fácil de ocorrer, levando a filmes com maior grau de empacotamento.

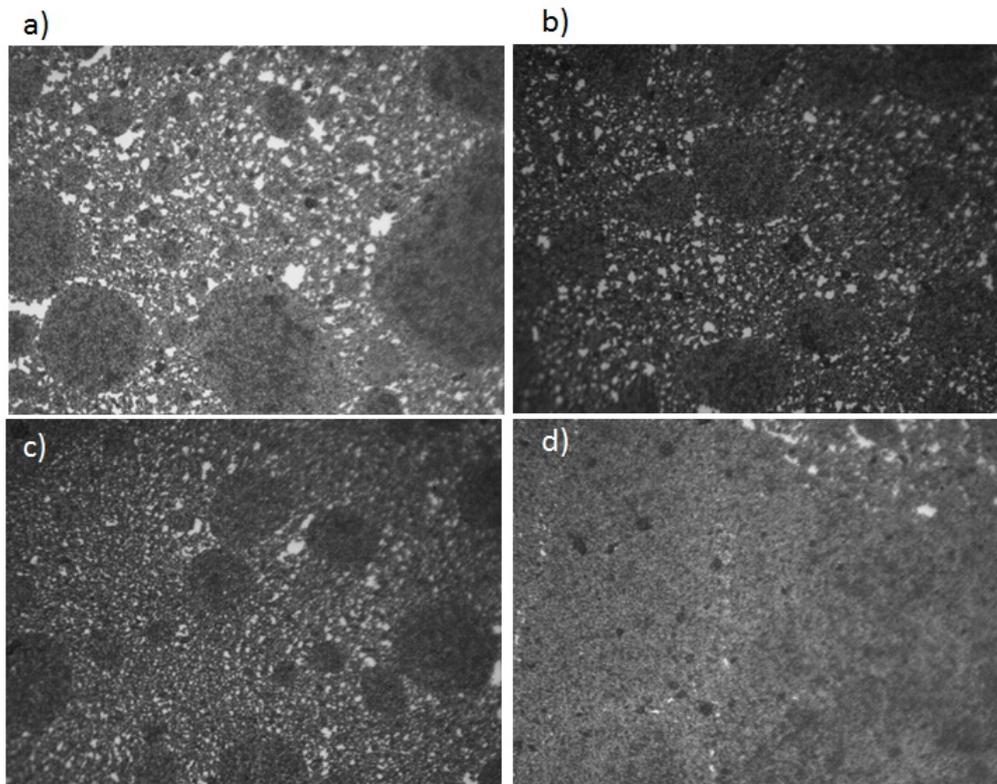


Figura 3.7: Evolução da morfologia do filme em função das condições de preparo empregando dispersões de CB em acetona: a) 0,40 mL de dispersão $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$; b) 0,80 mL de dispersão $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$; c) 0,10 mL de dispersão $0,30 \text{ mg mL}^{-1}$; d) adição suficiente de dispersão para fazer com que o filme recubra toda a interface. Todas as imagens foram obtidas com magnificação de 50x e são representativas da morfologia geral do filme.

Se um volume suficiente de dispersão for adicionado à subfase, o filme formado cobre toda a extensão da superfície, limitado apenas pelas paredes do béquer. Nesse caso, o filme praticamente não apresenta poros, uma vez que a estrutura se condensa em um grau máximo de compactação. Entretanto, uma vez que a transferência do filme para um substrato ocorre posteriormente à formação, a imersão do substrato leva à ocorrência de rachaduras, de modo que é difícil transferir grandes áreas de filme nessa situação.

3.4.2 Microscopia de Força Atômica

A espessura dos filmes produzidos foi avaliada por AFM. Imagens com uma grande área de varredura são mostradas na Figura 3.8. As espessuras medidas situam-se entre 100 e 350 nm, e os valores obtidos estão sumarizados na Tabela 3.1. Assim, ao contrário dos trabalhos discutidos na Seção 1.2, que visam a preparação de monocamadas de partículas coloidais, os filmes de CB apresentam espessuras entre 10 e 30 partículas primárias. A morfologia dos filmes parece apresentar dependência com a natureza dos solventes empregados na dispersão, sendo mais compacta no caso de acetona ou THF e mais porosa no caso do 2-propanol. Interessante notar que a dependência das espessuras com o solvente segue progressão inversa à das áreas laterais dos filmes (ver Figura 3.4). Entretanto, a causa é provavelmente diferente, uma vez que as diferenças observadas para a área são muito pequenas em comparação a variações que chegam a 300% nas espessuras dos filmes.

Pelos dados na Tabela 3.1 pode-se observar uma interessante progressão para os filmes produzidos utilizando dispersões em acetona com diferentes concentrações. Inicialmente a espessura aumenta com o aumento na concentração da dispersão, mas depois diminui. Isso está em claro contraste com as tendências observadas pelo transporte de *carbon black* para a subfase e para o crescimento lateral do filme com a variação na concentração. Os filmes, no entanto, são bastante rugosos, e é possível que a quantidade total de partículas no filme aumente progressivamente com o aumento da concentração da dispersão empregada no preparo, mesmo que com uma redução na espessura média. Essa possibilidade é suportada pela constatação, na subseção anterior, de que a morfologia dos filmes é dependente da concentração.

3.5 Modelagem do Desequilíbrio Energético

Uma diferença chave entre a técnica de preparo de filmes finos proposta no presente trabalho e algumas das relatadas na Seção 1.2 é a ocorrência de interações atrativas muito fortes entre as partículas de *carbon black*. Essas interações são as responsáveis por promover o crescimento imediato do filme e por formar estruturas mais espessas que uma monocamada, com as partículas primárias dispostas de modo a formar uma estrutura rugosa.

Como a formação do filme ocorre por aglomeração das partículas de CB imediatamente após a colisão com a subfase, pode-se considerar que o contato com a

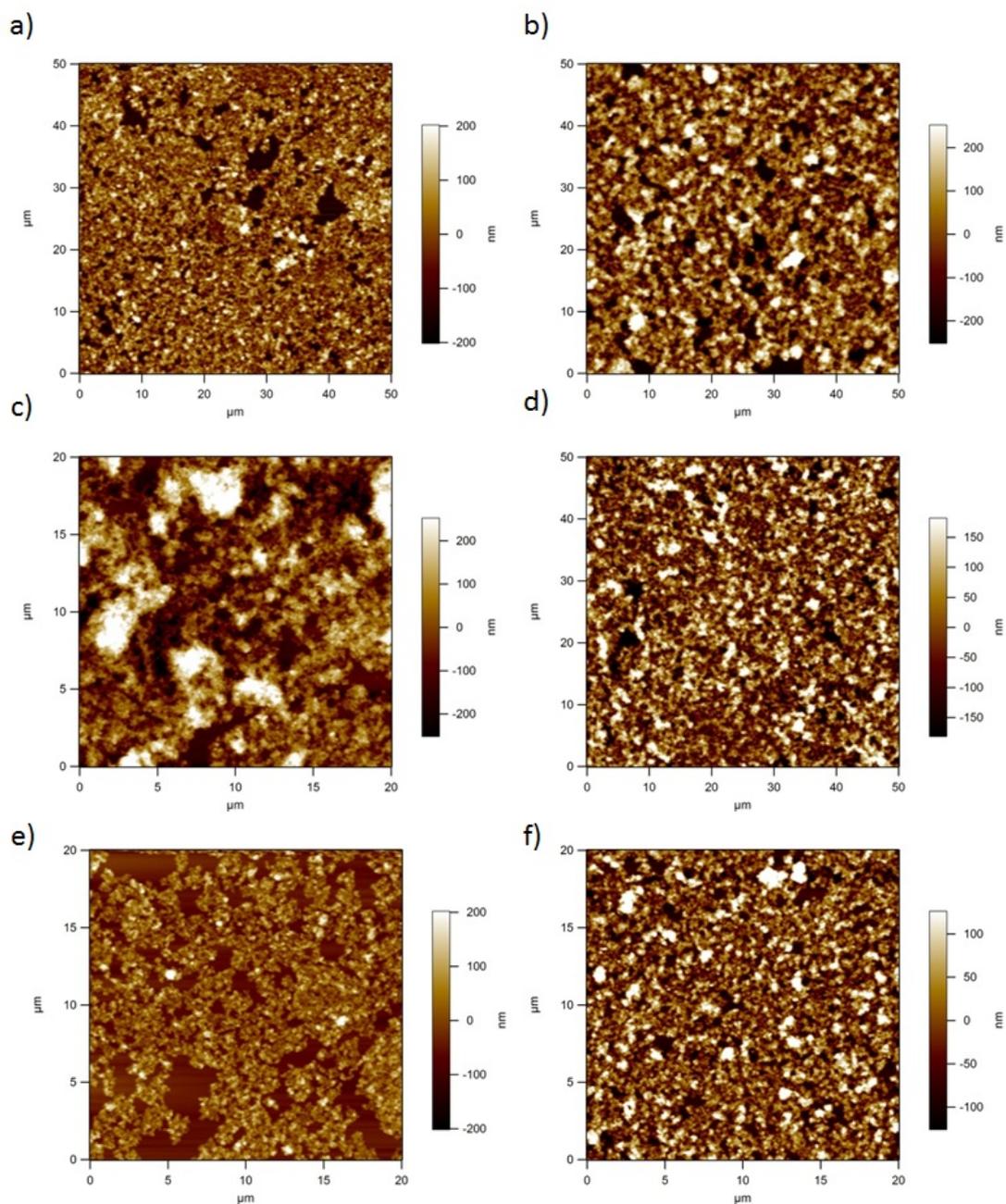


Figura 3.8: Imagens de Microscopia de Força Atômica para filmes preparados pelo gotejamento de $0,10 \text{ mL}$ de dispersões de CB em diferentes solventes e concentrações: a) acetona $0,10 \text{ mg mL}^{-1}$; b) acetona $0,15 \text{ mg mL}^{-1}$; c) acetona $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$; d) acetona $0,30 \text{ mg mL}^{-1}$; e) 2-propanol $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$; f) THF $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$.

Tabela 3.1: Espessura e rugosidade medidas para filmes preparados a partir de diferentes dispersões de *carbon black*.

Dispersão	Espessura / nm	Rugosidade / nm
Acetona 0,10 mg mL ⁻¹	214 ± 60	72
Acetona 0,15 mg mL ⁻¹	343 ± 118	122
Acetona 0,20 mg mL ⁻¹	313 ± 117	121
Acetona 0,30 mg mL ⁻¹	286 ± 87	93
2-propanol 0,20 mg mL ⁻¹	108 ± 54	51
Tetraidrofurano 0,20 mg mL ⁻¹	258 ± 56	87

água é o responsável por induzir essa agregação. Portanto, uma descrição acurada dessa técnica de formação de filmes finos depende da modelagem desse processo. Além disso, como citado na Seção 3.1, a formação de filme não ocorre utilizando dispersões em DMF e NMP, de modo que existe uma dependência ainda não explicada do processo com o solvente.

No seio das dispersões, as partículas de *carbon black* encontram-se estabilizadas pela solvatação pelas moléculas de solvente. Assim que a gota colide com a subfase, no entanto, moléculas de água entram em contato com o CB. Como mostrado em outros trabalhos na literatura (por exemplo em [45]), materiais de carbono possuem baixa dispersibilidade em água na ausência de surfactantes. Assim, claramente o contato das partículas primárias do CB com a água é menos favorável energeticamente do que com os solventes orgânicos, o que dá origem à agregação imediata. A modelagem dessas interações pode, portanto, ajudar na descrição do processo de formação de filme finos. A ocorrência de agregação é ilustrada na Figura 3.9.

A maneira mais sistemática de se modelar o desequilíbrio energético que ocorre no contato com a água certamente envolve a consideração dos calores de solvatação do CB para os diferentes líquidos estudados. Entretanto, esses dados não foram encontrados na literatura. Assim, uma abordagem alternativa é proposta neste trabalho, empregando-se a teoria de solubilidade de Hansen, explicada na Seção 1.3.

Como exposto na Seção 1.3, as interações entre dois compostos são tão menos favoráveis quanto maior a distância entre seus pontos correspondentes no espaço

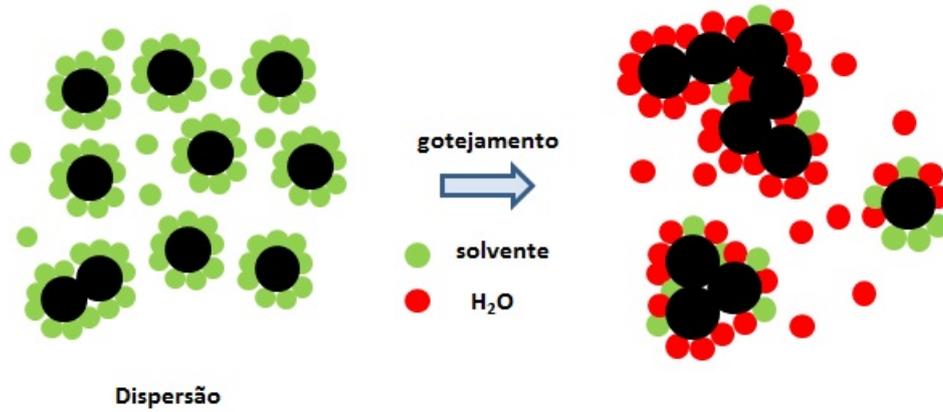


Figura 3.9: No seio da dispersão, as partículas de *carbon black* mantêm-se separadas por efeito de estabilização pelas moléculas do solvente (representadas na cor verde). Após o gotejamento da dispersão sobre a subfase, moléculas de água (em vermelho) entram em contato com o CB e a solvatação menos efetiva por parte da água leva à agregação dessas partículas.

de Hansen. Estendendo essa ideia, a diferença na intensidade de interação entre dois solventes com um dado soluto pode ser medida pela diferença nas distâncias soluto-solvente no espaço de Hansen para cada caso. As distâncias entre os pontos correspondentes à água e ao *carbon black* e entre um dado solvente e o *carbon black* são respectivamente dadas por

$$R_{H_2O,CB}^2 = (\delta_{D,H_2O} - \delta_{D,CB})^2 + (\delta_{P,H_2O} - \delta_{P,CB})^2 + (\delta_{H,H_2O} - \delta_{H,CB})^2$$

$$R_{solv,CB}^2 = (\delta_{D,solv} - \delta_{D,CB})^2 + (\delta_{P,solv} - \delta_{P,CB})^2 + (\delta_{H,solv} - \delta_{H,CB})^2 \quad (3.4)$$

O ganho de energia das interações entre o CB e os líquidos ao se gotejar a dispersão sobre a superfície da água pode então ser estimado por um parâmetro Δ_{CB} , tal que

$$\Delta_{CB} = R_{H_2O,CB} - R_{solv,CB} \quad (3.5)$$

Quanto mais próximo de zero for Δ_{CB} , menor o desequilíbrio energético e, por conseguinte, menor o nível de agregação imediata do CB.

Tabela 3.2: Parâmetros de Hansen para algumas amostras de *carbon black* e para os solventes estudados. Os índices D, P e H denotam que o parâmetro modela interações apolares, polares e ligações de hidrogênio, respectivamente.

Amostra	$\delta_D / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_P / \text{MPa}^{1/2}$	$\delta_H / \text{MPa}^{1/2}$
CB #1 [43]	21,1	12,3	11,3
CB #2 [62]	16,2	10,2	7,3
CB#3 [62]	20,5	11,0	12,1
Acetona [46]	15,5	10,4	7,0
2-propanol [46]	15,8	6,1	16,4
Tetraidrofurano [46]	16,8	5,7	8,0
N,N-dimetilformamida [46]	17,4	13,7	11,3
1-metil-2-pirrolidona [46]	18,0	12,3	7,2
Água [46]	15,6	16,0	42,3

Valores dos parâmetros de Hansen para os solventes utilizados são facilmente encontrados na literatura e são apresentados na Tabela 3.2. A determinação experimental dos parâmetros de Hansen para um dado soluto é um procedimento trabalhoso, de modo que no presente trabalho a análise será realizada com valores encontrados na literatura. No entanto, parâmetros para o *carbon black* estão disponíveis em quantidade limitada. Os valores encontrados para três amostras estão dispostos na Tabela 3.2. De posse de parâmetros para o CB e para os diferentes solventes, os valores de Δ_{CB} foram calculados para as três amostras de *carbon black* e são mostrados na Tabela 3.3.

Pela definição do Δ_{CB} , o valor do desequilíbrio energético para a água é, naturalmente, nulo. Como esperado, todos os valores calculados são positivos, já que a água, sendo um pior solvente para o CB, situa-se mais distante dele no espaço de Hansen. A progressão de Δ_{CB} é qualitativamente idêntica para as amostras 1 e 3, de modo que essa mesma progressão será tomada como base neste trabalho. Essa suposição é suportada pelas várias referências na literatura de que DMF e NMP são bons solventes para materiais de carbono [42, 44, 45], resultando em um Δ_{CB} mais positivo.

De acordo com os dados na Tabela 3.3, o desequilíbrio energético é máximo quando o solvente é DMF ou NMP. Isso implica em uma tendência maior de

Tabela 3.3: Desequilíbrio energético (Δ_{CB}) entre a água e os solventes estudados, calculado de acordo com a Equação 3.5, para as três amostras de *carbon black*.

	Δ_{CB}		
	CB #1	CB #2	CB #3
N,N-dimetilformamida	27,7	30,0	26,8
1-metil-2-pirrolidona	26,6	32,7	25,4
Acetona	24,4	34,7	23,8
Tetraidrofurano	23,2	30,9	23,4
2-propanol	22,1	25,5	22,9
Água	0	0	0

aglomeração quando esses solventes são utilizados. O filme apenas se mantém suspenso sobre a superfície da água se seu peso não sobrepujar as forças originadas do empuxo e da tensão superficial (Seção 1.1). Assim, uma tendência grande à aglomeração pode levar à formação de agregados pesados demais e que terminam por afundar, como constatado na Seção 3.1, não havendo formação de filme. Dessa maneira, a escolha do meio de dispersão do CB é limitada pelas interações entre o *carbon black*, a água e o solvente.

É interessante ainda notar que, para uma mesma concentração de dispersão, a espessura e a rugosidade dos filmes obtidos, medidas por AFM (Tabela 3.1), seguem a mesma progressão do Δ_{CB} , com valores maiores para a acetona a menores para o 2-propanol. É bastante razoável supor que quanto menor o desequilíbrio energético, mais *carbon black* tende a se misturar à subfase, reduzindo a quantidade de partículas que atuam na formação do filme. Além disso, uma menor tendência a agregação possibilita a formação de estruturas mais ordenadas e, portanto, menos rugosas.

3.6 Supercapacitores

Como exemplo de aplicação, os filmes finos de *carbon black* preparados neste trabalho foram empregados como eletrodos em supercapacitores.

3.6.1 Preparo de Supercapacitores

Os supercapacitores foram preparados utilizando a geometria planar, proposta por Yoo e colaboradores [2] e esquematizada na Figura 3.10. Nos dispositivos planares, um corte realizado no filme fino atua como separador, promovendo o isolamento elétrico entre os dois eletrodos. Esse tipo de geometria é bastante conveniente quando filmes finos são utilizados como eletrodos, pois é possível utilizar substratos isolantes (e quebradiços, como vidro) e não há problemas de contato elétrico decorrentes de pressão insuficiente no fechamento de uma célula eletroquímica convencional. Além disso, a ocorrência de possíveis danos ao filme que podem ocorrer no capacitor empilhado é minimizada.

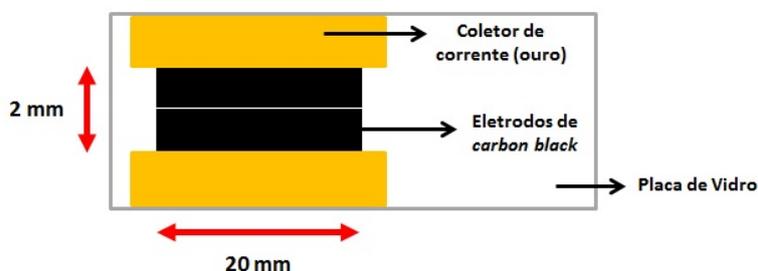


Figura 3.10: Esquema da geometria planar utilizada na construção dos supercapacitores. O eletrólito é aplicado sobre o corte entre os eletrodos.

Os filmes finos de CB utilizados no preparo de supercapacitores foram preparados utilizando 0,30 mL de dispersão 0,20 mg mL⁻¹ em acetona e coletados em uma placa de vidro, apresentando densidade de 5,6 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Eles tiveram a área total reduzida com o auxílio de uma lâmina e uma camada de ouro foi depositada nas extremidades dos eletrodos para atuar como coletor de corrente, de maneira tal que o filme entre os contatos de Au ocupasse uma área de 2 x 20 mm. Os filmes nessas dimensões apresentavam uma resistência média de 50 k Ω . Um corte ($\approx 60\mu\text{m}$) foi feito na parte central do filme paralelamente à direção da dimensão maior (20 mm), formando dois eletrodos, eletricamente isolados um do outro, com as mesmas dimensões. O eletrólito foi, então, introduzido de modo a cobrir toda a região entre os contatos de ouro.

Ácido fosfórico imobilizado em um gel de poli(álcool vinílico) (PVA) foi utilizado como eletrólito [2, 50, 53]. Uma massa de 1,00 g de PVA (M_w 85000 - 124000, 99+% hidrolisado, Sigma-Aldrich) foi inicialmente dissolvida em 10,0 mL

de água deionizada. A dissolução completa ocorreu após várias horas de agitação e com aquecimento a 95°C , até que a mistura ficasse incolor. Depois de a mistura esfriar, uma massa de 0,80 g de ácido o-fosfórico ($\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich) foi adicionada a ela e agitou-se por 12 horas à temperatura ambiente. Após a adição do eletrólito sobre o filme fino, ele foi seco por 48 horas à temperatura ambiente, para eliminar o excesso de água, formando um filme transparente. O eletrólito possui condutividade de 10 mS cm^{-1} e uma janela de estabilidade eletroquímica de 1 V.

Os dispositivos foram caracterizados por voltametria cíclica e ciclagem galvanostática de carga/descarga. Na voltametria, utilizou-se as velocidades de varredura de 1, 20, 60 e 100 mV s^{-1} e uma janela de potencial de 1 V. As ciclagens galvanostáticas foram realizadas com janela de 1 V e densidade de corrente de 46 mA g^{-1} . No caso da ciclagem mais longa, utilizou-se uma densidade de corrente de 28 mA g^{-1} em uma janela de 0,5 V.

3.6.2 Medidas Eletroquímicas

Os supercapacitores foram caracterizados por voltametria cíclica (CV) e por ciclagem galvanostática de carga/descarga. Os resultados são mostrados na Figura 3.11.

Os voltamogramas obtidos com diferentes velocidades de varredura apresentam formato retangular, como pode ser visto na Figura 3.11a, que é característico de um comportamento capacitivo [2]. Além disso, as curvas de carga/descarga mostradas na Figura 3.11b são triangulares, o que indica a formação eficiente da dupla camada elétrica [2].

A capacitância de descarga calculada para o dispositivo, em janela eletroquímica de 1 V e 46 mA g^{-1} de densidade de corrente, foi de 57 F g^{-1} por eletrodo e $160 \mu\text{F cm}^{-2}$ (pela área de um eletrodo). Como mostrado na Figura 3.11c, o dispositivo demonstrou alta estabilidade e reversibilidade, mantendo cerca de 95% da capacitância inicial mesmo após dez mil ciclos de carga/descarga.

Para efeitos de comparação, foi construído um supercapacitor contendo massas maiores de CB (0,21 mg por eletrodo). Nesse caso, os eletrodos foram construídos por gotejamento da dispersão sobre coletores de corrente de aço inoxidável, mantidos sobre uma chapa de aquecimento. O dispositivo foi construído por empilhamento dos eletrodos após a deposição e secagem do eletrólito em ambos. Para

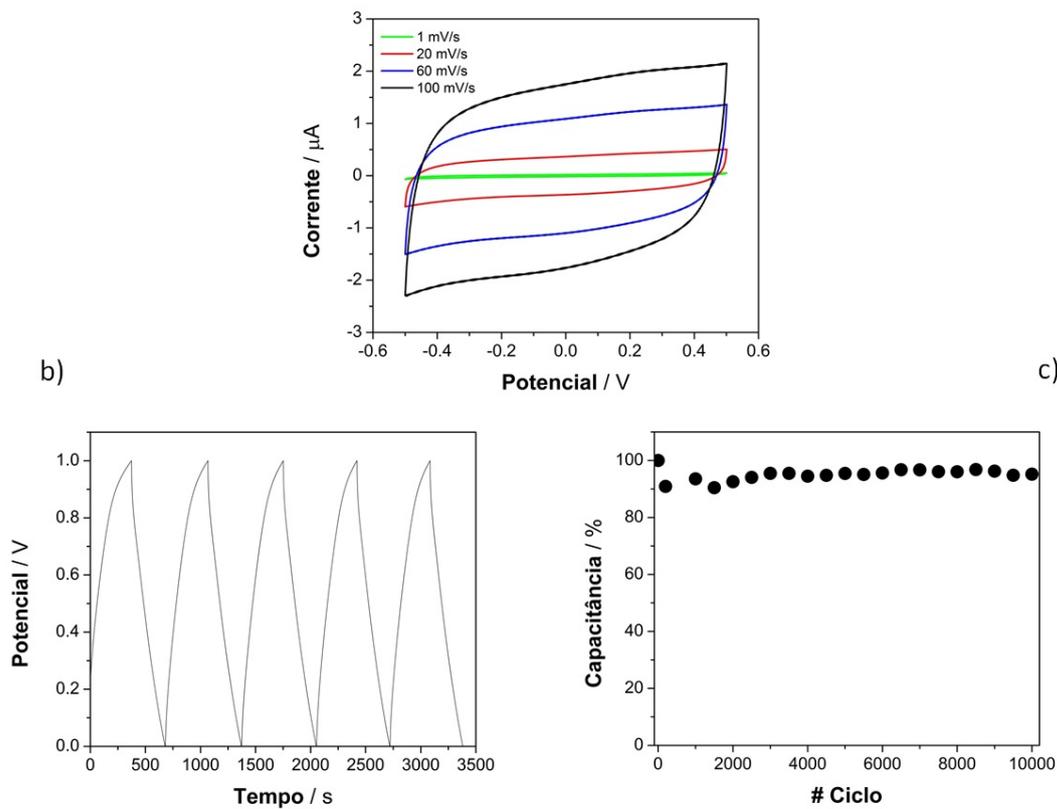


Figura 3.11: Caracterização do supercapacitor preparado com eletrodos de CB produzidos a partir do gotejamento de 0,10 mL de dispersão $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ em acetona: a) voltamogramas nas velocidades de varredura 1, 20, 60 e 100 mV s^{-1} ; b) ciclagem galvanostática de carga/descarga com densidade de corrente de 46 mA g^{-1} em janela de 1 V; c) estabilidade eletroquímica após dez mil ciclos, a 28 mA g^{-1} em janela de 0,5 V.

esses dispositivos, a capacitância de descarga medida com a mesma densidade de corrente (46 mA g^{-1}) foi de 53 F g^{-1} por eletrodo (5 mF cm^{-2} , pela área de um eletrodo).

Os valores de capacitância medidos foram bastante próximos para dispositivos dos dois tipos. Em ambos os casos a densidade de energia foi de $1,82 \text{ Wh kg}^{-1}$ e as densidades de potência foram de $4,3 \text{ kW kg}^{-1}$ (planar) e $4,5 \text{ kW kg}^{-1}$ (dispositivo massivo).

A capacitância do dispositivo contendo maior massa de CB é menor do que valores reportados na literatura para eletrodos de *carbon black*. Tsay e colabo-

radores [15] apresentaram valores superiores a 80 F g^{-1} , utilizando uma solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 como eletrólito; e Toupin e colaboradores [17] reportaram valores de pelo menos 126 F g^{-1} , utilizando soluções aquosas 7 mol L^{-1} de KOH e H_2SO_4 como eletrólitos. Esse desempenho inferior pode ser originado de uma dificuldade do eletrólito em acessar os poros mais internos do CB. De fato, Kaempgen e colaboradores [50] observaram uma diminuição na capacitância para dispositivos empregando o mesmo eletrólito de PVA usado no presente trabalho e eletrodos de nanotubos de carbono com espessuras superiores a 600 nm . Os eletrodos massivos empregados neste trabalho possuem espessura micrométrica, de modo que a mobilidade iônica pode ser um problema real.

No entanto, esse tipo de problema não deveria ocorrer com os dispositivos planares, já que a morfologia do filme permite a ocorrência de um contato ideal entre o eletrólito e o material ativo do eletrodo. Assim, valores mais elevados de capacitância específica e, principalmente, de densidade de potência eram esperados. Por outro lado, medidas de espectroscopia de impedância revelaram que a resistência equivalente em série do dispositivo era de $23 \text{ k}\Omega$, um valor bastante elevado, o que deve reduzir o desempenho capacitivo. A morfologia porosa visível na Figura 3.7a leva a uma minimização no contato lateral entre as partículas primárias do CB, o que aumenta a resistência elétrica. Entretanto, a obtenção de valores razoáveis de capacitância mesmo com uma resistência equivalente em série tão elevada exemplifica a importância da formação de uma boa interface entre os eletrodos e o eletrólito para o desempenho do dispositivo.

3.7 Aplicação da Técnica a Outros Materiais de Carbono

Alguns testes preliminares de aplicação da técnica apresentada neste trabalho para outros materiais de carbono foram realizados. Especificamente, foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT), nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT) e grafeno produzido por esfoliação química (RGO). Em todos os experimentos citados, a dispersão foi introduzida por gotejamento sobre a subfase, que era perturbada por agitação a 400 RPM .

Nos testes foi utilizado o nanotubo de paredes múltiplas MWNT 100 (CNT CO., LTD), sem tratamento prévio. De acordo com dados do fabricante, esses nanotubos apresentam comprimentos entre 1 e $25 \mu\text{m}$ e diâmetros situados entre

10 e 40 nm. Os nanotubos de parede simples foram adquiridos da empresa Cheap Tubes Inc. e possuem comprimento de 5-30 μm e diâmetro externo entre 1 e 2 nm. Para facilitar a dispersão, os SWNT foram oxidados em uma mistura de ácidos sulfúrico e nítrico, de acordo com método descrito na literatura [63]. O grafeno (RGO) foi produzido pela esfoliação oxidativa de grafite, seguida de redução por hidrazina, segundo proposto por Marcano e colaboradores [64].

3.7.1 Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

Dispersões de MWNT foram preparadas em diferentes concentrações utilizando acetona e 1-metil-2-pirrolidona como solvente. Filmes preparados empregando 0,20 mL de dispersões com concentração $0,06 \text{ mg mL}^{-1}$ em ambos os solventes são mostrados na Figura 3.12. O filme preparado a partir de dispersões em acetona é contínuo, ao passo que com o uso de NMP, formam-se estruturas isoladas, que não se fundem em um filme coeso. A formação de agregados separados sobre a interface é similar ao regime de crescimento por formação de *clusters*, mencionado na literatura, por exemplo, para partículas de sílica funcionalizadas [40] e para nanopartículas de ouro funcionalizadas [35], em ambos os casos na interface tolueno-ar. Nesses trabalhos o filme se forma a partir de vários núcleos, que eventualmente se fundem e dão origem a uma estrutura contínua.

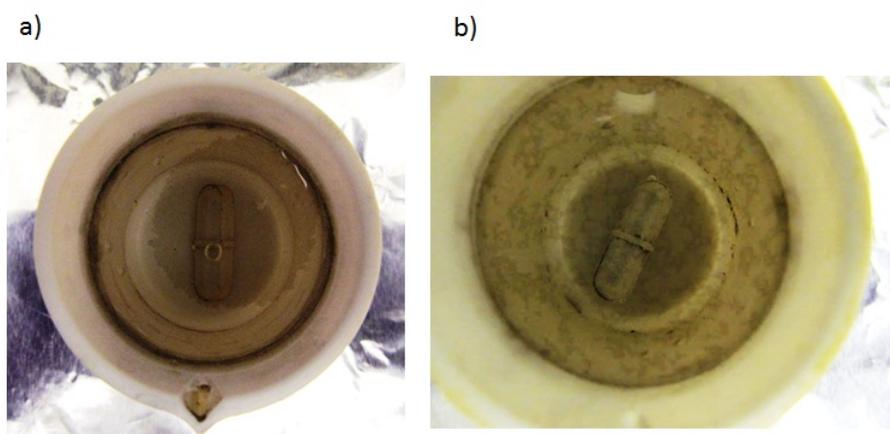


Figura 3.12: Filmes de nanotubo de carbono de paredes múltiplas preparados usando 0,20 mL de dispersões com concentração $0,06 \text{ mg mL}^{-1}$, usando como solvente: a) acetona; b) 1-metil-2-pirrolidona.

É bastante interessante notar que, ao contrário do observado para *carbon black*, há a retenção de agregados de MWNT na interface mesmo quando 1-metil-2-

pirrolidona é utilizado como solvente. Essa constatação suporta o uso do parâmetro Δ_{CB} como critério de agregação, uma vez que ele depende não apenas da água e do solvente, mas também do material utilizado. Assim, o desequilíbrio energético para cada solvente é diferente no caso do MWNT, possibilitando que a retenção na interface ainda ocorra em alguma extensão. Por outro lado, é importante ressaltar que, quando dispersões em NMP com concentração de $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ são utilizadas, todo o MWNT precipita ao entrar em contato com a subfase e não se observa retenção de agregados na interface. Assim, vê-se que os argumentos relacionados ao desequilíbrio energético, como proposto na Seção 3.5, são aplicáveis em caráter comparativo para dispersões de mesma concentração, uma vez que o modelo de Hansen não inclui uma descrição explícita da concentração.

Essa limitação de valores de concentração para que agregados se mantenham na interface água-ar também foi observada para dispersões em acetona. Nesse caso, entretanto, verificou-se a existência de um limite inferior. Para concentrações baixas, da ordem de $5 \mu\text{g mL}^{-1}$, todo o material de carbono se mistura à subfase. Isso pode ser correlacionado com a discussão na Seção 3.2 que mostra que o fator de transporte $f(K)$ aumenta com a diminuição na concentração da dispersão. Assim, há provavelmente um limiar de concentração no qual a retenção na interface ocorre em extensão apreciável, no qual é possível observar os agregados a olho nu. Com o uso de dispersões com concentração $0,03 \text{ mg mL}^{-1}$ a retenção ocorre em grande extensão, mas há a formação de estruturas porosas, similares às da Figura 3.12b. Aparentemente estruturas desse tipo formam-se quando a quantidade de nanopartículas retidas na superfície após a adição de cada gota é pequena. Para concentrações superiores, no entanto, o filme cresce coeso, como mestrado na Figura 3.12a¹.

Exceto no caso de concentrações muito baixas, como o mencionado acima, a agregação dos nanotubos ocorre de maneira mais extensiva que para o CB. Para

¹A não observação de partículas sobre a superfície da subfase com o uso da dispersão de concentração $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ parece violar o formalismo apresentado na Seção 1.1. Entretanto, é bastante possível que essa violação seja apenas aparente.

Além de haver um aumento no fator de transporte com uma redução na concentração da dispersão, filmes produzidos a partir de dispersões mais diluídas apresentam morfologia pouco compacta, como mostra a Figura 3.12b. De acordo com essa dependência da morfologia com a concentração é bastante provável que filmes ainda menos empacotados sejam obtidos com a diluição progressiva das dispersões. No limite, os nanotubos se distribuiriam isoladamente sobre a interface água-ar, em um arranjo invisível a olho nu. Assim, com o uso da dispersão $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ pode haver a formação de agregados muito pequenos e espaçados, aparentemente resultando no transporte integral do material de carbono para a subfase.

dispersões de ambos os solventes, agregados grandes formam-se imediatamente após a colisão com a água e se deslocam no seio da subfase por efeito do vórtice, mesmo no caso em que há a formação de filmes contínuos. Desse modo, ao menos para dispersões acima do limiar de concentração, o mecanismo de transporte para a subfase ocorre de maneira diferente da observada para o *carbon black*, com a precipitação direta ocorrendo em detrimento da mistura com a fase aquosa.

Imagens de Microscopia de Força Atômica de filmes de MWNT, preparados com o gotejamento de 0,20 mL de dispersão em acetona com concentração $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$, são mostradas na Figura 3.13. É bastante claro pela Figura 3.13a que os nanotubos apresentam-se emaranhados e com muitas curvaturas. Além disso, os MWNT não apresentam orientação preferencial, mesmo em escalas maiores, como visto na Figura 3.13b. Os filmes de nanotubo assim preparados apresentaram espessura média de 100 nm.

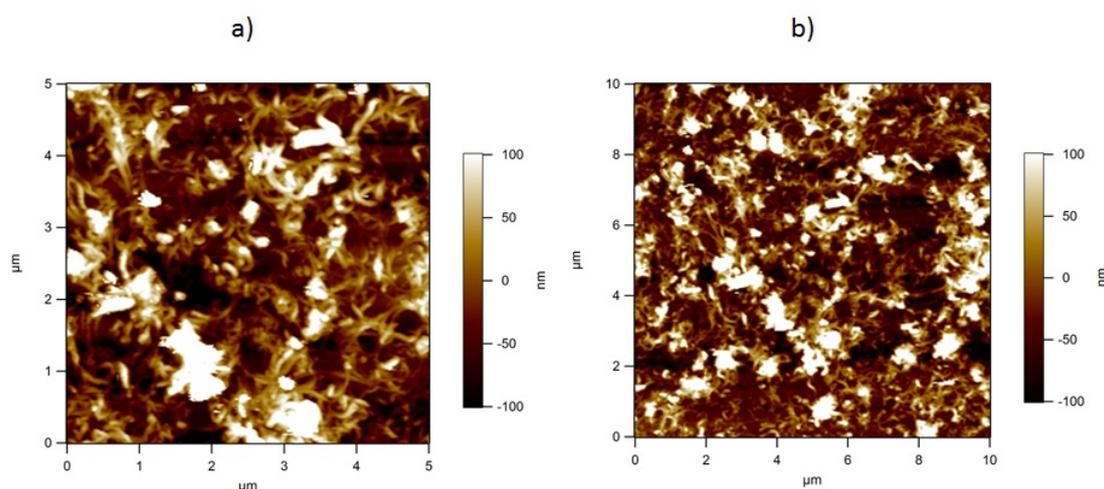


Figura 3.13: Imagens de Microscopia de Força Atômica de filmes de nanotubo de carbono de paredes múltiplas, preparados usando 0,20 mL de dispersões com concentração $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$ em acetona. Em (a) a área de varredura é de $5 \times 5 \mu\text{m}$ e em (b), de $10 \times 10 \mu\text{m}$.

3.7.2 Nanotubos de Carbono de Parede Simples e Grafeno

Os experimentos com RGO foram realizados com o uso de uma dispersão em 2-propanol com concentração $0,30 \text{ mg mL}^{-1}$. Observou-se, assim como em certos casos para o MWNT, um regime de crescimento em *clusters*. Ao contrário do caso mostrado na Figura 3.12b, no entanto, as ilhas de grafeno retidas na interface

água-ar eram maiores e não formavam uma estrutura visivelmente porosa. A descontinuidade do filme foi atestada, no entanto, a partir de medidas elétricas.

Com a adição de volumes elevados de dispersão ($\approx 3,0$ mL), observou-se que havia RGO suficiente sobre a interface água-ar para ocupar toda a superfície da subfase, de modo a formar um filme contínuo. Entretanto, assim como dito na Seção 3.4.1, a coleta de filmes nessa condição sobre substrato é dificultada pela ocorrência de rachaduras.

Para os experimentos com SWNT, utilizou-se dispersões $0,23$ mg mL⁻¹ em acetona. Observou-se a retenção de alguns poucos agregados espaçados sobre a interface água-ar, como mostrados na Figura 3.14a, sem a formação de uma estrutura contínua. A presença do vórtice não favoreceu a condensação desses agregados, que apresentavam movimentos circulares sobre a superfície sem que houvesse grandes alterações na distância entre eles.

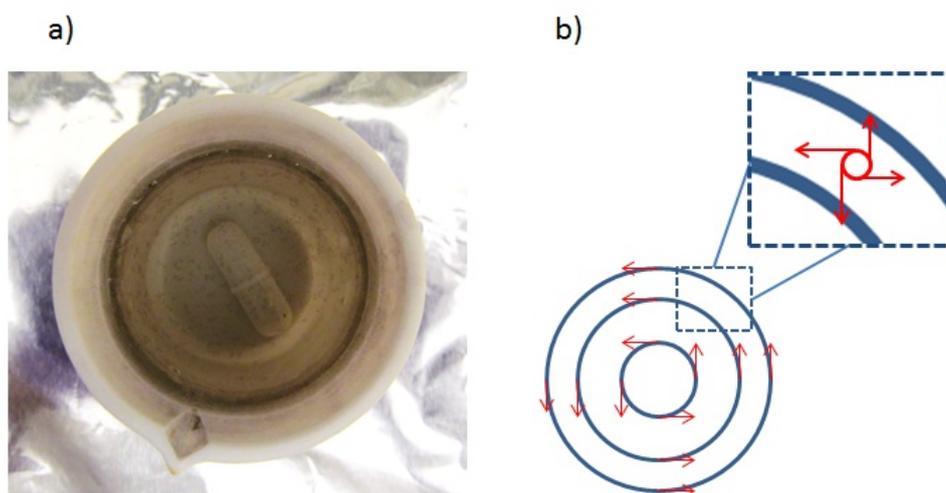


Figura 3.14: a) Agregados de nanotubo de parede simples retidos sobre a interface após o gotejamento de $0,60$ mL de dispersão $0,23$ mg mL⁻¹ em acetona; b) Ilustração de um fluido rotacional, exibindo movimento de rotação de uma fração da superfície, em adição ao movimento circular global. O espaçamento das linhas de fluxo na figura não reflete o perfil real de velocidades tangenciais.

3.7.3 Razões para a descontinuidade de filmes

O regime de crescimento radial descrito neste trabalho é consequência da agregação imediata de uma grande quantidade de partículas. Isso se torna evidente

pela formação de filmes excessivamente porosos com dispersões de MWNT com baixa concentração, como mostrado na Figura 3.12b. Assim, teoricamente filmes de qualquer material de carbono podem ser produzidos dessa maneira, desde que haja uma otimização nas condições experimentais.

A precipitação imediata de agregados de MWNT após o gotejamento, como citado na Seção 3.7.1, mostra que os nanotubos estão possivelmente sujeitos a desequilíbrios energéticos maiores que no caso do *carbon black*. Além disso, a observação de retenção de partículas na interface para dispersões diluídas de MWNT em NMP mostra claramente a dependência do grau de agregação com a concentração. Possivelmente, a produção de filmes contínuos para todos os materiais pode ser obtida com ajuste da concentração da dispersão empregada.

De acordo com Halász e colaboradores [65], o vórtice gerado pela agitação de uma barra magnética pode ser descrito pelo modelo de Burgers. Esse tipo de vórtice apresenta uma componente radial para a velocidade, que aumenta em módulo com a aproximação ao eixo de rotação. Com isso, era esperado que o vórtice tendesse a direcionar os agregados retidos para a região central da superfície, em desacordo como observado para os experimentos com RGO e SWNT.

A distribuição de velocidades tangenciais em um vórtice de Burgers é tal que o fluxo é classificado como *rotacional*. Isso implica que toda área da superfície que contenha mais de uma linha de fluxo apresenta um movimento de rotação em torno do próprio eixo, como mostrado na Figura 3.14b. No caso de um vórtice de Burgers, o sentido de rotação é o mesmo do movimento circular da superfície como um todo. Grzybowski e colaboradores [59] mostraram que a rotação independente de partículas sobre a interface gera regiões de alta pressão entre elas, dando origem a uma repulsão hidrodinâmica, que dificulta uma aproximação lateral. Além disso, observou-se que o vórtice gerado nas condições experimentais do presente trabalho é bastante turbulento, o que certamente reduz o direcionamento das partículas para o centro da superfície.

Após a formação dos filmes descontínuos de SWNT e RGO descritos anteriormente, observou-se que, na ausência de vórtice, a condensação dos agregados individuais não ocorria mesmo após sete dias. Dessa maneira, o efeito causado pelo vórtice é apenas um dos que contribuem para a não-formação de filmes contínuos.

As forças atrativas que contribuiriam para a aproximação lateral dos agregados originam-se de interações apolares, gravitacionais e capilares. As interações do

tipo dipolo induzido - dipolo induzido decaem com a sexta potência da distância [66] entre os agregados e, portanto, agem apenas entre partículas muito próximas. Já os efeitos capilares e gravitacionais dependem da magnitude da curvatura da superfície pela presença dos agregados [39] e, pela faixa de espessura dos agregados obtidos, não contribuem extensivamente para a aproximação lateral. Assim, a fabricação de filmes contínuos de materiais de carbono por esta técnica possivelmente ocorre apenas quando estruturas coesas já são obtidas logo após o gotejamento.

Conclusões

No presente trabalho foi apresentada uma técnica de formação de filmes finos de *carbon black*, que possibilita a formação rápida de filmes condutores elétricos com alta transparência. A técnica consiste no gotejamento de uma dispersão estável de CB, em um solvente orgânico adequado, sobre um volume de água perturbado por um vórtice, gerado por agitação magnética. A agitação, apesar de não ser essencial para a formação de um filme na interface água-ar, possibilitou a obtenção de estruturas mais homogêneas.

Com base em trabalhos anteriores na literatura, pode-se afirmar que a formação de estruturas rugosas e mais espessas que uma monocamada se deve à presença de interações atrativas bastante intensas entre as partículas primárias de CB. De fato, os filmes apresentaram espessuras entre 108 nm e 343 nm, dependendo do solvente e da concentração da dispersão empregados. Além disso, fatores como concentração da dispersão e volume gotejado influenciam a morfologia do filme obtido, como mostrado pelas imagens de Microscopia Óptica e de AFM.

Observou-se que o filme se forma imediatamente após a colisão da gota de dispersão com a água, o que foi interpretado como sendo fruto de um desequilíbrio energético no estado de solvatação das partículas de *carbon black*. O uso do modelo de solubilidade de Hansen foi proposto para quantificar o desequilíbrio, caracterizado pelo parâmetro Δ_{CB} , e a progressão observada está em acordo com as observações experimentais, explicando a não-formação de filme com o uso de NMP e DMF nas dispersões.

Observou-se que o filme crescia lateralmente em um regime linear com relação ao volume de dispersão gotejado. Além disso, para um mesmo volume, filmes maiores foram obtidos com o uso de dispersões mais concentradas, como efeito de

uma menor distância média entre as partículas na dispersão. A taxa de crescimento do filme apresentou, ainda, dependência com o solvente empregado na dispersão. Foi proposto que a razão dessa dependência é uma variação no volume total da gota para os diferentes solventes, resultando em diferentes quantidades absolutas de partículas de CB atingindo a interface em cada colisão. Essa suposição foi suportada pela constatação de haver uma mesma dependência da área lateral de filmes preparados a partir de uma mesma dispersão usando agulhas de calibres diferentes. A reprodutibilidade no preparo dos filmes foi avaliada a partir da área lateral, que foi reproduzida para cinco amostras-controle com erro de 10%.

Nem todo o material de carbono fica retido na interface, contribuindo para a formação do filme. Parte do CB se mistura à subfase, formando uma suspensão homogênea e razoavelmente estável por efeito da agitação. Verificou-se que a quantidade de *carbon black* que se mistura à subfase aumenta linearmente com o volume de dispersão gotejado sobre a água. Além disso, neste trabalho foi introduzido, acreditamos que pela primeira vez, o parâmetro $f(K)$ para modelar a fração de material que se transporta à subfase a cada gotejamento. Foi observado que, nas condições de estudo, o fator de transporte decresce linearmente com um aumento na concentração da dispersão. Assim, para dispersões mais concentradas, há uma tendência maior à retenção de partículas na interface água-ar.

Os filmes de CB preparados foram testados como eletrodos de supercapacitores construídos na geometria planar. Foi obtida uma capacitância de 57 F g^{-1} por eletrodo, densidade de energia de $1,82 \text{ Wh kg}^{-1}$ e densidade de potência de $4,3 \text{ kW kg}^{-1}$. Os dispositivos apresentaram bom desempenho e demonstraram alta estabilidade em até dez mil ciclos de carga/descarga. Verificou-se que o desempenho do supercapacitor foi similar ao de um dispositivo empregando eletrodos mais espessos e contendo maior massa de material ativo, em situação onde provavelmente o contato entre eletrodo e eletrólito seria menos efetivo. Isso pode indicar que a porosidade dos filmes finos pode ter como consequência uma elevação na resistência elétrica.

Foi possível obter filmes contínuos de nanotubo de carbono de paredes múltiplas com a utilização da técnica apresentada no presente trabalho. Entretanto, a obtenção de filmes de nanotubo de parede simples e de grafeno ainda depende da otimização das condições experimentais.

Perspectivas

A preparação de filmes híbridos é uma alternativa interessante para aprimorar algumas propriedades finais. Como exemplo, a combinação da elevada área superficial do *carbon black* com a condutividade elétrica de nanotubos de carbono pode resultar em bons eletrodos para supercapacitores. Nesses casos, os filmes poderiam ser preparados a partir de dispersões contendo mais de um material de carbono.

Como dito na Seção 1.2, a presença de grupos funcionais ligados à partícula oferece um empecilho à rápida agregação, possivelmente fornecendo filmes mais ordenados. Nosso grupo de pesquisa tem produzido e estudado materiais de carbono contendo grupos funcionais de cadeia longa, que podem levar à produção de filmes menos porosos e mais homogêneos em espessura, adequados a outras aplicações.

Os filmes são produzidos sobre a interface água-ar e podem ser facilmente transferido para outras interfaces. Assim, estudos sobre possíveis atividades interfaciais, como transporte molecular, estão em andamento. Além disso, estudos sobre as propriedades ópticas dos filmes e sua dependência com a morfologia também estão sendo realizados.

BIBLIOGRAFIA

- [1] HECHT, D. S.; HU, L.; IRVIN, G. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. **Advanced Materials**, v. 23, p. 1482-1513, 2011.
- [2] YOO, J. J.; BALAKRISHNAN, K.; HUANG, J.; MEUNIER, V.; SUMPTER, B. G.; SRIVASTAVA, A.; CONWAY, M.; REDDY, A. L. M.; YU, J.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors. **Nano Letters**, v. 11, p. 1423-1427, 2011.
- [3] PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 11-27, 2006.
- [4] HUANG, J.-C. Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, p. 299-313, 2002.
- [5] BOURRAT, X. Electrically Conductive Grades of Carbon Black: Structure and Properties. **Carbon**, v. 31, p. 287-302, 1993.
- [6] OU, R.; GUPTA, S.; PARKER, C. A.; GERHARDT, R. A. Fabrication and Electrical Conductivity of Poly(methyl methacrylate) (PMMA)/Carbon Black (CB) Composites: Comparison between an Ordered Carbon Black Nanowire-Like Segregated Structure and a Randomly Dispersed Carbon Black Nanostructure. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 22365-22373, 2006.
- [7] LAVALL, R. L. **Estrutura e propriedades de materiais eletrólitos e compósitos poliméricos e sua aplicação em capacitores eletroquímicos de dupla camada**, Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

- [8] PARK, S.-J.; KIM, H.-C.; KIM, H.-Y. Roles of Work of Adhesion Between Carbon Blacks and Thermoplastic Polymers on Electrical Properties of Composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 255, p. 145-149, 2002.
- [9] BALBERG, I. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites. **Carbon**, v. 40, p. 139-143, 2002.
- [10] LIANG, J.; YANG, Q. Aggregate structure and percolation behavior in polymer/carbon black conductive composites. **Journal of Applied Physics**, v. 102, DOI: 10.1063/1.2795674, 2007.
- [11] DOMINKO, R.; GABERSCEK, M.; DROFENIK, J.; BELE, M.; PEJOVNIK, S.; JAMNIK, J. The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 119, p. 770-773, 2003.
- [12] FRANSSON, L.; ERIKSSON, T.; EDSTROM, K.; GUSTAFSSON, T.; THOMAS J. O. Influence of carbon black and binder on Li-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 101, p. 1-9, 2001.
- [13] LAVALL, R. L.; BORGES, R. S.; CALADO, H. D. R.; WELTER, C.; TRIGUEIRO, J. P. C.; RIEUMONT, J.; NEVES, B. R. A.; SILVA, G. G. Solid state double layer capacitor based on a polyether polymer electrolyte blend and nanostructured carbon black electrode composites. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 652-659, 2008.
- [14] KOSSYREV, P. Carbon black supercapacitors employing thin electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 201, p. 347-352, 2012.
- [15] TSAY, K.-C.; ZHANG, L.; ZHANG, J. Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor. *Electrochimica Acta*, v. 60, p. 428-436, 2012.
- [16] WU, N. L.; WANG, S. Y. Conductivity percolation in carbon-carbon supercapacitor electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 110, p. 233-236, 2002.
- [17] TOUPIN, M.; BÉLANGER, D.; HILL, I. R.; QUINN, D. Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 140, p. 203-210, 2005.

- [18] DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, v. 277, p. 1232-1237, 1997.
- [19] WALTON, M. D.; KIM, Y. S.; JASON JAN, C.; MCCONNEL, E. P.; EVERETT, W. N.; GRUNLAN, J. C. Deposition and patterning of conductive carbon black thin films. **Synthetic Metals**, v. 157, p. 632-639, 2007.
- [20] JASON JAN, C.; WALTON, M. D.; MCCONNEL, E. P.; JANG, W.-S.; KIM, Y. S.; GRUNLAN, J. C. Carbon black thin films with tunable resistance and optical transparency. **Carbon**, v. 44, p. 1974-1981, 2006.
- [21] ADAM, N. K. **The Physics and Chemistry of Surfaces**, terceira edição. Londres: 1941.436 p.
- [22] COLEMAN, J. N.; KHAN, U.; BLAU, W. J.; GUN'KO, Y. K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotubepolymer composites. **Carbon**, v. 44, p. 1624-1652, 2006.
- [23] BINKS, B. P.; HOROZOV, T. S. Colloidal Particles at Liquid Interfaces: An Introduction. In: **Colloidal particle at liquid interfaces**, New York, 2006. p 1-74.
- [24] BISWAS, S.; DRZAL, L. T. A Novel Approach to Create a Highly Ordered Monolayer Film of Graphene Nanosheets at the Liquid-Liquid Interface. **Nano Letters**, v. 9, p. 167-172, 2009.
- [25] CAVA, C. E.; SALVATIERRA, R. V.; ALVES, D. C. B.; FERLAUTO, A. S.; ZARBIN, A. J. G.; ROMAN, L. S. Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection. **Carbon**, v. 50, p. 1953-1958, 2012.
- [26] ZHU, Y.; CAI, W.; PINER, R. D.; VELAMAKANNI, A.; RUOFF, R. S. Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. **Applied Physics Letters**, v. 95, DOI: 10.1063/1.3212862, 2009.
- [27] BLODGETT, K. B.; LANGMUIR, I. Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties. **Physical Review**, v. 51, p. 964-982, 1937.
- [28] PETTY, M. C. **Langmuir-Blodgett films - An Introduction**. Londres: 2004. 234 p.

- [29] COTE, L. J.; KIM, F.; HUANG, J. Langmuir-Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, p. 1043-1049, 2009.
- [30] LI, X.; ZHANG, L.; WANG, X.; SHIMOYAMA, I; SUN, X.; SEO, W.-S.; DAI, H. Langmuir-Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials. **Journal of American Chemical Society**, v. 129, p. 4890-4891, 2007.
- [31] LI, X.; ZHANG, G.; BAI, X.; SUN, X.; WANG, X.; WANG, E.; DAI, H. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films. **Nature Nanotechnology**, v. 3, p. 538-542, 2008.
- [32] NAGAYAMA, K. Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 109, p. 363-374, 1996.
- [33] KONDO, M.; SHINOZAKI, K.; BERGSTROM, L.; MIZUTANI, N. Preparation of Colloidal Monolayers of Alkoxylated Silica Particles at the Air-Liquid Interface. **Langmuir**, v. 11, p. 394-397, 1995.
- [34] HANSEN, P. H. F.; RODNER, S.; BERGSTROM, L. Structural Characterization of Dense Colloidal Films Using a Modified Pair Distribution Function and Delaunay Triangulation. **Langmuir**, v. 17, p. 4867-4875, 2001.
- [35] BIGIONI, T. P.; LIN, X.-M.; NGUYEN, T. T.; CORWIN, E. I.; WITTEN, T. A.; JAEGER, H. M. Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers. **Nature Materials**, v. 5, p. 265-270, 2006.
- [36] KUTUZOV, S.; HE, J.; TANGIRALA, R.; EMRICK, T.; RUSSELL, T. P.; BOKER, A. On the kinetics of nanoparticle self-assembly at liquid/liquid interfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 6351-6358, 2007.
- [37] BERGSTROM, L. Structure and Formation of Particle Monolayers at Liquid Interfaces. In: **Colloidal particle at liquid interfaces**, New York, 2006. p 77-107.
- [38] HURD, A. J.; SCHAEFER, D. W. Diffusion-Limited Aggregation in Two Dimensions. **Physical Review Letters**, v. 54, p. 1043-1046, 1985.

- [39] GRZYBOWSKI, B. A.; BOWDEN, N.; ARIAS, F.; YANG, H.; WHITESIDES, G. M. Modeling of Menisci and Capillary Forces from the Millimeter to the Micrometer Size Range. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 404-412, 2001.
- [40] HANSEN, P. H. F.; BERGSTROM, L. Perikinetic Aggregation of Alkoxylated Silica Particles in Two Dimensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, p. 77-87, 1999.
- [41] GRULKE, E. A. Solubility parameter values. In: **Polymer Handbook**, quarta edição, New York, 1998. p VII/675-VII/714.
- [42] BERGIN, S. D.; SUN, Z.; RICKARD, D.; STREICH, P. V.; HAMILTON, J. P.; COLEMAN, J. N. Multicomponent Solubility Parameters for Single-Walled Carbon Nanotube Solvent Mixtures. **ACS Nano**, v. 3, p. 2340-2350, 2009.
- [43] HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook**, segunda edição edition. Boca Raton: 2007. 519 p.
- [44] DETRICHE, S.; NAGY, J. B.; MEKHALIF, Z.; DELHALLE, J. Surface State of Carbon Nanotubes and Hansen Solubility Parameters. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, p. 6015-6025, 2009.
- [45] DETRICHE, S.; ZORZINI, G.; COLOMER, J.-F.; FONSECA, A.; NAGY, J. B. Application of the Hansen Solubility Parameters Theory to Carbon Nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 6082-6092, 2008.
- [46] HAM, H. T.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 216-223, 2005.
- [47] FAKHRI, N.; TSYBOULSKI, D. A.; COGNET, L.; WEISMAN, R. B.; PASQUALI, M. Diameter-dependent bending dynamics of single-walled carbon nanotubes in liquids. **Proceedings of the National Academy of Science**, v. 106, p. 14219-14223, 2009.

- [48] DAVIES, A.; YU, A. Materials Advancements in Supercapacitors: From Activated Carbon to Carbon Nanotube and Graphene. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, p. 1342-1357, 2011.
- [49] FRANCKOWIAK, E. Carbon Materials for Supercapacitor Application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 1774-1785, 2007.
- [50] KAEMPGEN, M.; CHAN, C. K.; MA, J.; CUI, Y.; GRUNER, G. Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 9, p. 1872-1876, 2009.
- [51] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, sexta edição. Rio de Janeiro: 2000. 460 p.
- [52] FOSTER, J. K. Effects of carbon black properties on conductive coatings. **International Exhibition of Paint Industry Suppliers**, 2, São Paulo: 1991. 6 p.
- [53] SUNG, J.-H.; KIM, S.-J.; JEONG, S.-H.; KIM, E.-H.; LEE, K.-H. Flexible micro-supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 162, p. 1467-1470, 2006.
- [54] HARKINS, W. D.; BROWN, F. E. The Determination of Surface Tension (Free Surface Energy), and the Weight of Falling Drops: the Surface Tension of Water and Benzene by the Capillary Height Method. **Journal of American Chemical Society**, v. 41, p. 499-524, 1919.
- [55] ARNAUDOV, L. N.; CAYRE, O. J.; STUART, M. A. C.; STOYANOV, S. D.; PAUNOV, V. N. Measuring the three-phase contact angle of nanoparticles at fluid interfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 328-331, 2010.
- [56] YIN, T. P. The Kinetics of Spreading. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 73, p. 2413-2417, 1969.
- [57] GRZYBOWSKI, B. A.; JIANG, X.; STONE, H.; WHITESIDES, G. M. Dynamic, self-assembled aggregates of magnetized, millimeter-sized objects rotating at the liquid-air interface: Macroscopic, two-dimensional classical arti-

- ficial atoms and molecules. **Physical Review E**, v. 64, DOI: 10.1103/PhysRevE.64.011603, 2001.
- [58] GRZYBOWSKI, B. A.; WHITESIDES, G. M. Dynamic Aggregation of Chiral Spinners. **Science**, v. 296, p. 718-721, 2002.
- [59] GRZYBOWSKI, B. A.; WHITESIDES, G. M. Three-Dimensional Dynamic Self-Assembly of Spinning Magnetic Disks: Vortex Crystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 1188-1194, 2002.
- [60] JAGER, C.; HENNING, Th.; SCHLOGL, R.; SPILLECKE, O. Spectral properties of carbon black. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 258, p. 161-179, 1999.
- [61] KATAURA, H.; KUMAZAWA, Y.; MANIWA, Y.; UMEZU, I.; SUZUKI, S.; OHTSUKA, Y.; ACHIBA, Y. Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 103, p. 2555-2558, 1999.
- [62] ABBOTT, S.; HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters in Practice**, livro digital, 2008. 111 p.
- [63] VUKOVIC, G.; MARINKOVIC, A.; OBRADOVIC, M.; RADMILOVIC, V.; COLIC, M.; ALEKSIC, R.; USKOKOVIC, P. S. Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 8067-8075, 2009.
- [64] MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 4806-4814, 2010.
- [65] HALÁSZ, G.; GYURE, B.; JÁNOSI, I. M.; GÁBOR SZABÓ, K.; TÉL, T. Vortex flow generated by a magnetic stirrer. **American Journal of Physics**, v. 75, p. 1092-1098, 2007.
- [66] LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**, quinta edição. New York: 2002. 986 p.